

Nelson Aníbal Pinzón Casallas

**MODELAGEM MATEMÁTICA DO PROCESSO DE
POLIMERIZAÇÃO EM SUSPENSÃO EM REGIMES DE
BATELADA E CONTÍNUO**

Tese submetida ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina para a obtenção do Grau de Doutor em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Ricardo A. F. Machado

Coorientador: Dr. Valério Francesco de Felice

Florianópolis
2017

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor através do
Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Pinzón Casallas, Nelson Aníbal

Modelagem matemática do processo de polimerização
em suspensão em regimes de batelada e contínuo /
Nelson Aníbal Pinzón Casallas ; orientador, Ricardo
Antônio Francisco Machado, coorientador, Valério
Francesco de Felice, 2017.

139 p.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa
Catarina, Centro Tecnológico, Programa de Pós
Graduação em Engenharia Química, Florianópolis, 2017.

Inclui referências.

1. Engenharia Química. 2. Modelo de balanço
populacional. 3. Polimerização em suspensão. 4.
Dispersão turbulenta de partículas. I. Machado,
Ricardo Antônio Francisco . II. de Felice, Valério
Francesco . III. Universidade Federal de Santa
Catarina. Programa de Pós-Graduação em Engenharia
Química. IV. Título.

Nelson Aníbal Pinzón Casallas

**MODELAGEM MATEMÁTICA DO PROCESSO DE
POLIMERIZAÇÃO EM SUSPENSÃO EM REGIMES DE
BATELADA E CONTÍNUO**

Esta Tese foi julgada adequada para obtenção do Título de “Doutor em Engenharia Química” e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina.

Florianópolis, 6 de dezembro de 2017.

Prof.^a Cintia Soares, Dr.^a
Coordenador do Curso

Banca Examinadora:

Prof. Ricardo A. F. Machado, Dr.
Orientador
Universidade UFSC

Valério Francesco de Felice, Dr.
Coorientador
Universidade UFSC

Prof.^a Cintia Marangoni, Dr.^a
Universidade UFSC

Prof.^a Rita S. Curto Valle, Dr.^a
Universidade UFES

Prof. Luiz Fernando Belchior, Dr.
Universidade UFSC

Prof. Odinei Hess Gonçalves, Dr.
Universidade UTFPR

Á minha família pela ajuda e pela paciência durante todo o tempo de ausência.

AGRADECIMENTOS

A realização desta tese de doutorado contou com o importante apoio do Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) sem o qual não se teria tornado uma realidade.

Ao Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos (EQA) da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC) e especialmente ao Laboratório de Controle de Processos (LCP) por ter brindado o espaço e as condições para fazer possível meu trabalho.

Ao professor Dr. Ricardo A. F. Machado pelos esclarecimentos, sua orientação, e incomensurável paciência.

Ao meu filho Juan Esteban e minha esposa María Teresa, pois eles merecem todo meu esforço.

Aos colegas do Laboratório de Controle de Processos (LCP), pelos auxílios prestados, de uma forma ou de outra, no desenvolvimento deste trabalho.

À Universidade Nacional da Colômbia, por ter brindado a oportunidade de realizar o doutorado.

A meus irmãos e meu pai pelo apoio na distância.

*No es verdad que la gente pare de perseguir sus
sueños porque sean mayores; se hacen mayores
porque dejan de perseguir sus sueños.*

Gabriel García Márquez

RESUMO

A técnica de polimerização em suspensão está restringida aos processos descontínuos, porque as condições fundamentais para a produção industrial em processos contínuos ainda não podem ser obtidas. Na literatura não se têm relatos de modelos matemáticos da polimerização em suspensão para sistemas contínuos. Neste trabalho foi desenvolvida a modelagem matemática para descrever a polimerização em suspensão em um reator tubular vertical agitado tanto em batelada como em contínuo. Foi considerada a existência simultânea dos processos de quebra e coalescência das gotas em polimerização, empregando um modelo de dispersão turbulenta homogênea de duas regiões e equações de Balanço Populacional (BP). A região de alta turbulência é próxima ao agitador e nesta acontece a quebra. A segunda região, situada longe do agitador tem baixa turbulência na qual ocorre o favorecimento da coalescência. Para descrever a reação da fase dispersa foi empregado um modelo cinético de iniciação térmica. O modelo permitiu realizar uma descrição detalhada do desenvolvimento da Distribuição do Tamanho das Partículas (DTP). O modelo foi validado com resultados experimentais para a operação em batelada. Mostrou ser adequado para representar: a cinética da polimerização, a evolução das propriedades do sistema reativo e DTP dos polímeros obtidos. Após validação, o modelo matemático foi utilizado para simular a operação contínua do reator tubular, radialmente uniforme e sem gradientes na direção do fluxo (axial), com a suposição de igual tempo de residência da fase dispersa durante a polimerização. A simulação do reator tubular vertical agitado em operação contínua, mostrou diferentes estágios relacionados com as propriedades da fase dispersa e sua transição de gotas monoméricas a partículas poliméricas. Embora a densidade da fase orgânica seja muito próxima à da fase aquosa ao longo da reação, os resultados mostraram que a operação contínua do reator tubular vertical agitado na polimerização em suspensão é possível.

Palavras-chave: Modelo de balanço populacional. Polimerização em suspensão. Dispersão turbulenta de partículas.

ABSTRACT

The suspension polymerization technique is restricted to discontinuous processes, because the fundamental conditions for industrial production in continuous processes can not yet be obtained. In the literature, there are no reports of mathematical models of suspension polymerization for continuous systems. In this work the mathematical modeling was developed to describe the suspension polymerization in a vertical tubular reactor agitated both in batch and continuous. It was considered the simultaneous existence of the breaking and coalescing processes in the polymerization drops, using a homogeneous turbulent dispersion model of two regions and Population Balance (PB) equations. The region of high turbulence is close to the agitator and in this happens the break. The second region, located far from the agitator, has low turbulence in which the coalescence favors. A thermal initiation kinetic model was used to describe the dispersed phase reaction. The model allowed a detailed description of the development of the Particle Size Distribution (PSD). The model has been validated with experimental results for the batch operation. It showed to be adequate to represent: the kinetics of the polymerization, the evolution of the properties of the reactive system and PSD of the polymers obtained. After validation, the mathematical model was used to simulate continuous operation of the tubular reactor, radially uniform and without gradients in the direction of flow (axial), with the assumption of equal residence time of the dispersed phase during the polymerization. The simulation of the agitated vertical tubular reactor in continuous operation showed different stages related to the properties of the dispersed phase and its transition from monomer droplets to polymer particles. Although the density of the organic phase is very close to that of the aqueous phase throughout the reaction, the results have shown that the continuous operation of the stirred tubular reactor in the suspension polymerization is possible.

Keywords: Population balance model. Suspension polymerization. Turbulent dispersion of particles.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Esquema da configuração padrão de tanques agitados.....	32
Figura 2 - Representação esquemática dos mecanismos de quebraimento das gotas. (a) Quebraimento elástico (b) Quebraimento erosivo.....	34
Figura 3 - Representação esquemática dos mecanismos de coalescência das gotas. (a) Coalescência impedida (b) Coalescência imediata	37
Figura 4 - Modelo de coalescência e quebra em tanques agitados.....	40
Figura 5 - Esquema da polimerização em suspensão	44
Figura 6 - Evolução do tamanho e natureza das partículas durante a polimerização em suspensão	53
Figura 7 - Classificação dos processos contínuos de polimerização em suspensão registrados em patentes	62
Figura 8 - Esquema do sistema reacional patenteado pela Hoechst Ag para a polimerização contínua em suspensão.....	63
Figura 9 - Esquema de reator de recirculação	64
Figura 10 - Esquema do sistema para a polimerização contínua em suspensão a partir de monômeros etilênicos insaturados da Dow Chemical Company	65
Figura 11 - Esquema do reator compartimentado oscilatório contínuo (COBR).....	66
Figura 12 - Esquema de reação para a produção contínua de polímeros em suspensão com seção de sedimentação	68
Figura 13 - Reator em forma de torre para produzir continuamente polímeros em suspensão.....	69
Figura 14 - Fluxograma geral da modelagem da DTP no processo de polimerização em suspensão	75
Figura 15 - Fluxograma do modelo cinético	79
Figura 16 - Fluxograma da estimação das propriedades físicas	82
Figura 17 - Esquema do modelo de duas regiões no reator tipo tanque agitado em batelada.....	83
Figura 18 - Distribuição inicial de tamanhos de partícula.....	84
Figura 19 - Técnica dos pivôs fixos	85
Figura 20 - Quebraimento elástico de uma gota no pivô i	86
Figura 21 - Coalescência imediata entre duas gotas dos pivôs i e j	89
Figura 22 - Esquema de discretização do BP para a evolução da DTP.	90
Figura 23 - Fluxograma do BP para um instante do tempo.....	90
Figura 24 - Esquema simplificado do reator tipo tanque agitado empregado na polimerização em batelada.....	94
Figura 25 - Esquema de reator tipo torre com sedimentação	96

Figura 26 - Fotografia com os detalhes do impelidor com pás inclinadas em 90°	97
Figura 27 - Esquema do processo de validação do modelo cinético de polimerização	98
Figura 28 - Ajuste da conversão na polimerização de estireno.....	99
Figura 29 - Ajuste das massas molares médias na polimerização de estireno.....	99
Figura 30 - Esquema de discretização da torre de polimerização	100
Figura 31 - Evolução da fração volumétrica da fase dispersa durante a polimerização de estireno em suspensão em batelada	101
Figura 32 - Evolução da viscosidade da fase dispersa durante a polimerização de estireno em suspensão em batelada	102
Figura 33 - Evolução da viscosidade cinemática com relação à viscosidade cinemática máxima da suspensão durante a polimerização em batelada	103
Figura 34 - Evolução da densidade da fase dispersa durante a polimerização de estireno em batelada	104
Figura 35 - Contornos para as taxas de quebramento na polimerização em suspensão em batelada (a) reator tanque agitado (b) reator vertical tubular	105
Figura 36 - Taxa de coalescência entre duas gotas	105
Figura 37 - Evolução da taxa de coalescência entre uma gota de 1000 μm e uma gota de 200 μm durante a polimerização em batelada.....	106
Figura 38 - Evolução da DTP no reator tubular vertical durante a polimerização em suspensão em batelada.....	107
Figura 39 - DTP final prevista pelo modelo nos dois reatores na polimerização em suspensão em batelada (a) reator tanque agitado (b) reator vertical tubular	108
Figura 40 - Distribuição final do tamanho das partículas na polimerização em suspensão em batelada no reator de tipo tanque agitado.....	108
Figura 41 - Distribuição final do tamanho das partículas na polimerização em suspensão em batelada no reator tubular vertical.....	109
Figura 42 - Evolução do diâmetro médio de Sauter na polimerização em suspensão em batelada	109
Figura 43 - Distribuição da taxa local de dissipação de energia da suspensão prevista na torre de polimerização	110
Figura 44 - Fração volumétrica da fase dispersa e conversão do monômero em função do comprimento do reator na polimerização em suspensão	111
Figura 45 - Evolução da tensão interfacial das gotas ao longo do reator tubular vertical	112

Figura 46 - Perfil das propriedades da fase dispersa ao longo do reator tubular vertical	112
Figura 47 - Distribuição da densidade da fase dispersa na torre de polimerização	113

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 – Características gerais do reator padrão.....	32
Quadro 2 – Grupos adimensionais relacionados com o equilíbrio de forças associado à estabilidade da gota.....	35
Quadro 3 – Dimensões médias para o tamanho das gotas.....	41
Quadro 4 – Artigos de revisão da polimerização em suspensão	42
Quadro 5 – Pesquisas realizadas na Universidade Federal de Santa Catarina com relação ao processo de polimerização em suspensão.....	43
Quadro 6 – Publicações examinadas sobre a cinética de polimerização por radicais livres	48
Quadro 7 – Esquema do mecanismo da polimerização em massa por radicais livres do monômero na presença de iniciador térmico.....	48
Quadro 8 – Conjunto de equações associadas ao mecanismo da polimerização em massa por radicais livres do monômero na presença de iniciador térmico	49
Quadro 9 – Sistemas contínuos para gerar rapidamente gotas estáveis.	60
Quadro 10 – Patentes de sistemas contínuos para a polimerização em suspensão.....	61
Quadro 11 – Publicações sobre a OBR em batelada para conduzir a polimerização em suspensão	66
Quadro 12 – Algumas publicações sobre polimerização em suspensão empregando CFD e BPM	70
Quadro 13 – Exemplos dos métodos de solução numérica da EBP	74
Quadro 14 – Modelo ODE para determinar as taxas de consumo de cada componente na polimerização térmica por radicais livres.....	76
Quadro 15 – Modelo ODE dos momentos para as taxas de consumo na polimerização térmica por radicais livres.....	77
Quadro 16 – Equações para determinar os momentos iniciais das cadeias vivas	78
Quadro 17 – Conjunto de equações empregadas na estimação das massas molares médias e a polidispersidade	78
Quadro 18 – Constantes cinéticas empregadas na polimerização de estireno por radicais livres.....	79
Quadro 19 – Correlações para a estimação das propriedades da fase dispersa.....	80
Quadro 20 – Correlações empregadas na estimação das propriedades da suspensão.....	81
Quadro 21 – Equações associadas ao modelo de dispersão turbulenta .	84
Quadro 22 – Equações associadas ao quebraamento de uma gota no pivô i	87

Quadro 23 – Modelo para estimar a taxa de quebra das gotas no pivô i	88
Quadro 24 – Modelo da taxa de coalescência entre duas gotas dos pivôs i e j	89
Quadro 25 – Elementos do BP para as partículas da classe i	91

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Formulação base da polimerização de estireno no reator de tipo tanque agitado	93
Tabela 2 - Formulação base da polimerização de estireno no reator tubular vertical agitado	94
Tabela 3 - Parâmetros operacionais da polimerização de estireno em suspensão.....	98

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABS – Resina Acrilonitrila–Butadieno–Estireno
BP – Balanço Populacional
BPO – Peróxido de dibenzofila
PBM – Population Balances Model
CFD – Computational Fluid Dynamics
DTG – Distribuição de Tamanhos das Gotas
DTP – Distribuição do Tamanho das Partículas
EPS – Poliestireno Expansível
GH – Grau de Hidrólise
GPC – Cromatografia por Permeação em Gel
HIPS – Poliestireno de alto impacto
MMA – Metacrilato de Metila
PID – Proporcional Integral Derivativo
PIP – Ponto de Identificação da Partícula
PMMA – Poli(Metacrilato de Metila)
PVA – Poli(Acetato de Vinila)
PVC – Poli(Cloreto de Vinila)
PVP – Poli(n-Vinil Pirrolidona)

LISTA DE SÍMBOLOS

Latino

a	Área interfacial por unidade de volume da fase contínua
C_i	Constantes
d	Diâmetro da gota
d_{\min}	Mínimo diâmetro de gota estável
d_{\max}	Máximo diâmetro de gota
d_n	Diâmetro médio da gota em número
d_V	Diâmetro médio da gota em volume
d_W	Diâmetro médio da gota em massa
d_{32}	Diâmetro médio da superfície ou diâmetro médio Sauter
D	Diâmetro do impelidor
L	Macroescala de turbulência
N	Velocidade do rotor
u	Velocidade lineal
t_i	Tempo de interação
t_c	Tempo de coalescência
Re	Número de Reynolds
We	Número de Weber
Vi	Número de Viscosidade

Grego

ε	Taxa de dissipação de energia por unidade de massa de fluido
σ	Tensão interfacial
ν	Viscosidade cinemática
η	Microescala de turbulência
ρ	Densidade
ρ_c	Densidade da fase contínua
ρ_d	Densidade da fase dispersa
λ_c	Eficiência da coalescência
μ	Viscosidade
μ_d	Viscosidade da fase dispersa
φ	Fração volumétrica da fase dispersa

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	27
1.1	MOTIVAÇÃO	28
1.2	OBJETIVOS	29
1.2.1	Objetivo geral.....	29
1.2.2	Objetivos específicos	29
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	31
2.1	DISPERSÕES LÍQUIDO-LÍQUIDO	31
2.1.1	Turbulência em dispersões	32
2.1.2	Quebramento das gotas	34
2.1.3	Coalescência das gotas	37
2.1.4	Distribuição do Tamanho das Gotas (DTG)	39
2.2	POLIMERIZAÇÃO EM SUSPENSÃO	42
2.2.1	Principais características.....	44
2.2.2	Tipos de polimerização em suspensão	45
2.2.3	Cinética de polimerização em suspensão	47
2.2.3.1	Efeito gel.....	50
2.2.3.2	Efeito vítreo.....	51
2.2.4	Distribuição do tamanho das partículas (DTP)	52
2.2.5	Estabilização e estabilizantes	55
2.3	PROCESSOS DESCONTÍNUOS DE POLIMERIZAÇÃO EM SUSPENSÃO.....	57
2.3.1	Procesos em batelada	58
2.3.2	Procesos em semi-batelada	59
2.4	PROCESSOS CONTÍNUOS DE POLIMERIZAÇÃO EM SUSPENSÃO.....	59
2.4.1	Reatores contínuos com larga distribuição do tempo de residência.....	62
2.4.1.1	Reator contínuo tipo tanque agitado (CSTR).....	62
2.4.1.2	Reator de recirculação (reator tipo loop).....	64

2.4.2	Reatores contínuos com distribuição estreita do tempo de residência	65
2.4.2.1	Convecção forçada.....	65
2.4.2.2	Convecção natural.....	67
2.5	MODELAGEM DA POLIMERIZAÇÃO EM SUSPENSÃO DE ESTIRENO.....	70
2.5.1	Método dos momentos.....	72
2.5.2	Balanço Populacional (BP).....	72
3	DESENVOLVIMENTO DO MODELO MATEMÁTICO PARA A POLIMERIZAÇÃO EM SUSPENSÃO.....	75
3.1	MODELO DA CINÉTICA DE POLIMERIZAÇÃO	75
3.2	ESTIMAÇÃO DAS PROPRIEDADES FÍSICAS.....	80
3.3	MODELO DE DISPERSÃO TURBULENTA.....	82
3.4	MODELO DA EVOLUÇÃO DINÂMICA DA DTP.....	84
3.4.1	Quebramento das gotas.....	86
3.4.2	Coalescência das gotas.....	88
3.4.3	BP para a polimerização em suspensão	90
4	MATERIAL E MÉTODOS	93
4.1	MATERIAL.....	93
4.2	UNIDADES EXPERIMENTAIS E CONDIÇÕES OPERACIONAIS	94
4.2.1	Reator tipo tanque agitado	94
4.2.2	Reator tubular vertical agitado.....	95
4.3	METODOLOGIA DA AVALIAÇÃO DO MODELO.....	97
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	101
5.1	POLIMERIZAÇÃO EM SUSPENSÃO EM BATELADA	101
5.2	POLIMERIZAÇÃO EM SUSPENSÃO EM CONTÍNUO	110
6	CONCLUSÃO.....	115
	REFERÊNCIAS.....	119

1 INTRODUÇÃO

Na produção de polímeros podem ser utilizadas diferentes categorias de processos: sistemas homogêneos (massa e solução) e sistemas heterogêneos (emulsão e suspensão). Na polimerização em massa a natureza exotérmica do processo associada com uma grande viscosidade do meio reacional, gera dificuldades extremas na dissipação de calor e eventualmente conduz a um aumento descontrolado da temperatura não possibilitando a obtenção de uma mistura uniforme (ODIAN, 2004). Como o número de monômeros solúveis em água é limitado, a polimerização em solução normalmente requer o uso de solventes orgânicos, o que torna esta forma de operar economicamente desvantajosa além de provocar problemas ambientais (QUI; CHARLEUX; MATYJASZEWSKI, 2001).

Os sistemas heterogêneos têm melhor comportamento porque permitem alcançar taxas de conversão elevadas, com viscosidade reduzida e boa dissipação de calor (BRAUN et al., 2013). Os sistemas heterogêneos podem utilizar água como solvente ou fase contínua, o que é favorável ao meio ambiente (MANDAL, 2013). Geralmente os sistemas em emulsão requerem uma proporção entre fase contínua e fase dispersa mais elevada, motivo pelo qual a reação de polimerização apresenta um maior gasto energético e demanda reatores de maiores portes (PINTO et al., 2013).

Embora a polimerização contínua em emulsão seja amplamente usada na indústria e conte com boa documentação, não é possível a sua aplicação geral para sistemas heterogêneos. Os reatores desenvolvidos possuem aspectos relacionados com os mecanismos e a cinética envolvidos, motivo pelo qual são exclusivos para processos de polimerização em emulsão (CHERN, 2008).

A polimerização em suspensão é a alternativa mais viável para alguns dos materiais poliméricos de maior consumo. Não obstante, a produção comercial está restringida aos processos descontínuos, geralmente conduzidos em tanques agitados operando em batelada (LOBRY et al., 2015).

Nos processos em batelada, a produtividade do reator é baixa e o produto exhibe variações de qualidade entre cargas, o qual os torna inapropriados frente aos sistemas contínuos para produções industriais consideráveis (NOGUEIRA; LONA; MACHADO, 2004). Os processos contínuos resultam mais adequados porque permitem: aumentar a capacidade produtiva da planta industrial, oferecer um custo fixo e operacional reduzido, eliminar as variações da qualidade do produto,

melhorar a capacidade de troca térmica e, ainda possibilitam a redução das perdas de processo quando houver a necessidade de interrupção da linha de produção (etapas de partida e parada) ou no caso de problemas (PALMA e GIUDICI, 2003; CARVALHO; SAYER; GIUDICI, 2005).

Em 1939 foi publicada a primeira patente de produção contínua de resinas vinílicas em suspensão, desde então foram registradas outras patentes referentes a este tema, algumas das quais por parte de grandes empresas químicas, mas não se têm relatos sobre a aplicação real em processos industriais (NOGUEIRA et al., 2016). Dispor processos de polimerização contínuos exige um enorme desafio, pois a necessidade de sistemas de controles aumenta de acordo com a complexidade da reação, além da inexistência de sensores on-line para medições de qualidade do produto (FINKLERA et al., 2014). Devido à dificuldade de manter a estabilidade da suspensão e controlar as propriedades morfológicas das partículas produzidas, as condições fundamentais para a produção industrial em processos contínuos de polimerização em suspensão ainda não podem ser obtidas, (NOGUEIRA et al., 2016).

A polimerização em suspensão é um sistema reativo polidisperso líquido-líquido, que envolve o complexo comportamento de fluxo multifásico em múltiplas escalas de tempo e comprimento. As características cinéticas de polimerização e os fenômenos de dispersão líquido-líquido que aparecem neste processo tornam o estudo da polimerização em suspensão complicado. A Equação de Balanço Populacional (EBP) descreve a evolução da função de densidade populacional considerando diferentes mecanismos de partículas como: nucleação, crescimento, coalescência e quebra. A literatura científica expõe a abordagem do Modelo do Balanço Populacional (MBP) para prever a evolução temporal da distribuição do tamanho das partículas na polimerização em suspensão (BÁRKÁNYI; NÉMETH; LAKATOS, 2013).

1.1 MOTIVAÇÃO

O sistema mais representativo da polimerização em suspensão é a polimerização de estireno. A polimerização em suspensão contínua de estireno constitui um desafio devido ao fato de que ao longo da reação a densidade da fase orgânica é muito próxima à da fase aquosa. A densidade relativa da fase orgânica tem uma pequena variação de 0,9 até 1,06 (NOGUEIRA et al., 2012).

Procurando ter um sistema para a produção contínua de polímeros em suspensão, no Laboratório de Controle de Processos do Departamento

de Engenharia Química LCP/EQA da UFSC, foi desenvolvido e construído um reator tubular automatizado em escala piloto com base em algumas das patentes sobre sistemas para polimerização contínua em suspensão. Os efeitos da variação de parâmetros operacionais e da configuração do sistema de agitação sobre as características finais das partículas poliméricas produzidas foram avaliados no processo de polimerização do estireno em suspensão em regime de batelada (NOGUEIRA et al., 2016).

O estudo experimental e as simulações no reator tubular vertical agitado são escassos. O conhecimento do comportamento do reator em função das condições operacionais é limitado, somente estão disponíveis dados de operação em batelada. Na literatura não se têm relatos de modelos matemáticos da polimerização em suspensão para sistemas contínuos. Os artigos com dados para descrever a polimerização contínua em reatores tubulares verticais são inexistentes. Nenhum artigo tem empregado a abordagem do Balanço Populacional em processos contínuos de polimerização em suspensão.

Para estabelecer as condições e especificar os mecanismos de controle requeridos para produção contínua de poliestireno em suspensão no sistema desenvolvido, é necessário realizar a modelagem matemática da operação contínua do reator tubular. O conhecimento gerado pelo trabalho de simulação pode fornecer uma compreensão mais profunda da polimerização em suspensão em tanques verticais agitados, além de contribuir na produção de polímeros em suspensão e na aplicação do reator tubular vertical na polimerização em suspensão contínua.

1.2 OBJETIVOS

1.2.1 Objetivo geral

O objetivo deste trabalho é modelar matematicamente o processo de polimerização em suspensão em regimes de batelada e contínuo.

1.2.2 Objetivos específicos

- Desenvolver um modelo matemático para estimar a evolução da distribuição de tamanho de partículas para a polimerização em suspensão do estireno, considerando os aspectos cinéticos e o comportamento característico de uma dispersão líquida.

- Simular a reação da polimerização em suspensão do estireno em batelada, utilizando como sistemas de reação, um reator tipo tanque agitado e um reator tubular vertical agitado.
- Avaliar o modelo matemático mediante a comparação entre os dados experimentais e os dados simulados em batelada.
- Simular a reação da polimerização em suspensão do estireno, em um reator tubular vertical agitado operando em regime contínuo.

Esta tese está organizada de forma que no segundo capítulo, apresenta-se uma revisão bibliográfica sobre as dispersões líquido-líquido, o estudo dos sistemas e da modelagem matemática da polimerização em suspensão. No capítulo terceiro são apresentados os fundamentos da modelagem da polimerização em suspensão. No quarto capítulo é apresentado o material e métodos empregados no desenvolvimento da tese. Os resultados obtidos e a correspondente discussão são apresentadas no quinto capítulo. Finalmente, no sexto capítulo são apresentadas as conclusões e sugestões para o prosseguimento do trabalho.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

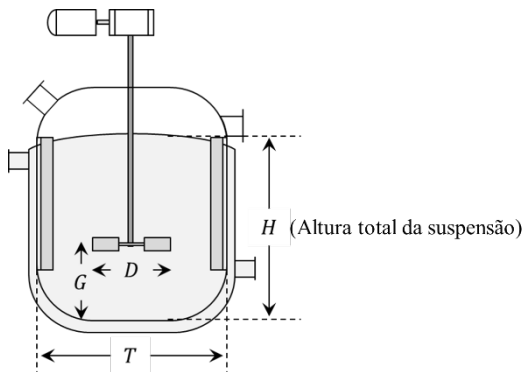
O presente capítulo procura fornecer ao leitor uma visão geral sobre os principais trabalhos consultados no decorrer do desenvolvimento nesta tese. Na parte inicial são apresentadas as referências mais relevantes sobre as dispersões líquido-líquido, destacando a evolução da Distribuição de Tamanhos das Gotas (DTG), associada com o quebraamento e a coalescência das gotas. A segunda parte aborda o estudo dos sistemas de polimerização em suspensão com especial ênfase no papel dos estabilizadores e na cinética das reações na evolução da Distribuição de Tamanhos de Partícula (DTP). Posteriormente é apresentada a literatura que aborda os processos descontínuos e contínuos de polimerização em suspensão. Finalmente, apresenta-se uma revisão sobre a literatura que aborda a modelagem matemática das reações de polimerização em suspensão e o Balanço Populacional (BP).

2.1 DISPERSÕES LÍQUIDO-LÍQUIDO

Quando um sistema constituído por duas fases líquidas imiscíveis é agitado ocorre a dispersão líquido-líquido. A agitação permite a dispersão de gotas de um líquido (fase dispersa) em outro líquido (fase contínua), gerando uma distribuição inicial no tamanho das gotas. A geometria e a escala do recipiente e impelidor, a velocidade de agitação e as propriedades físicas das fases misturadas, determinam as taxas de coalescência e quebra das gotas e a distribuição resultante do tamanho das gotas (CARVALHO et al., 2006; KHALIL et al., 2012; CHARTON et al., 2013).

A experiência de operação em tanques agitados permitiu estabelecer a denominada configuração “padrão” para os sistemas de agitação (Figura 1). O objetivo da configuração padrão é facilitar a ampliação de escala e minimizar custos de fabricação dos componentes do sistema de agitação. As relações padrão entre os tamanhos dos diversos componentes do sistema de agitação são apresentadas no Quadro 1 (JAKOBSEN, 2014). Para prevenir o acúmulo de sólidos coagulados na união da parede e o defletor, é deixado um espaço entre a borda do defletor exterior e a parede do reator. Embora a configuração padrão tem recebido considerável atenção na literatura desde 1950, não há um desenho único ótimo para cada tipo de processo. Apesar de que muitos sistemas industriais apresentem geometrias não padrão, na literatura estão disponíveis poucos trabalhos sobre estas configurações (BUSCIGLIO; MONTANTE; PAGLIANTI, 2015).

Figura 1 - Esquema da configuração padrão de tanques agitados



Fonte: Jakobsen (2014).

Quadro 1 – Características gerais do reator padrão

Tipo de turbina	Rushton ou hélice
Número de defletores na parede	4
Diâmetro do tanque (T)	$T \approx H$
Diâmetro do impelidor (D)	$D \approx T/3$
Largura dos defletores (B)	$B \approx T/10$
Espaço livre por debaixo do impelidor (G)	$G \approx T/3$
Espaço entre a borda do defletor exterior e a parede do reator (S)	$S \approx T/50$

Fonte: Jakobsen (2014).

2.1.1 Turbulência em dispersões

A dispersão pode ocorrer em qualquer regime: laminar, transição ou turbulento, dependendo da intensidade da taxa de dissipação de energia ou a intensidade da agitação. Na maioria dos processos reativos a dispersão acontece em regime turbulento por isso aqui se expõe a evolução dos estudos do fluxo turbulento em sistemas agitados. O critério mais utilizado para medir a intensidade da agitação é o valor do número de Reynolds no tanque. Quando o número de Reynolds é maior que dez mil, a dispersão acontece em condições de turbulência (JAHANZAD; SAJJADI; BROOKS, 2004).

Convencionalmente, a energia elétrica alimentada ao motor do agitador se transfere ao mesmo na forma de energia mecânica rotacional, fazendo com que este gire em torno de seu eixo. Esta energia mecânica,

por sua vez, se transfere para o fluido na forma de energia cinética. Se a quantidade de energia fornecida for suficiente o sistema alcançará o movimento turbulento (JAHANZAD; SAJJADI; BROOKS, 2005).

O estudo da turbulência nas dispersões tem como referência fundamental os trabalhos de Kolmogorov (1941) e Hinze (1955) (ANGLE e HAMZA, 2006). O movimento turbulento é descrito como uma condição irregular de escoamento, onde as componentes do vetor velocidade apresentam uma variação aleatória com o tempo e o espaço, gerando uma gama de frequências cujos valores médios podem ser estatisticamente determinados (MAAß et al., 2010).

As chamadas escalas da turbulência são a ordem de grandeza das variáveis envolvidas no fenômeno da turbulência. Em movimento turbulento, redemoinhos aleatórios se sobrepõem ao fluxo principal. O tamanho dos turbilhões é influenciado pela localização das chicanas nas paredes do vaso e pelo diâmetro do impelidor (MAAß; PAUL; KRAUME, 2012). A energia cinética é transferida de uma forma sequencial até atingir os redemoinhos menores. Assume-se que esta transferência ocorre sem dissipação de energia. No entanto, quando a energia cinética atinge os pequenos turbilhões, é dissipada na forma de calor para superar as forças viscosas. A dissipação de energia através do vaso não é uniforme, a maior parte da energia é dissipada na zona do impelidor e o resto do reator é uma zona de circulação (NOGUEIRA; PINTO; VIANNA JR., 2012).

Em condições de turbulência pode existir isotropia local (BASAVARAJAPPA et al., 2015). Na teoria de isotropia local, presume-se que os pequenos turbilhões são estatisticamente independentes uns dos outros. Flutuações de velocidade são determinadas pela taxa local de dissipação de energia por unidade de massa de fluido (ϵ) e pela viscosidade cinemática (ν). A microescala dissipativa de Kolmogorov (η) corresponde ao comprimento dos redemoinhos de menor tamanho ou com máxima dissipação de energia, a turbulência pode existir sem que a transmissão de energia (na forma de energia cinética, por transferência de momento) seja destruída (perturbada) pela viscosidade. Kolmogorov (1949) mediante análise dimensional derivou uma expressão para estimar a microescala de turbulência, a qual foi verificada experimentalmente (MAAß et al., 2010).

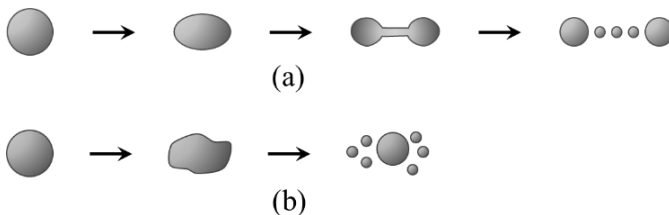
As grandes escalas da turbulência são as maiores estruturas que ocorrem no escoamento, e são determinadas pela geometria que lhes dá origem. Como complemento da microescala de turbulência aparece uma escala muito maior correspondente à macroescala de turbulência (L), aproximadamente igual ao diâmetro do rotor. Foi verificado que em

movimento turbulento a taxa local de dissipação de energia do fluido é independente das propriedades do líquido, somente é função da geometria do vaso e o impelidor (WANG et al., 2017).

2.1.2 Quebramento das gotas

Em uma suspensão agitada, quando a superfície da fase dispersa é interrompida, se tem formação de pequenas gotas, a perturbação é causada tanto por forças de atrito (através de cisalhamento viscoso) como por forças de inércia (via turbulência) (AZIZI e AL TAWHEEL, 2011). A possibilidade de quebramento depende da magnitude relativa entre as forças de restauração e as forças deformantes externas. Em outras palavras, uma gota unicamente pode ser quebrada quando a energia incluída é suficiente para compensar o incremento da energia da interface devido ao aumento da área superficial total e a energia viscosa da gota (JAHANZAD; SAJJADI; BROOKS, 2004). Na Figura 2 são apresentados os dois possíveis mecanismos do quebramento das gotas (KOTOULAS e KIPARISSIDES, 2006).

Figura 2 - Representação esquemática dos mecanismos de quebramento das gotas. (a) Quebramento elástico (b) Quebramento erosivo



Fonte: Kotoulas e Kiparissides (2006).

No quebramento elástico, Figura 2 (a), a ruptura da gota ocorre por forças de cisalhamento viscosas, primeiro a gotícula é alongada e em seguida separada em dois fragmentos de fluido por um fio de líquido. Subsequentemente, a gotícula deformada quebra em duas gotas de tamanhos quase iguais, correspondendo às protuberâncias do fluido, e numa série de pequenas gotas correspondentes à fragmentação do segmento de líquido. No quebramento erosivo, Figura 2 (b), uma gotícula suspensa em um campo de fluxo turbulento é exposta à pressão local e a flutuações de velocidade relativa. Para sistemas com as densidades e viscosidades das duas fases líquidas quase iguais, a superfície das gotículas pode começar a oscilar. Quando a velocidade relativa é próxima

daquela necessária para fazer uma gota ligeiramente instável, uma série de pequenas gotículas é separada da gota inicial.

Para explicar o equilíbrio de forças associado à estabilidade da gota foram introduzidos dois grupos adimensionais: o número de Weber e o número da viscosidade. O número de Weber é a razão entre a energia turbulenta e a energia interfacial. O número da viscosidade é a razão entre a energia interna viscosa e energia interfacial da gota (MAAß et al., 2010). No Quadro 2 são apresentadas as equações empregadas para determinar os grupos adimensionais da gota com diâmetro d .

Quadro 2 – Grupos adimensionais relacionados com o equilíbrio de forças associado à estabilidade da gota

Número de Weber (We)	$We = \frac{\rho_c u_d^2 d}{\sigma}$	(1)
Número da viscosidade (Vi)	$Vi = \frac{\mu_D}{\sqrt{\rho_D \sigma d}}$	(2)
Parâmetros	Diâmetro da gota (d) Velocidade relativa da gota (u_d) Tensão interfacial (σ) Densidade da fase contínua (ρ_c) Densidade da fase dispersa (ρ_D) Viscosidade da fase dispersa (μ_D)	

Fonte: O Autor (2017).

O aumento do número de Weber está associado com o aumento da deformação da gota, quando excede um valor crítico a gota deverá quebrar em gotas menores. Os fluidos nos vasos agitados cumprem as condições necessárias para considerar a turbulência nas regiões locais como isotrópica e, portanto, desenvolver um critério para o mecanismo de quebra das gotas (MAAß et al., 2010). A quebra das gotas pode ocorrer quando as forças viscosas são desprezíveis em comparação com as forças de inércia, o seja para gotas com diâmetro entre a microescala e a macroescala de turbulência ($L \gg d \gg \eta$). A quebra das gotas é devida a flutuações de velocidade, causadas basicamente pela colisão de vórtices com gotas. Se a escala do redemoinho é menor ou do mesmo tamanho que o diâmetro da gota, é possível a quebra da gota, do contrário o vórtice apenas transporta a gota (PODGÓRSKA, 2006).

A flutuação de pressão pode deformar e quebrar as gotas se as forças de inércia excedem as forças de tensão interfacial. As polimerizações em suspensão reais são operadas com uma alta fração

volumétrica da fase dispersa (φ). Nas polimerizações em suspensão simultaneamente ocorrem a coalescência e o rompimento das gotas, além de apresentar eventualmente o amortecimento das flutuações turbulentas. Quando o diâmetro das gotas é inferior ao comprimento de Kolmogorov (η), tensões de cisalhamento viscoso serão muito maiores do que os efeitos de inércia. A quebra da gota é, então, o resultado de cisalhamento viscoso (GAO et al., 2016). Nestas condições, os valores do número da viscosidade deixam de ser desprezíveis, e o fenômeno se torna mais complexo (SOLSVIK e JAKOBSEN, 2015).

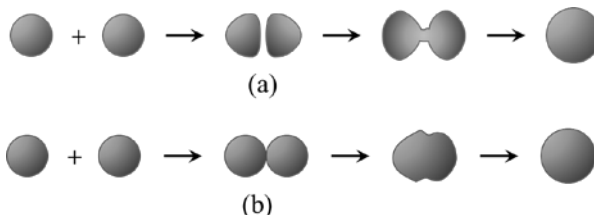
Na microescala de turbulência ainda é válido assumir que uma gota vai quebrar se o número de Weber excede ao valor crítico. O grau de estresse da gota, antes do rompimento, depende da proporção entre as viscosidades da fase dispersa e fase contínua (HOUNSLOW e NI, 2004). As correlações determinadas em estudos de laboratório idealizados apenas fornecem tendências para os eventos que ocorrem em reatores comerciais. Geralmente o fluxo local em grandes vasos agitados é mal definido. Além disso, a quebra de gota pode produzir mais do que duas novas gotas, inclusive é possível que a formação de uma gota filha seja acompanhada pela formação de um número de gotas satélites (LIU et al., 2017). A existência de complicações de natureza diversa faz que muitos dos estudos publicados sobre o comportamento de gotas em suspensões líquido-líquido tenham uma variedade de resultados diferentes (BROOKS, 2005). O comportamento não newtoniano e os estabilizadores de gota influenciam a turbulência perto da superfície das gotas. A relação entre o diâmetro máximo das gotas e a velocidade do agitador pode depender da geometria do agitador (BORWANKAR; CHUNG; WASAN, 1986).

Quando gotas contendo polímero são quebradas, suas propriedades elásticas devem ser levadas em conta. Uma correlação para rompimento de gota a partir do modelo de Voigt para representar as propriedades elásticas foi confirmada experimentalmente usando uma fase dispersa com uma vasta gama de viscosidades. Experimentos com gotas por fluidos bem caracterizados, mostraram que a influência da tensão interfacial na ruptura da gota diminui com o aumento da viscosidade da fase dispersa (PODGÓRSKA, 2006). Modelos mais complexos incorporam a lei de potência para fluidos viscosos, e o efeito do estabilizante sobre o máximo tamanho de gota estável (SOLSVIK e JAKOBSEN, 2015). Para quebrar uma gota num fluido viscoelástico em comparação com um fluido puramente viscoso, é necessária mais energia, pois uma parte da energia cinética do remoinho é restaurada pelo módulo elástico do fluido (PODGÓRSKA e BAŁDYGA, 2000).

2.1.3 Coalescência das gotas

Quando a fração em volume das gotas é alta a coalescência não pode ser ignorada, isto acontece normalmente em reatores comerciais de polimerização em suspensão. O fenômeno de coalescência é mais complexo do que o quebramento, pois as propriedades físicas dos fluidos e da interface desempenham um papel importante (JAHANZAD; SAJJADI; BROOKS, 2004). Na Figura 3 são apresentados os dois mecanismos propostos na literatura para descrever a coalescência de duas gotas em um campo de fluxo turbulento (KOTOULAS e KIPARISSIDES, 2006).

Figura 3 - Representação esquemática dos mecanismos de coalescência das gotas. (a) Coalescência impedida (b) Coalescência imediata



Fonte: Kotoulas e Kiparissides (2006).

O primeiro dos mecanismos assume que após a colisão inicial de duas gotas, uma película líquida da fase contínua é presa entre as gotas impedindo a ocorrência da coalescência das gotas, Figura 3(a). No entanto, devido à presença de forças de atração, a drenagem da película líquida pode ocorrer levando à coalescência das gotas. Por outro lado, se a energia cinética induzida pelas oscilações das gotas é maior do que a energia de adesão entre elas, o contato entre as gotas é quebrado antes do esvaziamento completo da película de líquido. O segundo mecanismo de coalescência das gotas assume que a coalescência é imediata, e ocorre quando a velocidade de aproximação das gotas no instante de colisão excede um valor crítico. Em outras palavras, se a energia turbulenta da colisão é maior do que a energia total de superfície da gota, as gotas irão coalescer, Figura 3(b).

A taxa global de coalescência das gotas está relacionada com a frequência de colisão das gotas e com a probabilidade ou eficiência da coalescência. Ao tratar a frequência de colisão das gotas de uma forma semelhante à frequência de colisão de moléculas de gases ideais (teoria cinética dos gases), foram desenvolvidas expressões para taxas de colisão

entre gotas de diferentes tamanhos (PODGÓRSKA e BAŁDYGA, 2003). Na literatura são numerosos os estudos acerca da eficiência da coalescência (KAMP e KRAUME, 2015).

A eficiência da coalescência depende tanto das propriedades físicas e reológicas de duas fases, como das propriedades da interface. A probabilidade de coalescência está relacionada com a proporção entre o tempo de contato ou de interação das gotas que colidem (t_i), e o tempo de coalescência (t_c) ou o tempo necessário para a drenagem do filme e da ruptura. Quanto maior é relação t_c/t_i , menor é a probabilidade de coalescência (ALVAREZ; ALVAREZ; HERNANDEZ, 1994).

Ao assumir que os turbilhões no subintervalo inercial são responsáveis pelo movimento das gotas, pode ser estimado o tempo de contato entre duas gotas de igual tamanho no fluxo turbulento (GAO et al., 2016). É possível ter expressões para a eficiência de coalescência de gotas deformáveis e rígidas. Para gotas deformáveis a razão entre a energia interfacial e a energia de colisão para o cálculo da eficiência da coalescência, o resultado indica uma coalescência preponderante das gotas maiores (SOVOVA, 1981).

Expressões, para as taxas de colisão e coalescência não são fáceis de usar, porque muitas vezes contêm parâmetros que são difíceis de quantificar. Ainda mais se o modelo de coalescência considera o comportamento reológico (viscoelástico) dos polímeros, como acontece na polimerização em suspensão (ALVAREZ; ALVAREZ; HERNANDEZ, 1994). O modelo construído por Alvarez para o rompimento e a coalescência das gotas, na polimerização em suspensão do estireno, considera os efeitos da viscosidade, a quebra da gota somente é possível para flutuações com um comprimento de onda igual ao diâmetro da gota. Se os comprimentos de onda são menores ou maiores a ruptura da gota não acontecerá (ALVAREZ; ALVAREZ; HERNANDEZ, 1994).

Experimentalmente tem sido demonstrado que o aumento da viscosidade da fase dispersa diminui a taxa de coalescência; entretanto o incremento da agitação provoca o acréscimo da taxa de coalescência (HASHIM e BROOKS, 2002). Na polimerização em suspensão de estireno, o diâmetro aumenta com incrementos na viscosidade do polímero. Além disso, o estabilizador não impede efetivamente a coalescência das gotas com diâmetros maiores (BAK e PODGÓRSKA, 2016).

O tamanho de gota estável mínimo em uma dispersão líquido-líquido depende do sistema e das condições de agitação. No diâmetro estável mínimo, a energia turbulenta imposta a um par de gotas é

suficiente para impedir a sua aderência e, finalmente, a coalescência (PODGÓRSKA e BAŁDYGA, 2003). Em uma dispersão estabilizada em regime turbulento todas as gotas estarão entre o diâmetro mínimo e máximo estável, os quais decrescem com o aumento da velocidade de agitação (ou taxa de dissipação de energia). Se o valor crítico da taxa de dissipação de energia é atingido, o diâmetro mínimo estável torna-se maior do que diâmetro máximo estável gerando uma dispersão instável. Sob esta condição a turbulência é incapaz de impedir a coalescência e as gotas se aglutinam e quebram rapidamente (GAO et al., 2016).

A microescala de turbulência (η) não pode ser uma estimativa apropriada para o tamanho mínimo de gota das dispersões. Devido à formação de gotas satélite durante a ruptura. Em experimentos, para várias geometrias de reator e do agitador, o número de gotas menores do que η chegou até 30 %. Com o aumento da velocidade de agitação a coalescência se torna mais significativa e a dimensão mínima de gota se aproxima à microescala de turbulência (ZHOU e KRESTA, 1998).

2.1.4 Distribuição do Tamanho das Gotas (DTG)

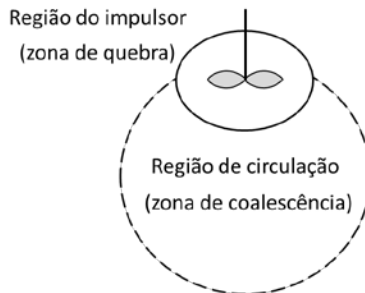
A descrição do comportamento global de uma dispersão líquido-líquido só é possível ao se considerar a DTG e sua dinâmica. A partir das medidas da DTG e sua evolução temporal, pode ser gerada informação sobre os mecanismos dos processos de quebra e a coalescência (GAO et al., 2016). A etapa inicial na evolução temporal da DTG é a formação de gotículas da fase dispersa, com o início dos processos de coalescência das gotas. Nesta etapa, a taxa de ruptura é dominante, ocorrendo a redução dos tamanhos das gotas ao longo do tempo, observando-se uma diminuição exponencial do tamanho médio das gotas e uma DTG cada vez mais estreita (NARSIMHAN; RAMKRISHNA; GUPTA, 1980). Se o sistema for mantido sob agitação, a taxa de quebra diminui enquanto ocorre o aumento da taxa de coalescência. Finalmente se não houver reação química é alcançado um estado de equilíbrio quase-estacionário, com igualdade nas taxas dos dois processos e uma DTG estável (ZERFA e BROOKS, 1996).

O tempo mínimo de transição depende da mistura e as propriedades físicas do sistema (HONG e LEE, 1985). Quando as gotas iniciais têm baixa viscosidade, os tamanhos das gotas chegam rapidamente a um valor estável, mas com gotas de viscosidade elevada, a redução do tamanho das gotas continua por longos períodos de tempo e o tamanho final das gotas é maior (ZERFA e BROOKS, 1996). As correlações entre os tamanhos médios de gota e o número de Weber só se

aplicam no estado estacionário. Isto pode não ser um problema sério com dispersões não reativas, mas, em polimerização em suspensão, as propriedades físicas variam com o tempo de modo que o DTG pode continuar mudando durante o processo (JAHANZAD; SAJJADI; BROOKS, 2004).

A DTG em dispersões líquidas é altamente dependente dos movimentos turbulentos nas escalas micro e macro, e os padrões de fluxo no vaso de mistura. Em tanques agitados, quebra e coalescência das gotas ocorrem em sistemas compartimentados (Figura 4), ou seja, em diferentes regiões do reator (YUAN; KALFAS; RAY, 1991).

Figura 4 - Modelo de coalescência e quebra em tanques agitados



Fonte: Yuan, Kalfas e Ray (1991).

A coalescência encontra-se predominantemente na região de fluxo circulante (em que a tensão de cisalhamento é menor), enquanto o rompimento das gotas ocorre principalmente em regiões de elevada tensão de corte, tais como nas redondezas do agitador (JAHANZAD; SAJJADI; BROOKS, 2013). Esta não homogeneidade é um dos elementos responsáveis pela distribuição bimodal do tamanho das partículas em processos de polimerização em suspensão (VIVALDO-LIMA et al., 1997).

Para dispersões diluídas quando a viscosidade das gotas é elevada ($\mu_D > 1 Pa s$) a coalescência é desprezível. O número das gotas menores aumenta acompanhado com a redução de seu tamanho. O contrário acontece com as gotas maiores que apresentam redução em quantidade (CALABRESE; CHANG; DANG, 1986). Comportamento compatível com o mecanismo de quebra elástica, onde o aumento da viscosidade gera incremento da resistência à ruptura, ocasionando que a DTG seja mais ampla. Nestas condições a quebra erosiva só pode ocorrer nas regiões com

tensões de cisalhamento elevada, tais como as proximidades da superfície das pás do agitador (KOTOULAS e KIPARISSIDES, 2006).

Os efeitos das variáveis de mistura sobre a DTG nas dispersões líquido-líquido têm sido extensamente estudados. O aumento da velocidade de agitação e da temperatura, e a diminuição da tensão interfacial da fase dispersa, geram uma DTG mais estreita com deslocamento para tamanhos menores (ZERFA e BROOKS, 1996; YANG; TAKABASHI; TAKEISHI, 2000; LIU et al., 2017). O aumento da velocidade de agitação ou a diminuição da tensão interfacial provoca a redução do tempo mínimo de transição, permitindo que o equilíbrio seja alcançado mais rápido (CHATZI; BOUTRIS; KIPARISSIDES, 1991).

A partir da distribuição completa dos tamanhos das gotas é possível a obtenção do tamanho médio. Considerando uma DTG onde para cada diâmetro (d_i) se tem um determinado número de gotas (N_i), podem ser definidas diferentes dimensões médias para o tamanho das gotas apresentadas no Quadro 3.

Quadro 3 – Dimensões médias para o tamanho das gotas

a) Diâmetro médio em número (d_n)	$d_n = \frac{\sum N_i d_i}{\sum N_i}$	(3)
b) Diâmetro médio em volume (d_v)	$d_v = \left(\frac{\sum N_i d_i^3}{\sum N_i} \right)^{1/3}$	(4)
c) Diâmetro médio em massa (d_w)	$d_w = \frac{\sum N_i d_i^4}{\sum N_i d_i^3}$	(5)
d) Diâmetro médio da superfície ou diâmetro médio Sauter (d_{32})	$d_{32} = \frac{\sum N_i d_i^3}{\sum N_i d_i^2}$	(6)
Parâmetros	Diâmetro da gota (d_i) Número de gotas (N_i)	

Fonte: O Autor (2017).

Do ponto de vista comercial, o diâmetro médio em massa das gotas parece ser o mais importante porque reflete o tamanho médio das partículas maiores, as quais são geralmente consideradas como o produto principal. Em muitos processos de polimerização em suspensão, as partículas pequenas, embora importantes, em termos de área superficial, não são consideradas economicamente valiosas e são descarregadas como efluentes durante as etapas de purificação (JAHANZAD et al., 2008).

A média do tamanho das gotas mais usada é o diâmetro médio Sauter, porque tem relação direta com a área interfacial por unidade de volume da fase contínua (a) e a fração volumétrica da fase dispersa (φ):

$$d_{32} = \frac{6\varphi}{a(1 - \varphi)} \quad (7)$$

O diâmetro médio Sauter é aproximadamente o diâmetro máximo estável para sistemas controlados pela ruptura e o diâmetro mínimo estável para os sistemas controlados pela coalescência (GAO et al., 2016). O diâmetro médio Sauter e o diâmetro máximo estável apresentam uma relação linear (ZHOU e KRESTA, 1998). Pesquisas experimentais têm demonstrado que é melhor correlacionar o diâmetro médio Sauter com a taxa máxima de dissipação de energia, em vez da taxa média de dissipação e o tempo de circulação (ZERFA e BROOKS, 1996; PACEK et al., 1998).

2.2 POLIMERIZAÇÃO EM SUSPENSÃO

A polimerização em suspensão é uma técnica bastante empregada na produção comercial de polímeros importantes como: poli(metacrilato de metila) (PMMA), poli(cloreto de vinila) (PVC), poliestireno (PS), poliestireno expansível (EPS), copolímeros de estireno–acrilonitrila e alguns materiais especiais (PINTO et al., 2013). A polimerização em suspensão é uma alternativa viável para a produção de partículas funcionalizadas, tais como aquelas usadas em resinas de troca iônica (BROOKS, 2005). As publicações que têm como objeto a revisão do processo de polimerização em suspensão são apresentadas no Quadro 4.

Quadro 4 – Artigos de revisão da polimerização em suspensão

MUNZER e TROMMSDORFF, 1977	BIERINGER; FLATAN; REESE, 1984
DAWKINS, 1989	BROOKS, 1990
YUAN; KALFAS; RAY, 1991	ARSHADY, 1992
HAMIELEC e TOBITA, 1992	VIVALDO–LIMA et al., 1997
DOWDING e VINCENT, 2000	BROOKS, 2005
KOTOULAS e KIPARISSIDES, 2007	MACHADO; LIMA; PINTO, 2007
BROOKS, 2010	PINTO et al., 2013

Fonte: O Autor (2017).

No Quadro 5 se apresenta um resumo das pesquisas realizadas na Universidade Federal de Santa Catarina no Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos com relação ao processo de polimerização em suspensão.

Quadro 5 – Pesquisas realizadas na Universidade Federal de Santa Catarina com relação ao processo de polimerização em suspensão

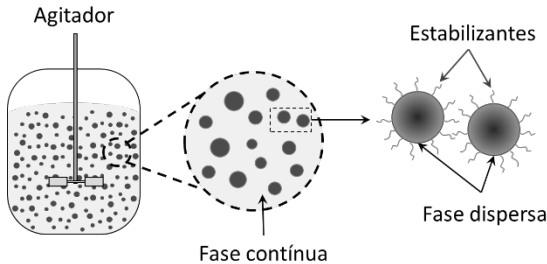
Fator estudado	Referência
Aplicação de um controlador GPC adaptativo a um reator de polimerização em batelada	LONGHI e BOLZAN, 1995
Otimização e controle de reatores de polimerização em batelada	BOLZAN e MACHADO, 1998
Influência do surfactante e do agente de suspensão na DTP do PS	MACHADO et al., 2001
Água como agente de expansão na obtenção de EPS	NEVES et al., 2002
Avaliação da cinética e da DTP para EPS	SANTOS et al., 2004
Efeito das condições de operação e da geometria do reator sobre a DTP	PINTO; MACHADO; ARAÚJO, 2004
Reciclagem de embalagens de alimentos de PS	OLIVEIRA et al., 2005
Análise da utilização de iniciadores multifuncionais na polimerização do estireno	ARIOLI et al., 2006
Obtenção de EPS utilizando o conjunto água e pentano como agente de expansão	COSTA et al., 2008
Controle do processo de produção do PS	CANCELIER et al., 2008
Obtenção de partículas expansíveis com morfologia do tipo casca-núcleo	GONÇALVES et al., 2008
Sensor virtual para propriedades físico-químicas	TERÁN e MACHADO, 2011
Resistência ao ataque químico mediante copolimerização de estireno e MMA	AUGUSTINHO et al., 2012
Produção in situ de EPS com retardância à chama	ABARCA et al., 2012
DTP do PS produzido em semi-suspensão	COAN et al., 2012
Adição de EPS no processo de polimerização	SCHLISCHTING et al., 2012
Adição de EPS no processo de polimerização in situ	PRADO et al., 2012
Síntese e caracterização do compósito de PS/Grafite	LOPES et al., 2013
Processamento e caracterização de blendas de PS com retardância à chama	FURTAT et al., 2014
Síntese de nanopartículas de prata e avaliação da atividade bactericida em EPS	SÁ; BOLZAN; MACHADO, 2014
Desenvolvimento de reator tubular para a produção de polímeros em suspensão	NOGUEIRA et al., 2016

Fonte: O Autor (2017).

2.2.1 Principais características

Os componentes essenciais do processo de polimerização em suspensão (Figura 5) são amplamente descritos, o sistema consiste em uma fase aquosa e uma fase orgânica. A fase orgânica é formada por um iniciador e um ou mais monômeros completamente imiscíveis em água, por uma combinação de forte agitação mecânica e utilização de baixas quantidades de estabilizantes; a fase orgânica é dispersa para formar pequenas gotas (BROOKS, 2005; KIPARISSIDES, 2006; KOTOULAS e KIPARISSIDES, 2007; BROOKS, 2010).

Figura 5 - Esquema da polimerização em suspensão



Fonte: Adaptado de Kotoulas e Kiparissides (2006).

Uma condição satisfatória de agitação mecânica é suficiente para manter o monômero na forma de gotículas, que são lentamente convertidas de um estado líquido de elevada mobilidade, passando por uma dispersão altamente viscosa (conversão entre 20 e 60%), e, finalmente, para uma partícula de polímero dura (YUAN; KALFAS; RAY, 1991). As partículas formadas estão na faixa de 50 a 2000 μm , sendo que o tamanho exato depende do tipo de monômero, tipo e concentração de agente estabilizante, e condições de agitação durante a reação (MACHADO; LIMA; PINTO, 2007).

A razão mássica água–monômero na maioria das polimerizações varia desde 1–1 até 4–1, motivo pelo qual a polimerização em suspensão geralmente requer volumes de reator maiores do que os processos em massa (ODIAN, 2004). A solubilidade dos monômeros na fase contínua deve ser suficientemente reduzida para que o polímero seja produzido dentro das gotas da fase orgânica. Desta forma, a viscosidade efetiva da suspensão é similar à da água ao longo da reação, sendo possível uma agitação eficiente do sistema de polimerização. Isto torna o custo da energia de agitação moderado (MANDAL, 2013). A razão entre área

superficial e volume de pequenas gotas é relativamente elevada, o que permite ter uma transferência local de calor eficaz. Devido à agitação mecânica é possível obter boa mistura da fase contínua (aquosa), permitindo que a transferência de calor do reator para o seu exterior seja eficiente. Desta maneira é possível obter um bom controle da temperatura e, por conseguinte, dos parâmetros associados com a temperatura: a velocidade de reação, a massa molar do polímero, e a composição dos copolímeros, entre outros (BROOKS, 2005).

O eficiente controle de temperatura na polimerização em suspensão não é a única vantagem frente a outras técnicas existentes. Comparada com a polimerização em solução, a polimerização em suspensão permite um incremento na concentração do monômero (ARSHADY, 1992; STEVENS, 1999). Se o produto polimérico é requerido na forma de partículas, a polimerização em suspensão é especialmente adequada. A energia necessária para dispersar gotas do monômero é menor do que a requerida para quebrar o polímero acabado. Além disso, é mais fácil obter o controle do tamanho da gota antes da polimerização em suspensão que o tamanho da partícula na polimerização em massa pela manipulação do polímero granulado (BROOKS, 2005).

Para polímeros imiscíveis no monômero, tais como PVC, a coagulação do polímero torna os processos em massa difíceis de controlar. O problema é evitado com a polimerização em suspensão, pois a coagulação permanece confinada ao interior das gotas e a agregação das gotas é limitada. Por este motivo a polimerização em suspensão é utilizada para a produção de PVC em grande escala. Nesse caso, os diâmetros iniciais das gotas, e as dimensões das partículas finais, variam entre 10 e 100 μm (BROOKS, 2005).

2.2.2 Tipos de polimerização em suspensão

O número de tipos de processos de polimerização em suspensão usados comercialmente é variado. A classificação mais extensa considera as seguintes categorias: pérola, granular, massa-suspensão, inversa, suspensão-emulsão e microssuspensão (MACHADO; LIMA; PINTO, 2007).

Na polimerização em suspensão tipo pérola, o monômero funciona como solvente do polímero produzido. As gotas de monômero passam de um estado de elevada viscosidade até transformarem-se em esferas de sólido cristalino, na faixa de 50–2000 μm , ideal para a produção de materiais expandidos (como o isopor) e de suportes particulados para aplicações biotecnológicas e analíticas (YUAN; KALFAS; RAY, 1991).

A dispersão de monômero em água gera uma Distribuição de Tamanhos das Gotas (DTG), mas o processo de aglomeração controlada no estágio inicial da polimerização é fundamental para determinar a distribuição final de tamanhos das pérolas de polímero (MACHADO; LIMA; PINTO, 2007).

Os sistemas de polimerização em suspensão tipo pérola apresentam uma fase dispersa homogênea e uma fase contínua quimicamente inerte. A suspensão só pode ser mantida por a combinação de agitação mecânica e o uso de estabilizantes (MACHADO; LIMA; PINTO, 2007). A fase dispersa está constituída por: monômero, polímero, geradores de radicais normalmente chamados iniciadores e algumas vezes agentes de transferência de cadeia, todos miscíveis no monômero. Raramente os estabilizadores de gota participam na reação. Cada gotícula da fase dispersa corresponde a um pequeno reator de polimerização em massa e o meio de suspensão atua como um eficiente agente de transferência de calor (BROOKS, 2005).

Na polimerização em suspensão tipo granular o polímero não é solúvel no monômero, precipitando nas gotas da fase dispersa à medida que a conversão aumenta. A evolução da viscosidade da fase dispersa durante os primeiros estágios da polimerização é, portanto, mais lenta, já que a fase dispersa contém monômero livre. Os pequenos “grânulos” vão se aglomerando dentro da gota, formando uma partícula opaca e irregular, que apresenta frequentemente a forma de “cachos de uva”. Um exemplo desse tipo de polimerização é o PVC (YUAN; KALFAS; RAY, 1991; MACHADO; LIMA; PINTO, 2007).

O processo de polimerização em massa-suspensão consiste de dois estágios. No primeiro estágio a polimerização é realizada em massa, com o monômero e o iniciador como os únicos componentes, até uma determinada conversão. Quando a conversão desejada é alcançada, a mistura reacional altamente viscosa é transferida para um reator que contém uma solução aquosa do estabilizante, onde a reação contínua até a conversão final como uma polimerização em suspensão (JAHANZAD et al., 2008). Exemplos da aplicação desse processo são a produção de poliestireno de alto impacto (HIPS) e da resina acrilonitrila-butadieno-estireno (ABS) (MACHADO; LIMA; PINTO, 2007).

Quando o polímero é miscível em água, a fase contínua deve ser um líquido imiscível em água, geralmente um hidrocarboneto. Em tais circunstâncias, a adjetiva “inversa” é muitas vezes usada para identificar o processo (LLOREDA, 2005). A fase gota é frequentemente uma solução aquosa de monômero que contém um iniciador solúvel em água. Os estabilizadores de gota são inicialmente dispersos na fase não aquosa.

Polimerização em dispersão inversa é utilizada para fabricar os polímeros solúveis em água, e copolímeros a partir de monômeros tais como ácido acrílico, acrilamida, e ácido metacrílico. Estes polímeros são utilizados no tratamento de água e como agentes espessantes para aplicações têxteis. Grânulos de polissacarídeos também podem ser feitos em suspensões inversas, mas, nesses casos, os polímeros são geralmente pré-formados antes que a suspensão seja estabelecida. Alterações físicas, em vez de reações de polimerização, ocorrem com as gotas (SIVIK et al., 2016).

Um sistema de polimerização inicialmente homogêneo (composto pelo monômero, um solvente orgânico, o iniciador solúvel na fase orgânica e um agente estabilizante) se pode tornar heterogêneo quando o polímero é insolúvel no solvente. As partículas de polímero são estabilizadas por adsorção do agente estabilizante da suspensão (YASUDA et al., 2001). A polimerização prossegue nas partículas poliméricas, devido à absorção do monômero da fase contínua (ODIAN, 2004). A polimerização em suspensão–emulsão combina diferentes processos heterogêneos de polimerização, explorando as vantagens dos processos de polimerização em suspensão e emulsão para produzir partículas com morfologia casca–núcleo e/ou distribuição de massas molares bimodais (MACHADO; LIMA; PINTO, 2007).

A polimerização em micro suspensão é apropriada para formação de partículas com tamanhos intermediários às partículas produzidas por reações de polimerização em suspensão e emulsões clássicas. Este processo apresenta características cinéticas essencialmente semelhantes às de um processo em suspensão (cada gotícula de monômero age como um microrreator em massa), porém atingindo conversões similares às do processo em emulsão. Por possibilitar uma conversão quase completa (em torno de 100 %), este processo é mais econômico, eliminando etapas de processamento pós–reação necessárias para remoção e recuperação de monômero residual (MACHADO; LIMA; PINTO, 2007). As partículas com os menores tamanhos podem apresentar a cinética compartimentada da polimerização em emulsão (ODIAN, 2004).

2.2.3 Cinética de polimerização em suspensão

Muitos aspectos da cinética de polimerização por radicais livres são bem compreendidos e tem recebido atenção em um grande número de publicações. No Quadro 6 são apresentadas as publicações examinadas.

Quadro 6 – Publicações examinadas sobre a cinética de polimerização por radicais livres

HUI e HAMIELEC, 1972	MUNZER e TROMMSDORFF, 1977
KALFAS; YUAN; RAY, 1993	BRANDRUP; IMMERGUT; GRULKE, 1999
EBEWELE, 2000	JAHANZAD; SAJJADI; BROOKS, 2004
ODIAN, 2004	VANA et al., 2004
HUTCHINSON, 2005	SMITH et al., 2005
MOAD e SOLOMON, 2006	HUTCHINSON e PENLIDIS, 2007
RAVVE, 2012	RUDIN e CHOI, 2012
MANDAL, 2013	OH et al., 2017

Fonte: O Autor (2017).

A polimerização via radicais livres é uma reação relativamente rápida que acontece em três etapas básicas: a iniciação, a propagação (crescimento de cadeia) e a terminação. O esquema do mecanismo da polimerização em massa por radicais livres do monômero na presença de iniciador térmico é mostrado no Quadro 7.

Quadro 7 – Esquema do mecanismo da polimerização em massa por radicais livres do monômero na presença de iniciador térmico

a) Decomposição do iniciador:	$I \xrightarrow{k_d} 2R^*$
b) Iniciação:	$R^* + M \xrightarrow{k_i} P_1^*$
c) Propagação:	$P_n^* + M \xrightarrow{k_p} P_{n+1}^*$
d) Transferência de cadeia para o monômero:	$P_n^* + M \xrightarrow{k_f} P_n^* + P_1^*$
e) Terminação por combinação (acoplamento):	$P_n^* + P_m^* \xrightarrow{k_t} P_{n+m}^*$
Constante de velocidade de reação de decomposição do iniciador (k_d)	
Constante de velocidade de reação de iniciação (k_i)	
Constante de velocidade de propagação (k_p)	
Constante de velocidade de transferência de cadeia para o monômero (k_f)	
Constante de velocidade de terminação por combinação (k_t)	
Iniciador (I)	
Monômero (M)	
Radical fragmento do iniciador (R^*)	
Radical polimérico (P_n^*) o subscrito n indica o comprimento da cadeia (ou grau de polimerização).	

Fonte: Mandal (2013)

Na ausência de iniciadores muitos monômeros começam espontaneamente a polimerização por aquecimento, na maioria dos casos iniciada por homólise térmica das impurezas do monômero, incluindo peróxidos e hidroperóxidos formados pela presença de oxigênio. Embora a taxa da polimerização espontânea seja muito pequena, normalmente não pode ser desprezada (ODIAN, 2004). A partir dos esquemas cinéticos da polimerização por radicais livres em fase homogênea é possível determinar as taxas de polimerização, as distribuições de massa molar, e inclusive as composições de copolímeros em suspensão (MANDAL, 2013). No Quadro 8 é apresentado o conjunto de equações empregadas para determinar as taxas de reação.

Quadro 8 – Conjunto de equações associadas ao mecanismo da polimerização em massa por radicais livres do monômero na presença de iniciador térmico

a) Decomposição do iniciador:	$r_d = 2fk_dI$	(8)
b) Iniciação:	$r_i = k_iR^*M$	(9)
c) Propagação:	$r_p = k_pP_n^*M$	(10)
d) Transferência de cadeia para o monômero:	$r_f = k_fP_n^*M$	(11)
e) Terminação por combinação:	$r_t = k_tP_n^{*2}$	(12)
Taxa de reação de decomposição do iniciador (r_d)		
Taxa de reação de iniciação (r_i)		
Taxa de propagação (r_p)		
Taxa de transferência de cadeia para o monômero (r_f)		
Taxa de terminação por combinação (r_t).		

Fonte: HUI e HAMIELEC (1972)

Na prática, só parte dos radicais gerados pela decomposição térmica das moléculas do iniciador é aproveitada efetivamente para formar o primeiro radical polimérico (P_1^*). Portanto é necessário incluir um parâmetro para quantificar a eficiência do iniciador (f). A diferença nas taxas de decomposição para os vários iniciadores pode ser expressa convenientemente em termos do tempo que leva para diminuir a concentração à metade do valor original (ODIAN, 2004). A eficiência e o tempo de meia vida do iniciador dependem da natureza física do meio em que o iniciador se decompõe, da concentração de polímero no meio reacional, da temperatura, da mobilidade do radical primário, da massa molar das espécies e da composição do meio (DOTSON et al., 1996).

Frequentemente, a eficiência do iniciador é considerada constante, mas para um meio reacional com alta viscosidade depende do tamanho dos radicais do iniciador (ACHILIAS e KIPARASSIDES, 1992). Quanto maior a resistência que o meio oferece à difusão dos radicais formados, maior a probabilidade de que estes venham a se recombinar ou participar de reações paralelas que não resultem na polimerização. Então a eficiência do iniciador pode diminuir de forma significativa com o aumento da viscosidade (ALVAREZ; ALVAREZ; HERNANDEZ, 1994). Outra causa da diminuição da eficiência do iniciador é o chamado efeito gaiola. As diversas espécies moleculares presentes no meio reacional tendem a formar uma célula que inibe a difusão dos radicais para fora dela e apenas uma fração dos radicais gerados consegue escapar para iniciar novas cadeias poliméricas (ITO, 1985).

Acima de certos valores é mais provável que ocorra uma reação de transferência de cadeia para o monômero que o crescimento do polímero e, portanto, a massa molar apresenta um limite superior (RUDIN e CHOI, 2012). Embora a maioria dos trabalhos concorde que a terminação é controlada por difusão, geralmente não se têm relações quantitativas confiáveis entre os coeficientes cinéticos e as propriedades do meio de reação (BROOKS, 2005). Em alguns sistemas, como PMMA e PVC, a terminação por desproporcionamento é predominante, enquanto que para o PS acontece principalmente a terminação por combinação (ODIAN, 2004).

O efeito gel (efeito Thommsdorf) e o efeito vítreo são importantes na polimerização via radicais livres, pois podem afetar a cinética e a massa molar do polímero durante o curso da polimerização.

2.2.3.1 Efeito gel

Como as concentrações de monômero e iniciador diminuem com o tempo, o normal em uma polimerização via radicais livres é a redução da taxa reacional, mas para muitas polimerizações o comportamento observado é exatamente o oposto (ODIAN, 2004). Esse comportamento anômalo está associado à diminuição da constante de terminação e o fenômeno é conhecido como efeito gel (CHIU; CARRATT; SOONG, 1983). Para polimerizações em massa ou em solução, onde a transferência de calor é reduzida, o fenômeno pode causar prejuízos às propriedades do produto, devido ao alargamento da distribuição de massas molares (ACHILIAS e KIPARASSIDES, 1992).

No modelo da polimerização via radicais livres, a presença do efeito gel introduz não linearidades relevantes. Essas não linearidades são acentuadas quando o aumento da viscosidade também diminui o

coeficiente de transferência de calor efetivo entre as paredes do reator e o fluido refrigerante na jaqueta. Quando isso ocorre, o polímero preso nas paredes do reator causa a diminuição significativa da capacidade de remoção de calor do reator (KALFAS; YUAN; RAY, 1993; KIPARASSIDES, 1996). Como na reação é gerada uma grande quantidade de calor, o resultado final é o descontrole térmico da operação com a possibilidade de explosão do reator (CROWLEY e CHOI, 1996).

Para dar explicação ao início do efeito gel surgiram duas teorias que estabelecem uma relação direta entre a viscosidade do meio e o efeito gel. Na primeira teoria, a diminuição da constante de terminação é devida à redução da mobilidade das cadeias causada principalmente pela formação de entrelaçamentos entre elas (O'NEIL; WISNUDEL; TORKELESON, 1996). A segunda teoria afirma que a terminação, em conversões intermediárias, é governada pela taxa de reação entre cadeias ativas grandes (emaranhadas) com cadeias ativas pequenas (não emaranhadas), uma vez que as cadeias menores possuem maior mobilidade (O'SHAUGHNESSY e YU, 1994).

A viscosidade do meio pode afetar muitos fatores, mas não necessariamente a constante de terminação, por isso, em outra teoria, a restrição da mobilidade é associada à diminuição do volume livre à medida que o monômero é convertido em polímero (O'NEIL; WISNUDEL; TORKELESON, 1998). A teoria do volume livre admite que existam espaços intersticiais ou vazios entre as moléculas e que fração de vazios pode variar com a temperatura e a composição do meio. A fração de vazios pode explicar a variação de propriedades dos materiais, como a difusividade e a viscosidade. Por exemplo, o aumento da fração de vazios provoca aumento de difusividade de moléculas pequenas e a simultânea diminuição de viscosidade de líquidos. Como a difusividade das moléculas depende de fração de vazios, quando as velocidades de reação são limitadas por difusão a teoria do volume livre ajuda a explicar o desenvolvimento do efeito gel (MELO et al., 2014). A presença do efeito gel torna a análise cinética mais complexa porque é dependente do comprimento da cadeia (TEFERA et al., 1994), e a hipótese do estado quase-estacionário pode não ser válida (ACHILIAS e KIPARASSIDES, 1994).

2.2.3.2 Efeito vítreo

O efeito vítreo surge em polimerizações em que a temperatura de reação se encontra abaixo da temperatura de transição vítrea do polímero quando a conversão é superior a 90 %. Na conversão limite, a temperatura de transição vítrea da mistura polímero/monômero é aproximadamente a

temperatura de polimerização. O efeito vítreo corresponde à diminuição da constante de propagação causada pela diminuição da mobilidade das moléculas de monômero num meio altamente viscoso; consequência do efeito vítreo é a redução das taxas de reação e da massa molar média das cadeias formadas (ACHILIAS e KIPARASSIDES, 1992). O efeito vítreo também gera alargamento da distribuição de massas molares e afeta fortemente as propriedades finais dos polímeros (CHIU; CARRATT; SOONG, 1983).

Quando é atingida uma elevada conversão de monômero, diferentes modelos, incluindo os efeitos gel e vítreo, proporcionam uma adequada descrição da dinâmica da conversão para sistemas isotérmicos com um único tipo de carga e de iniciador. Mas os modelos que não consideram o efeito do aumento da massa molar do polímero na difusão de macro radicais não conseguem descrever a dinâmica da conversão para variações na concentração do iniciador (TEFERA; WEICKERT; WESTERTERP, 1997). Um modelo de três estágios para contabilizar os efeitos gel e vítreo, mostrou um ajuste satisfatório para condições isotérmicas dos dados experimentais para a polimerização de metacrilato de metila e estireno, até para alta conversão de monômero (QIN; GUO; ZHANG, 2002). No outro estudo foi verificada a compatibilidade de dados experimentais com um modelo sem descontinuidades para os efeitos gel e vítreo (ACHILIAS e KIPARASSIDES, 1992).

2.2.4 Distribuição do tamanho das partículas (DTP)

A maior dificuldade no processo de polimerização em suspensão é o controle da DTP finalmente atingida (YUAN; KALFAS; RAY, 1991). Em comparação com a quantidade de estudos sobre a cinética de polimerização e as propriedades das partículas do polímero, pouca atenção tem sido dada ao estudo da evolução do tamanho da partícula e a DTP em processos de polimerização em suspensão. Devido especialmente à complexidade dos fenômenos que acontecem durante o processo, o que torna difícil a interpretação do comportamento da polimerização em suspensão em termos do tamanho das partículas (DOWDY e BARTON, 2017).

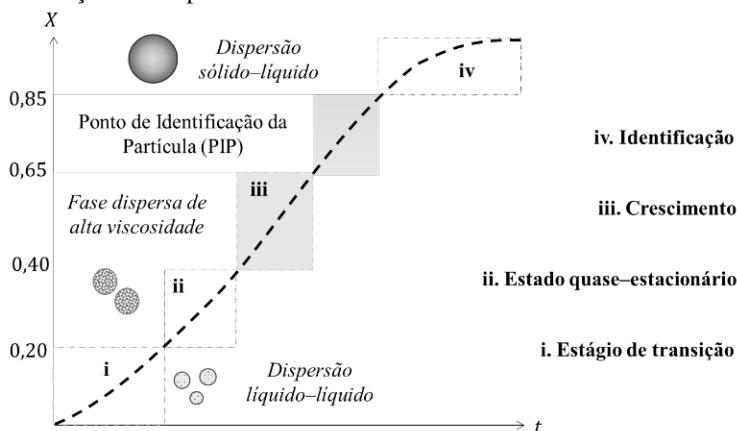
O tamanho das gotas em dispersões líquido-líquido é determinado pelo balanço entre as taxas de quebra e de coalescência, e, portanto, depende das propriedades físicas das duas fases, da proporção entre as fases, da natureza do fluxo da suspensão, e da condição da interface. A estimação da DTG depende de parâmetros como: a densidade e viscosidade da fase contínua e da fase dispersa, a tensão interfacial, o tipo

e a concentração do estabilizante, a fração da fase dispersa, tipo de impelidor e a velocidade de agitação (JAHANZAD; SAJJADI; BROOKS, 2005). Como a polimerização em suspensão proporciona um método prático para alcançar elevadas conversões de monômero, o tamanho da partícula depende também das variáveis da cinética de polimerização e, portanto, a determinação do tamanho da partícula é mais complicada que a estimação do tamanho das gotas. A maioria das pesquisas tem sido realizada em condições “idealizadas” com baixo grau de polimerização (BROOKS, 2005).

Nos sistemas de polimerização heterogêneos as propriedades físicas das gotas mudam com a conversão do monômero, por exemplo, ao avançar a polimerização as propriedades visco-elásticas da fase dispersa aumentam. Portanto, estudos de polimerização e de comportamento de gota que lidam com eventos de baixa conversão de monômeros podem não ser aplicáveis na polimerização em suspensão. Uma boa demonstração da diferença entre a DTG alcançada com gotas não polimerizadas e a DTP é visível no estudo da polimerização em suspensão de metacrilato de metila (JAHANZAD; SAJJADI; BROOKS, 2004).

A evolução do tamanho e natureza das partículas na polimerização em suspensão é descrita como um processo de quatro etapas características, Figura 6 (JAHANZAD; SAJJADI; BROOKS, 2005).

Figura 6 - Evolução do tamanho e natureza das partículas durante a polimerização em suspensão



Fonte: Jahanzad, Sajjadi e Brooks (2005).

Estágio de transição (i): o tamanho da gota se reduz exponencialmente e a DTG se torna extremamente estreita, devido à alta taxa de quebra em comparação com a taxa de coalescência.

Estado quase-estacionário (ii): as taxas de quebra e coalescência estão quase balanceadas, ocasionando um equilíbrio dinâmico entre as partículas formadas na quebra e as partículas consumidas na coalescência. Porém, o aparecimento desse estágio nem sempre é possível e depende das condições reacionárias.

Crescimento (iii): a taxa de quebra cai drasticamente, devido ao aumento da viscosidade da fase dispersa, fazendo com que o tamanho médio da gota aumente e a faixa de distribuição de tamanhos se amplie. Ao contrário do que se pode imaginar, a taxa de coalescência também cai nesse estágio, mas de forma menos acentuada que a de quebra. O mecanismo de coalescência é prejudicado pelo aumento da viscosidade na região interfacial, pois depende da mobilidade do filme na superfície das gotas, uma vez que quanto maior a viscosidade, menor a mobilidade e, conseqüentemente, menor a probabilidade de coalescência (ALVAREZ; ALVAREZ; HERNANDEZ, 1994).

Identificação (iv): a viscosidade da fase dispersa é tão elevada que o sistema se comporta como uma dispersão sólido-líquido e as partículas adquirem a sua forma rígida final. O limite que separa este intervalo do anterior é chamado de Ponto de Identificação da Partícula (PIP). O PIP é determinado principalmente pela temperatura de transição vítrea da mistura reacional, que é função da fração de polímeros na partícula e independente das condições de mistura, mas corresponde quase sempre a uma conversão na faixa de 65 a 80 % do monômero (MACHADO; LIMA; PINTO, 2007).

Em um estudo sobre a evolução do tamanho da partícula de uma suspensão de metacrilato de metila em um meio agitado aquoso na presença de reação de polimerização, caracterizaram a evolução em três fases, desconsiderando o estágio de transição (LAZRAK; BOLAY; RICARD, 1998). A primeira fase engloba a conversão de 0 a 40 %, e é descrita de forma semelhante a uma dispersão líquido-líquido não reativa. A segunda fase corresponde à conversão entre 40 e 80 %. Nessa faixa, as propriedades da fase dispersa se modificam mais rapidamente, especialmente a viscosidade, tendo grande importância na DTP. A terceira fase é a identificação, onde não há mais quebra nem coalescência.

2.2.5 Estabilização e estabilizantes

A estabilidade da dispersão é uma propriedade física fundamental nos processos industriais de suspensão. Os sistemas dispersos são extremamente instáveis pois se a agitação cessa acontece a separação em duas fases. Para alcançar suficiente estabilidade é necessário um componente chamado surfactante ou emulsionante, na terminologia da tecnologia de polimerização em suspensão, geralmente referido como estabilizador ou estabilizante. Os surfactantes reduzem a tensão interfacial e ajudam na ruptura das gotas. Os estabilizantes são adsorvidos na superfície das gotas gerando uma camada protetora que impede a coalescência (ROSEN; KUNJAPPU, 2012).

Os estabilizantes desempenham um papel muito importante na estabilização das partículas de polímero em reatores de polimerização em suspensão. Os agentes de suspensão comumente empregados são polímeros polares, com caráter simultaneamente hidrofílico e hidrofóbico; um segundo tipo de estabilizantes são os compostos inorgânicos insolúveis em água adsorvidos na interface água/óleo. Também pode ser usado como estabilizante uma mistura de pó inorgânico com polímero orgânico ou surfactante (YUAN; KALFAS; RAY, 1991).

O estabilizante polimérico miscível na fase aquosa pode diminuir a tensão interfacial entre as gotas de monômero e a água, promovendo a dispersão das gotas. A eficiência dos agentes de suspensão é função das condições de operação, pois a tensão interfacial entre dois líquidos imiscíveis depende da temperatura, da concentração e da natureza química (por exemplo, grupamento hidroxila) dos agentes estabilizadores presentes na superfície da gota (LIU et al., 2017). Um dos mais importantes fenômenos que governam a estabilidade da suspensão é a adsorção do estabilizante sobre a superfície da fase dispersa. Um bom estabilizante deve adsorver rápido e fortemente na superfície da gota e formar uma barreira espessa (VIVALDO-LIMA et al., 1997). As moléculas estabilizantes são adsorvidas sobre a superfície das gotas de monômero, produzindo uma fina camada que quando ocorre a colisão evita a coalescência das gotas (YUAN; KALFAS; RAY, 1991).

A ação da tensão de cisalhamento e o aumento da velocidade de agitação geram a diminuição do diâmetro médio das gotas. Então, para uma mesma quantidade de monômero, a área interfacial se incrementa com a conseqüente necessidade de uma quantidade maior de estabilizante para cobrir toda a superfície da gota (LAZRACK; BOLAY; RICARD, 1998). Quando a agitação é muito alta, pode ocorrer também a dessorção do agente de suspensão, resultando na redução da espessura da camada

de proteção e alterando a eficiência do estabilizante. Dessa forma, uma agitação excessiva pode acabar contribuindo com ocorrência de aglomeração das partículas (MACHADO; LIMA; PINTO, 2007).

Alguns sólidos inorgânicos particulados podem estabilizar as gotas em suspensão. O ângulo de contato entre o líquido disperso e o sólido inorgânico é um fator crucial para determinar se um sólido inorgânico é um estabilizador ou um desestabilizador da polimerização em suspensão (O'SHIMA e TANAKA, 1982). Os sólidos que proporcionam um ângulo de contato relativamente grande (tal como hidróxido de alumínio) são estabilizadores em meios aquosos. Em contraste, aqueles que têm um ângulo de contato relativamente pequeno (tal como negro de fumo) tendem a ser desestabilizadores. Na prática, não é fácil medir ângulos de contato porque existem diferentes valores dependendo da combinação de sólido inorgânico e monômero utilizada (BROOKS, 2005).

Ao contrário dos estabilizantes poliméricos, muitos tipos de estabilizantes inorgânicos podem ser removidos após a reação de polimerização por lavagem com um ácido, uma base ou por meio de abrasão mecânica da superfície; tornando menor o nível de contaminação das partículas finais de polímero (DOWDING e VINCENT, 2000). Além disso, partículas inorgânicas são geralmente mais baratas que estabilizantes poliméricos e apresentam menor deposição na parede do reator (YUAN; KALFAS; RAY, 1991).

Um dos estabilizantes mais importantes é o Poli(Acetano de Vinila) (PVA) parcialmente hidrolisado, muitas vezes chamado de poli (álcool vinílico), mas isso é um equívoco, porque nem todos os grupos acetato são hidrolisados. O PVA é comercialmente caracterizado por duas propriedades: a viscosidade da solução aquosa, que está diretamente ligada à sua massa molar; e o grau de hidrólise. O aumento da massa molar e do grau de hidrólise gera um produto com melhores propriedades mecânicas, porém menos solúvel em água, em geral a variação dessas duas propriedades permite obter uma ampla variedade de resinas de PVA com propriedades específicas (BROOKS, 2005). Outro estabilizante polimérico de suspensão utilizado industrialmente em polimerização de estireno é a poli(n-vinil pirrolidona) (PVP) (SCHERZER et al., 1997), porque tem resistência adesiva em diferentes materiais, reticulação aprimorada e boa solubilidade na água (BOLTEN e TÜRK, 2011).

Na polimerização em suspensão os dispersantes utilizados raramente formam micelas coloidais, os níveis de estabilizantes são normalmente inferiores a 0,1 % em massa da fase aquosa (embora para os polímeros solúveis em água sejam utilizadas algumas vezes concentrações mais elevadas). Isto é muito mais baixo do que as

concentrações de surfactantes usados em polimerizações em emulsão (geralmente tão elevadas como 1–5 %) (ODIAN, 2004). Como as partículas formadas na polimerização em suspensão são relativamente grandes, o sistema de duas fases não pode ser mantido sem agitação, o que facilita a sedimentação (MACHADO; LIMA; PINTO, 2007).

2.3 PROCESSOS DESCONTÍNUOS DE POLIMERIZAÇÃO EM SUSPENSÃO

A primeira patente de um processo de polimerização em suspensão apareceu em 1909. Em 1920 foi construída a primeira planta comercial em escala industrial para a produção de poliestireno. A polimerização ocorria em tanques agitados operando em batelada, e a remoção de monômero residual não era praticada na época (GERRENS, 1982). Desde então a produção comercial está restringida aos processos descontínuos, geralmente conduzidos em tanques agitados e encamisados operando em batelada (NOGUEIRA et al., 2016).

Nos reatores de polimerização em suspensão, a agitação deve ser suficiente para gerar e manter, a DTG desejada (PODGÓRSKA, 2006). A homogeneização e o movimento da mistura reacional dentro do reator são influenciados pelo tipo de agitador e a geometria do tanque (OLDSHUE; MECHLER; GRINNEL, 1982). Devido ao efeito centrífugo, a presença de vórtices favorece a agregação das gotas e pode promover a coalescência indesejada, o que pode levar à deposição de polímero sobre o agitador ou nas paredes do reator (dependendo da densidade relativa das fases aquosa e não aquosa). O uso de defletores limita a não uniformidade na turbulência e restringe a formação de vórtices. O número de Reynolds na maioria dos reatores de polimerização em suspensão em grande escala é normalmente alto o suficiente para gerar um escoamento turbulento e o uso de regiões com defletores aumenta a demanda de potência (JAHANZAD; SAJJADI; BROOKS, 2013).

Nos sistemas descontínuos os reagentes são adicionados no início da polimerização e os produtos retirados apenas após o término da batelada, portanto a concentração do monômero e iniciador diminui com o tempo e a taxa de polimerização apresenta um comportamento dinâmico. O sistema de reação geralmente deve superar 75% de conversão para que as partículas não coalesçam, pois a elevada viscosidade das gotas de monômero–polímero faz com que estas grudem na parede e instalações internas do reator (sensores, chicanas, agitador), além das bombas e tubulações do sistema. A deposição do polímero na parede do reator durante a polimerização influencia a transferência de

calor e, conseqüentemente, a qualidade do produto final. (NOGUEIRA et al., 2012).

Na polimerização em suspensão geralmente é assumido que as duas fases possuem a mesma temperatura porque a transferência de calor entre as gotas em polimerização e a fase contínua é rápida. Em um estudo da polimerização em suspensão de metacrilato de metila (LAZRACK e RICARD, 1995), o diâmetro da gota excedeu 1 mm e foi observada uma maior temperatura na fase dispersa, as diferenças de temperatura foram suficientemente grandes para causar mudanças na qualidade do polímero. As pesquisas orientadas à otimização da produção nos reatores descontínuos procuram maximizar a qualidade do produto e minimizar os custos operacionais (MELO; BISCAIA JR.; PINTO, 2003).

2.3.1 Processos em batelada

A conversão alcançada por cada uma das partículas em reatores operando em regime de batelada é parecida, pois estas possuem o mesmo tempo de residência e estão sujeitas a perturbações similares ao longo da reação, ou seja, cada carga do reator fornece um polímero com propriedades bastante homogêneas (PINTO, 1990).

O reator em batelada tem as seguintes vantagens: pode ser operado facilmente, apresenta boa flexibilidade de produção e garante que a fase dispersa tenha o mesmo tempo de residência dentro do reator, o que em condições ideais permite alcançar conversões similares em cada uma das partículas. As desvantagens do reator em batelada são a baixa produtividade e a variabilidade da qualidade do produto formado entre uma batelada e outra (YOON, 1996). Na polimerização em cadeia, as variações das condições do meio fazem que as cadeias iniciem seu crescimento em instantes diferentes e como a formação de uma única cadeia representa apenas uma pequena fração do tempo total de uma batelada, o resultado é um polímero não homogêneo (NOGUEIRA; LONA; MACHADO, 2004).

A remoção de calor nos reatores de polimerização em suspensão pode ser um problema, especialmente na operação em batelada, quando o efeito gel provoca auto-aceleração na polimerização (YUAN; KALFAS; RAY, 1991). O coeficiente de transferência de calor total para um reator encamisado depende da natureza do material da parede. Coeficientes de transferência para os reatores de aço inoxidável são aproximadamente o dobro dos coeficientes encontrados para reatores de aço carbono revestidos com vidro (SHILLING et al., 2007).

2.3.2 Processos em semi-batelada

Muitas polimerizações em suspensão industrial são operações semi-batelada porque algum material entra no reator depois de ter iniciado a polimerização. Em alguns casos ocorre vaporização do monômero que ao ser condensado retorna ao reator, fornecendo um refluxo contínuo de monômero. Em outros casos, um processo semi-descontínuo é usado para controlar a composição do produto. Nas duas situações, monômero não convertido com baixa viscosidade é misturado com gotas de maior viscosidade. Os dois materiais podem permanecer separados por um significativo período de tempo, permitindo a formação de novas gotas com menor grau de polimerização (BROOKS, 2010).

Se os monômeros são voláteis à pressão de trabalho do reator, parte do calor pode ser removida de forma relativamente rápida por vaporização do monômero e a utilização de condensadores na parte superior do equipamento (NOGUEIRA et al., 2012).

2.4 PROCESSOS CONTÍNUOS DE POLIMERIZAÇÃO EM SUSPENSÃO

Em 1936, Basf Ag desenvolveu o primeiro processo contínuo para a produção de poliestireno, usando uma combinação de tanques agitados e reatores de coluna, mas a remoção do monômero residual era ainda uma tarefa pendente. A produção de poliestireno foi melhorada pela Dow Chemical ao desenvolver um processo em solução com a remoção do monômero e o solvente (GERRENS, 1982), e a Crown Products ao produzir poliestireno cristal com a combinação de tanques agitados e reatores tubulares (CHEN, 1994).

A transformação de uma operação de batelada em contínua está relacionada com o aumento da capacidade produtiva da planta industrial e da qualidade do produto, junto com a redução dos custos fixo e operacional (CARVALHO; SAYER; GIUDICI, 2005). A operação contínua além de diminuir o uso de reagentes, solventes ou outros materiais, melhora a segurança do processo permitindo inclusive trabalhar em condições extremas (LOBRY et al., 2015). Adicionalmente reduz perdas de processo e incrementa a capacidade de troca térmica (NOGUEIRA et al., 2004). Entretanto são poucos os estudos que abordam a alteração dos sistemas de polimerização heterogêneos de batelada em contínuo (PAQUET JR. e RAY, 1994; SAYER; PALMA; GIUDICI, 2002; NOGUEIRA et al., 2004; NOGUEIRA et al., 2012; LOBRY et al., 2015).

Os obstáculos para o desenvolvimento de sistemas de polimerização em suspensão contínuos aparecem desde o primeiro estágio, até à produção de gotículas, porque é necessário controlar o diâmetro médio das gotículas e a DTG. Nos reatores de tanque agitado em batelada o tempo necessário para ter gotas com tamanho médio estável usualmente está na faixa de 15 a 30 minutos (ANGLE e HAMZA, 2006; THERON; LE SAUZE; RICARD, 2010).

A dispersão inicial deve ser suficientemente estável para impedir a coalescência e a desestabilização durante a polimerização. Para satisfazer estes requerimentos, uma alternativa é o emprego de sistemas capazes de criar rapidamente gotas de tamanho controlado (LOBRY et al., 2015). No Quadro 9 são apresentados alguns dos sistemas contínuos que permitem ter gotas com tamanho médio estável em segundos e inclusive em microssegundos.

Quadro 9 – Sistemas contínuos para gerar rapidamente gotas estáveis

Sistema	Tempo de geração	Referências
Membranas		CHARCOSSET; LIMAYEM; FESSI, 2004
Rotor-Estator	0,1 – 1 s	URBAN et al., 2006
Misturador estático	0,04 – 0,08 s	THERON; LE SAUZE; RICARD, 2010 LOBRY et al., 2011 THERON e LE SAUZE, 2011
Moinhos coloidais		DAVIES, 1985 URBAN et al., 2006
Homogeneizador de alta pressão	0,1 – 3 ms	SCHULTZ et al., 2004
Misturador-Decantador		BAREGA; ZONDERVAN; DE HAAN, 2013
Coluna pulsada	Alguns minutos	TORAB-MOSTAEDI et al., 2011 LOBRY et al., 2013

Fonte: O Autor (2017).

Para os estágios reativos da polimerização em suspensão, os obstáculos ainda são maiores: a reação é altamente exotérmica, a fase dispersa apresenta baixa difusividade molecular e a viscosidade da mistura reacional aumenta significativamente com a conversão (NOGUEIRA et al., 2016). Para que um reator de fluxo contínuo opere com êxito, o tempo de residência deve ser adequado (muitas vezes algumas horas), sendo também necessário alcançar simultaneamente as seguintes condições: boa transferência de calor, pequenas regiões de

turbulência localizada e restrição do retro mistura global. Além de não possuir instalações internas, estrangulamentos ou regiões com fase gasosa. O equipamento deve dispor de um sistema de agitação que confira um escoamento fortemente turbulento (REICHERT et al., 1983).

A informação de sistemas contínuos para a polimerização em suspensão, se restringe a patentes (Quadro 10). Não se têm relatos sobre a aplicação real destes sistemas a um nível industrial, embora alguns dos processos tenham sido desenvolvidos e patenteados por parte de grandes empresas químicas.

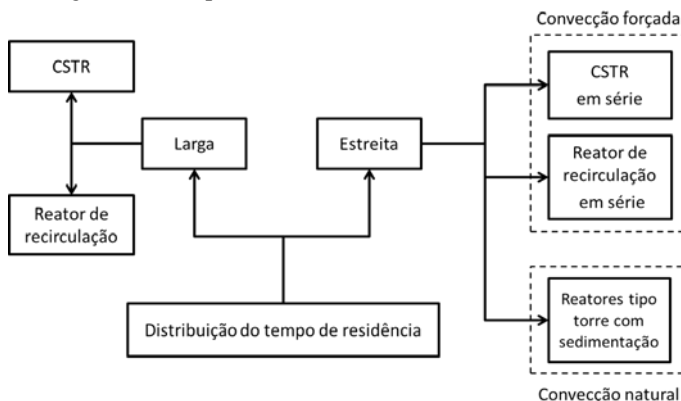
Quadro 10 – Patentes de sistemas contínuos para a polimerização em suspensão

Desenvolvida por:	Referência
Berg, Fritz e Gerstner	BERG; FRITZ; GERSTNER, 1939
Distillers Company	HUTCHINSON e STAUDINGER, 1951
Shanta	SHANTA, 1954
Hoechst Ag	HANS, 1955
Union Carbide Corporation	UNION CARBIDE CORPORATION, 1961
Dow Chemical Company	STARK, 1961
General Tire Ruber Company	BINGHAM, 1964
Cosden Oil Chemical Company	BROWN et al., 1965
Union Chimique Belge	MOMMACRTS, 1965
Basf Ag	KRAUSE e WOLF, 1966
ICI	IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES, 1967
Michelin	MICHELIN, 1967
Gulf Oil Canada	LANTHIER, 1970
Wacker-Chemie GmbH	WOLF e GOETZE, 1976
Dow Chemical Company	WARNER e LENG, 1978
Kanegafuchi Chemical Industry	KATO; UKU; MORIKAWA, 1982
Hoechst Ag	ENGELMANN; KLIPPERT; TZSCHOPPE, 1984
Hoechst Ag	KLIPPERT et al., 1984
Vairetti	VAIRETTI et al., 1984
Basf Ag	KEMPTER et al., 1996
Tomoe-gawa Paper Company	KAMIYAMA et al., 1997
Basf Ag	LAY et al., 1999
Huntsman Corporation	CRAIG e KLINGENSMITH, 1999
Willeke	WILLEKE, 2002

Fonte: O Autor (2017).

Nas patentes são relatadas as dificuldades da operação contínua dos sistemas de polimerização em suspensão. No reator os principais problemas são: a retirada contínua do polímero suspenso, a dificuldade para manter a estabilidade da suspensão e a complexidade do controle das propriedades morfológicas da partícula produzida. A presença de mistura com correntes de refluxo acrescenta os problemas, gerando uma larga distribuição de tempos de residência (UNION CARBIDE CORPORATION, 1961). Os diferentes sistemas contínuos de polimerização em suspensão patenteados podem ser divididos em processos com larga ou estreita distribuição de tempo de residência das partículas (Figura 7).

Figura 7 - Classificação dos processos contínuos de polimerização em suspensão registrados em patentes



Fonte: Adaptado de Nogueira et al. (2016).

2.4.1 Reatores contínuos com larga distribuição do tempo de residência

2.4.1.1 Reator contínuo tipo tanque agitado (CSTR)

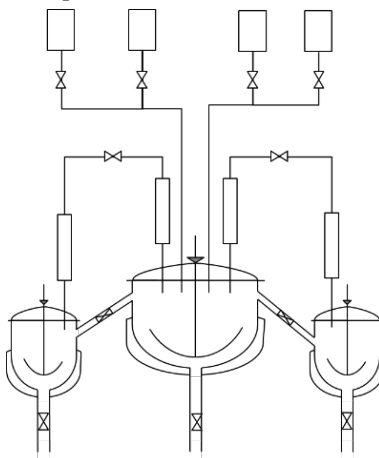
O CSTR é um reator convencional com alimentação contínua do monômero e os outros reagentes, e simultaneamente com a remoção da mistura de produtos. Os reatores CSTR podem apresentar vários estados estacionários, oscilações autossustentadas e comportamento caótico; o qual tem sido verificado em numerosos estudos do comportamento do reator CSTR na polimerização via radicais livres (MELO et al., 2001).

A adequada aplicação do CSTR em processos de polimerização reduz, em certa medida, os problemas encontrados na remoção de calor em reatores operando em regime de batelada e tubulares, devido ao efeito de arrefecimento a partir da adição de alimentação frio e a remoção do calor de reação com o efluente. Embora os equipamentos adicionais possam ser significativos, para a produção industrial o CSTR é economicamente atraente e fornece produtos com qualidade consistente (EBEWELLE, 2000).

Na operação contínua usando apenas um reator CSTR é obtida uma larga distribuição do tempo de residência, no qual o produto não é homogêneo (YUAN; KALFAS; RAY, 1991). Não é possível obter elevadas conversões porque a mistura reacional atinge uma alta viscosidade, constituindo uma dificuldade para o controle da temperatura e, conseqüentemente, da distribuição da massa molar do polímero. Dados práticos de projeto consideram apenas uma conversão no máximo 60 %, principalmente por questões econômicas, e qualquer polimerização além deste limite, deve ser obtida em um reator tubular (NOGUEIRA; LONA; MACHADO, 2004).

A Figura 8 apresenta o sistema patenteado pela Hoechst Ag (1955), o equipamento principal, responsável pela polimerização é uma autoclave dotada de agitação, com uma ou mais saídas laterais (ladrões) para permitir o transbordamento da suspensão para vasos agitados adjacentes (HANS, 1955).

Figura 8 - Esquema do sistema reacional patenteado pela Hoechst Ag para a polimerização contínua em suspensão

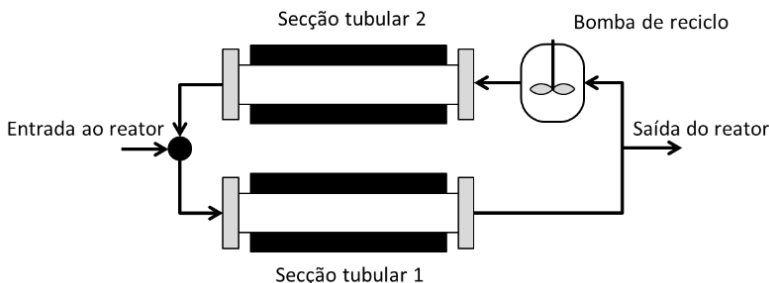


Fonte: Adaptado de Hans (1955).

2.4.1.2 Reator de recirculação (reator tipo loop)

O tubo de sucção ou reator de recirculação pode ter diferentes configurações, uma delas consiste de um par de reatores tubulares contínuos, cujas extremidades estão ligadas, de um lado, com a entrada da alimentação e, no outro lado, com a corrente de saída e a uma bomba de reciclo, Figura 9. No ponto de alimentação é assumida mistura perfeita no enquanto que o ponto de saída é considerado como um simples divisor (MELO; BISCAIA JR.; PINTO, 2003).

Figura 9 - Esquema de reator de recirculação



Fonte: Adaptado de Melo, Biscaia Jr. e Pinto (2003).

O reator de recirculação não é uma tecnologia nova, na década de 1960 foi registrada a primeira patente para a produção de poliolefinas utilizando um reator de recirculação pela Phillips Petroleum Company (FERRERO e CHIOVETTA, 1990). Mas o estudo do comportamento dinâmico para reações de polimerização no reator de recirculação é relativamente recente (MELO; BISCAIA JR.; PINTO, 2003; GAO et al., 2010; YAN; LUO; GUO, 2011; YAN et al., 2011; YANG et al., 2013). As referências na literatura científica e em patentes sobre a aplicação da tecnologia do reator de recirculação nos processos de polimerização em suspensão são escassas (TANAKA e IZUMI, 1985; TANAKA e HOSOGAI, 1990; HOSOGAI e TANAKA, 1992a; HOSOGAI e TANAKA, 1992b; WILLEKE, 2002; CABRAL et al., 2003).

Devido ao contato das gotas de monômero alimentadas e as gotículas recicladas no reator de recirculação e em geral nos sistemas com recirculação de gotículas que têm alguma fração de polímero, ocorrem distúrbios no crescimento das partículas inclusive com a possibilidade de conversões superiores por excessivo tempo de residência (UNION CARBIDE CORPORATION, 1961). O crescimento diferenciado das gotas ocasiona sérios problemas no controle do tamanho médio e da DTP do produto (KIREEV et al., 2006).

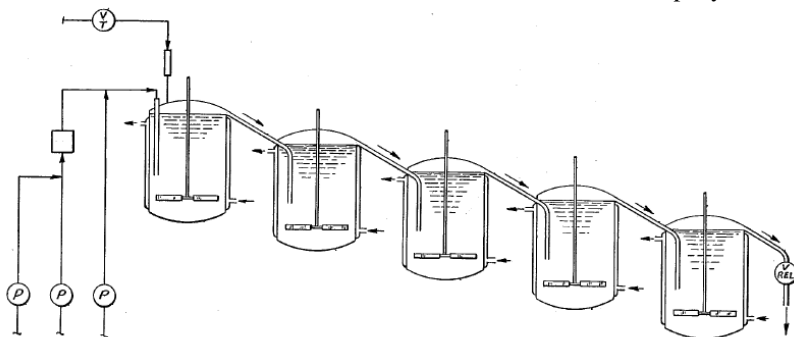
2.4.2 Reatores contínuos com distribuição estreita do tempo de residência

Os processos que utilizam reatores com uma distribuição estreita do tempo de residência, ainda podem ser divididos em aqueles com separação por sedimentação natural das partículas (convecção natural) e os restantes chamados sistemas de convecção forçada (REICHERT et al., 1983).

2.4.2.1 Convecção forçada

Dow Chemical Company em 1961 patenteou um processo contínuo de polimerização em suspensão empregando uma série de vasos reacionais em cascata, todos agitados para promover a dispersão do monômero no meio contínuo, Figura 10 (STARK, 1961). O nível de reagentes em qualquer um dos vasos deve ser inferior ao nível do vaso anterior, de forma que a dispersão reativa possa transbordar e escoar por gravidade através dos dutos conectores, para o próximo vaso. Os dutos conectores têm alta possibilidade de aglomeração e coalescência das gotas, porque a dispersão neles não se encontra em regime turbulento. A taxa de polimerização determina o número de zonas reacionais necessárias para conduzir a polimerização, comumente variando entre cinco e dez zonas. A taxa de conversão cada zona depende do tamanho do vaso reacional, então é possível ter diferentes tempos de residência em cada uma delas (NOGUEIRA et al., 2012).

Figura 10 - Esquema do sistema para a polimerização contínua em suspensão a partir de monômeros etilênicos insaturados da Dow Chemical Company



Fonte: Stark (1961).

Alguns trabalhos relatam a utilização eficiente da coluna pulsada como alternativa para evitar o entupimento. O reator compartimentado oscilatório (OBR) em batelada tem sido utilizado para conduzir a polimerização em suspensão em escala de laboratório, obtendo DTP e massas molares comparáveis com as de um reator tipo tanque agitado convencional (Quadro 11). Nos estudos publicados é possível observar que o tamanho das gotas no OBR é afetado por parâmetros como: a oscilação, a fração da fase dispersa, a concentração de surfactante, a espessura e tipo do defletor.

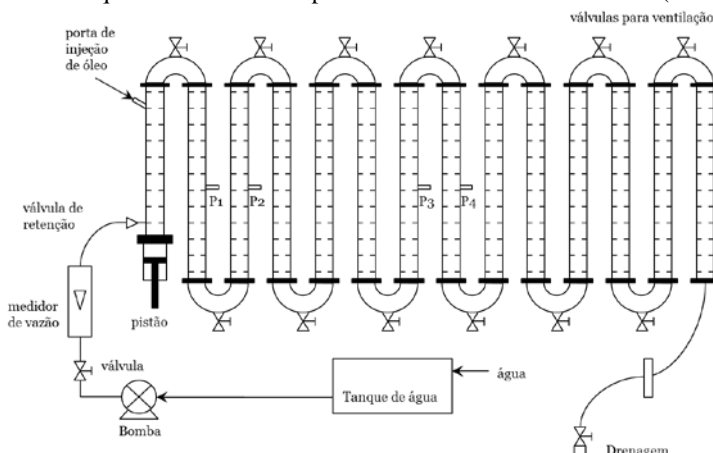
Quadro 11 – Publicações sobre a OBR em batelada para conduzir a polimerização em suspensão

ZHANG; NI; MUSTAFA, 1996	NI et al., 1998
NI; ZHANG; MUSTAFA, 1998	NI; ZHANG; MUSTAFA, 1999
NI et al., 2001	NI et al., 2002

Fonte: O Autor (2017).

Na Figura 11 é apresentado o OBR em configuração contínua, denominado reator compartimentado oscilatório contínuo (COBR). No COBR o fluido passa por um conjunto de tubos que se encontram igualmente espaçados. Todos os tubos possuem defletores de orifícios, sendo parâmetros de projeto o diâmetro e o espaçamento do defletor. A mistura ocorre mediante vórtices gerados periodicamente manipulando-se a frequência e a amplitude da oscilação (NI e PEREIRA, 2000; PEREIRA e NI, 2001).

Figura 11 - Esquema do reator compartimentado oscilatório contínuo (COBR)



Fonte: Pereira e Ni (2001).

A única descrição disponível na literatura da utilização do COBR na polimerização corresponde aos testes realizados para a polimerização em suspensão de acetato de vinila a polimerização alcançou 30 % de conversão em massa. Durante a polimerização foram observadas algumas incrustações na parede do reator, mas em geral os resultados obtidos podem ser considerados como promissores (LOBRY et al., 2015).

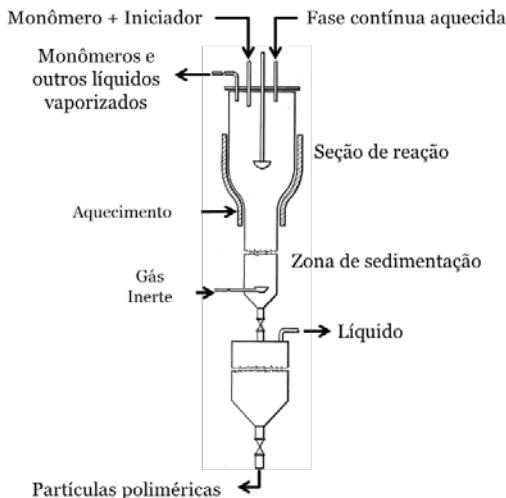
2.4.2.2 Convecção natural

A aplicação nas reações de polimerização dos reatores tubulares é atrativa, porque possuem grande área superficial para troca térmica e ainda simplicidade geométrica. Estas características reduzem os custos fixos e operacionais (DOWDING; GOODWIN; VINCENT, 2000). Mas seu emprego na polimerização heterogênea contínua é limitado, devido especialmente ao entupimento do reator tubular, ocasionado pela aglomeração descontrolada das gotículas durante a fase viscosa (LOBRY et al., 2015). Na prática, é improvável que as forças de cisalhamento necessárias para promover o quebramento das gotas sejam encontradas em reatores tubulares (REICHERT et al., 1983; DOWDING; GOODWIN; VINCENT, 2000).

Independente do posicionamento do reator tubular (vertical ou horizontal) deve haver uma relação ótima entre o número de Reynolds axial (velocidade de escoamento através do tubo) e o radial (frequência da agitação), para uma determinada razão entre o espaçamento dos impelidores e o diâmetro do reator, de forma que os padrões de mistura gerados por cada um dos impelidores se desenvolvam completamente e não interajam uns com os outros. Um parâmetro de suma importância que influencia a distribuição dos valores de conversão é a DTP. Com relação ao tempo de residência das fases ao longo do tubo agitado, quando este estiver posicionado na direção horizontal, o tempo de residência de ambas as fases será similar. Para o reator posicionado verticalmente se tem uma grande diferença entre os tempos médios de residência das fases contínua e orgânica, devido à superposição das forças de empuxo e sedimentação. Consequentemente o tempo de residência da fase dispersa será usualmente mais estreito do que o da fase contínua nas mesmas condições, motivo pelo qual o valor médio da conversão é menor (REICHERT et al., 1983).

Uma patente de 1954 é a primeira descrição de um processo de polimerização contínua para compostos vinílicos em suspensão com seção de sedimentação (Figura 12). Para manter a operação contínua, o reator tem alimentação constante das fases orgânica e aquosa na parte superior e remoção do polímero pela parte inferior (SHANTA, 1954).

Figura 12 - Esquema de reação para a produção contínua de polímeros em suspensão com seção de sedimentação



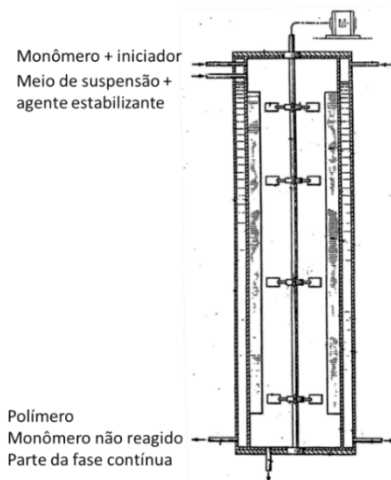
Fonte: Shanta (1954).

O equipamento proposto é constituído por uma seção de reação, com um agitador dotado de apenas um impelidor, e uma seção de sedimentação das partículas produzidas. A particularidade deste equipamento é o borbulhamento de nitrogênio na base da zona de sedimentação, eliminando o oxigênio do sistema e melhorando as propriedades de mistura, pois as bolhas atuam como chicanas, ocorrendo a redução da taxa de coalescência entre as partículas (SHANTA, 1954).

Outro sistema de polimerização contínua com sedimentação foi desenvolvido pela Union Carbide Corporation (1961). No equipamento apresentado (Figura 13), a fase orgânica (monômero e iniciador) e o meio de suspensão (água e agente estabilizante), são adicionados pela parte superior da torre, enquanto que o polímero formado, o monômero não reagido e parte da fase contínua são continuamente removidos pelo fundo do equipamento, através de uma zona de decantação. A câmara de reação compreende um reator pressurizado disposto verticalmente, com uma grande relação entre a altura e o diâmetro. O conteúdo do reator é agitado por três ou mais impelidores de fluxo radial, presos a uma única haste rotativa disposta verticalmente. Estes impelidores dispersam a fase orgânica na fase aquosa sob a forma de gotas, formando uma suspensão. Uma característica importante do equipamento é que a distância entre os impelidores aumenta na direção do topo para a base da torre de

polimerização, fornecendo uma série de zonas de conversão sobrepostas, mecanicamente agitadas, pelas quais as gotas de monômero-polímero migram à medida que a densidade das mesmas aumenta com a evolução da conversão do monômero.

Figura 13 - Reator em forma de torre para produzir continuamente polímeros em suspensão



Fonte: Union Carbide Corporation (1961).

A intensidade de agitação requerida para manter a estabilidade da suspensão diminui na medida em que as densidades das fases se aproximam. Por este motivo, a distância entre os impelidores aumenta na direção do topo para a base da torre de polimerização. Isto reduz a recirculação das partículas, o que resultaria em uma conversão excessiva e no crescimento diferenciado das partículas, fornecendo um produto polimérico de conversão e tamanho uniforme. Segundo os autores, comparado com os sistemas em batelada comumente empregados para conduzir reações de polimerização em suspensão, o processo contínuo apresentado nesta patente fornece um polímero mais uniforme, com menores variações de massa molar, de composição química e da DTP (UNION CARBIDE CORPORATION, 1961).

Procurando melhorar o conhecimento dos reatores tipo torre com sedimentação, na UFSC foi desenvolvido e construído um reator tubular em escala piloto (NOGUEIRA et al., 2012). No reator tubular vertical agitado foram avaliados os efeitos da variação de parâmetros operacionais e da configuração do sistema de agitação sobre as características finais das partículas poliméricas produzidas mediante a polimerização de

estireno em suspensão em regime de batelada. Os resultados obtidos mostraram que o comportamento do reator durante a polimerização em suspensão é diferente daquele verificado nos reatores tipo tanque agitado (NOGUEIRA et al., 2016).

2.5 MODELAGEM DA POLIMERIZAÇÃO EM SUSPENSÃO DE ESTIRENO

A modelagem matemática é um instrumento bastante utilizado na Engenharia Química, devido à possibilidade que oferece em prever condições operacionais sem interferir no sistema operante. Um sistema pode ter muitos modelos, cada um representando uma visão diferente do sistema. Na polimerização em suspensão ocorrem dois processos simultâneos em um só sistema, por uma parte a dispersão do monômero na fase aquosa, com a ajuda da agitação e os estabilizadores, e por outra parte a reação de polimerização mediante a qual as gotas de monômero são transformadas em partículas poliméricas (MACHADO et al., 2002).

Um número elevado de publicações referênciam o uso da Fluidodinâmica Computacional (*Computational Fluid Dynamics* – CFD) para pesquisar o comportamento da turbulência em dispersões. Algo similar acontece com o Modelo de Balanço Populacional (*Population Balance Model* – PBM) como ferramenta para analisar a evolução dos sistemas particulados (GAO et al., 2016). A dinâmica da cinética e do comportamento de dispersão líquido-líquido na polimerização em suspensão, para tanques agitados em batelada, é descrita detalhadamente empregando modelos acoplados CFD–PBM (Quadro 12).

Quadro 12 – Algumas publicações sobre polimerização em suspensão empregando CFD e PBM

Ferramenta	Referências
CFD	POUBEL et al., 2009 NOGUEIRA et al., 2016
BPM	ALVAREZ; ALVAREZ; HERNANDEZ, 1994 KIPARISSIDES, 2006 KOTOULAS e KIPARISSIDES, 2006 FARAHZADI e SHAHROKHI, 2010 BÁRKÁNYI; NÉMETH; LAKATOS, 2013
CFD–BPM	NOGUEIRA; PINTO; VIANNA JR., 2012 FELICE; OLIVEIRA; MACHADO, 2015 XIE e LUO, 2017

Fonte: O Autor (2017).

A reação de polimerização acontece somente na fase dispersa, em cada gota, devido à presença de monômero e iniciador, ocorre uma polimerização em massa por radicais livres. A evolução da polimerização pode ser descrita empregando um modelo cinético. Para cinética de polimerização do estireno, a principal referência é o modelo cinético de iniciação térmica proposto por Hui e Hamielec (1972). O modelo tem resultados satisfatórios para conversão e massa molar média na polimerização térmica do estireno, nas faixas de temperatura de 100 a 200°C e de conversão de 0 a 100%. O modelo considera que todas as constantes são independentes do comprimento da cadeia, mas variam com a conversão. As constantes cinéticas obtidas para cada etapa de reação são as utilizadas na maioria dos estudos de polimerização do estireno (XIE e LUO, 2017).

A modelagem da cinética de polimerização é basicamente a determinação da conversão e da massa molar média do polímero no tempo. Para um volume total de mistura de reação (V), a conversão do monômero (χ) é definida por:

$$\chi = 1 - \frac{M V}{M_0 V_0} \quad (13)$$

O subscrito 0 indica a condição inicial. Como normalmente a densidade do monômero (ρ_M) é menor que a do correspondente polímero (ρ_P), o fator de contração de volume se define por:

$$\delta_P = 1 - \frac{\rho_M}{\rho_P} \quad (14)$$

Então é possível determinar a variação do volume de reação por:

$$V = V_0(1 - \delta_P \chi) \quad (15)$$

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

$$\frac{dV}{dt} = -V_0 \delta_P \frac{d\chi}{dt} \quad (16)$$

Os balanços de massa para as cadeias poliméricas (cadeias vivas e mortas) presentes no meio reacional geram um número infinito de equações diferenciais ordinárias (ODE), uma vez que cada espécie presente na reação (diferenciadas pelo tamanho da cadeia) necessita de uma equação diferencial que represente o seu balanço de massa particular (OH et al., 2017).

2.5.1 Método dos momentos

O Método dos momentos é uma técnica matemática capaz de acoplar um sistema com infinitas ODE e reduzir o número de equações do modelo matemático. Consiste em calcular os momentos estatísticos das distribuições de tamanhos das cadeias vivas e mortas presentes no reator, restringindo a análise baseada nas grandezas estatísticas. Os três primeiros momentos de cada distribuição são os mais importantes, por conterem todas as informações necessárias para a determinação das massas molares médias ponderal e numérica do polímero formado. O momento de ordem zero representa a concentração total de cadeias de polímero em base molar; o momento de primeira ordem representa o número total de unidades de monômero contidas no polímero; e, finalmente, o momento de segunda ordem representa a heterogeneidade da distribuição das massas molares no polímero produzido (MASTAN e ZHU, 2015).

2.5.2 Balanço Populacional (BP)

O BP é uma ferramenta amplamente utilizada na análise de processos envolvendo sistemas particulados, incluindo a cristalização, a fabricação de farmacêuticos, o crescimento microbiano e de populações de células. Em todos esses processos, o objetivo é prever a evolução da distribuição de uma ou mais propriedades que caracterizam o indivíduo, partículas ou entidades, e a Equação do Balanço Populacional (EBP) dinâmica é em essência descreve a evolução dinâmica da distribuição do tamanho da propriedade característica (RIGOPOULOS e JONES, 2003).

A EBP de um modo geral, é um balanço de entrada e saída de fluxos de uma população dispersa especificada por seu tamanho, em um sistema que pode possuir várias dimensões. A EBP deve ser submetida às condições de contorno e inicial, cujas características são exclusivas para cada estudo de caso, e podem envolver termos tais como quebra, coalescência, crescimento e transporte em sistemas contendo uma fase contínua e pelo menos uma fase dispersa (ZERRADI et al., 2016).

A EBP basicamente contabiliza as partículas que constituem a fase dispersa numa fase contínua, as quais podem formar-se ou desaparecer do sistema. O número total de partículas de um estado em determinado espaço num sistema pode ser alterado por processo de surgimento de novas partículas (processo de nascimento) e pela extinção das existentes (processo de morte). O surgimento de novas partículas e a extinção das partículas existentes podem ocorrer devido à quebra e coalescência das

partículas (RAMKRISHNA, 2000; FELICE; OLIVEIRA; MACHADO, 2015).

Na formulação do BP, a distribuição das partículas é considerada contínua no domínio do volume e geralmente é descrita por uma função de densidade numérica, $n_{(V,t)}$, de tal modo que $n_{(V,t)}dV$ representa o número de partículas por unidade de volume na faixa de tamanho do volume diferencial $(V, V + dV)$. Para o cálculo da evolução de DTP no processo de polimerização em suspensão, na faixa de tamanho do volume diferencial, a taxa de mudança da função de densidade de número em relação ao tempo e ao volume é dada pela seguinte EBP (RAMKRISHNA, 2000):

$$\begin{aligned} \frac{\partial [n_{(V,t)}]}{\partial t} = & \int_V^{V_{max}} \beta_{(U,V)} u_{(U)} g_{(U)} n_{(U,t)} dU \\ & + \int_{V_{min}}^{V/2} k_{(V-U,U)} n_{(V-U,t)} n_{(U,t)} dU \\ & - g_{(V)} n_{(V,t)} - n_{(V,t)} \int_{V_{min}}^{V_{max}} k_{(V,U)} n_{(U,t)} dU \end{aligned} \quad (17)$$

O primeiro termo do lado direito representa a taxa de geração de partículas devido à quebra de partículas de tamanho $U > V$. A função $\beta_{(U,V)}$ representa a probabilidade de formar uma partícula de volume V a partir da quebra de uma partícula de tamanho U . A função $u_{(U)}$ representa o número de partículas formadas da quebra de uma partícula de volume U e $g_{(U)}$ é a taxa de quebra de partículas de volume U . O segundo termo do lado direito representa a taxa de geração de partículas na faixa de tamanho do volume diferencial devido à coalescência entre duas partículas menores. O termo $k_{(U,V)}$ é a taxa de coalescência entre partículas de volumes U e V . O terceiro e quarto termos representam as taxas de consumo das partículas devido à quebra e coalescência, respectivamente. Por meio da integração do número da densidade no espaço determinado é obtido o número de partículas em qualquer região do espaço (RAMKRISHNA, 2000).

A EBP é do tipo integro diferencial-parcial não linear, com condição de contorno e raramente admite solução analítica, sendo necessária a utilização de técnicas numéricas (ZHUA; DORAO; JAKOBSEN, 2008). A solução dos sistemas ODE associados com a conversão e os momentos da distribuição de massas moleculares, é um problema numericamente mais simples que a descrição da DTP em polimerização em suspensão mediante a solução da EBP, porque a

eficiência dos diferentes métodos de solução da EBP apresenta variação dependendo dos fenômenos predominantes (KIPARISSIDES et al., 2004). Empregar uma malha de discretização mais “fina” reduz o erro da aproximação, mas aumenta o tamanho do sistema a ser resolvido (maior número de equações discretizadas resultantes) e, portanto, a solução apresenta incremento nos requerimentos computacionais. Para o sistema resultante o aumento da rigidez numérica (sistemas numericamente mal condicionados) está associada com uma discretização mais fina (ALVAREZ; ALVAREZ; HERNANDEZ, 1994).

Os métodos de discretização podem ser classificados em discretizações pontuais (pontos discretos) ou por intervalos (classes). Na discretização pontual é requerida alguma forma de interpolação da solução entre os pontos de discretização. Nos métodos de discretização por classes a distribuição é constante dentro de cada intervalo de discretização, e o espaçamento dos intervalos pode ser constante, ou variável segundo uma função linear ou geométrica. No Quadro 13 são apresentados alguns dos exemplos dos diversos métodos de solução numérica da EBP encontrados na literatura.

Quadro 13 – Exemplos dos métodos de solução numérica da EBP

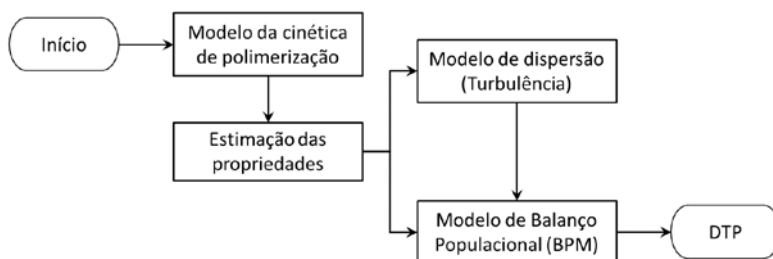
Método	Referência
Diferenças finitas	KIPARISSIDES, 1990
Colocação ortogonal e colocação ortogonal em elementos finitos	ALVAREZ; ALVAREZ; HERNANDEZ, 1994 GELBART e SEINFELD, 1980
Mínimos quadrados	DORAO e JAKOBSEN, 2006a SOLSVIK e JAKOBSEN, 2012
Galerkin, elementos finitos	NICMANIS e HOUNSLOW, 1989
Galerkin com ondaletas	CHEN et al, 1996 DORAO e JAKOBSEN, 2006b
Balanco populacional discretizado (“DPB”)	HOUNSLOW et al., 1988 KIRSE e BRIESEN, 2015
Das classes	MARCHAL et al., 1988 CHATZI e KIPARISSIDES, 1992
Dos pivôs fixos	GIRI e HAUSENBLAS, 2013
Dos pivôs móveis	BRIESEN, 2009
Malha adaptativa explícita	SEWERIN e RIGOPOULUS, 2017
Quadratura seccional de momentos	ALZYOD; ATTARAKIHA; BART, 2016

Fonte: O Autor (2017).

3 DESENVOLVIMENTO DO MODELO MATEMÁTICO PARA A POLIMERIZAÇÃO EM SUSPENSÃO

O modelo matemático desenvolvido procura prever a evolução da DTP na polimerização do estireno nos processos de batelada e contínuo. A modelagem leva em conta as interações das condições de mistura e a cinética das reações de polimerização nas gotas mediante um esquema modular (Figura 14). O modelo consiste em quatro partes principais; o modelo cinético para descrever a evolução no tempo da conversão e da massa molar média do polímero, a estimação das propriedades, o modelo de dispersão turbulenta e o Modelo de Balanço Populacional. A ferramenta de implementação numérica do modelo foi o software Wolfram Mathematica.

Figura 14 - Fluxograma geral da modelagem da DTP no processo de polimerização em suspensão



Fonte: O Autor (2017).

No presente capítulo são apresentadas de maneira resumida cada uma das partes que constituem o modelo, assim como as principais considerações e simplificações realizadas.

3.1 MODELO DA CINÉTICA DE POLIMERIZAÇÃO

No presente trabalho foi empregado o modelo de iniciação térmica proposto por Hui e Hamielec (1972). No Quadro 14 aparecem especificadas as considerações propostas no modelo cinético, junto com o conjunto de equações diferenciais ordinárias obtidas para determinar as taxas de consumo de cada componente na polimerização, quando é aplicada a hipótese da homogeneidade das gotas.

Quadro 14 – Modelo ODE para determinar as taxas de consumo de cada componente na polimerização térmica por radicais livres

Iniciador (I)

$$\frac{d(VI)}{Vdt} = k_d I \quad (18)$$

Radical (R^*)

$$\frac{d(VR^*)}{Vdt} = 2fk_d I - k_t R^* M \quad (19)$$

Monômero (M)

$$\frac{d(VM)}{Vdt} = - \left[k_t R^* + (k_p + k_f) \sum_{k=1}^{\infty} P_k^* \right] M \quad (20)$$

Radical polimérico (P_1^*)

$$\frac{d(VP_1^*)}{Vdt} = \left[k_f \sum_{k=1}^{\infty} P_k^* - k_t R^* - (k_p + k_f) P_1^* \right] M - k_t \sum_{k=1}^{\infty} P_1^* P_k^* \quad (21)$$

Cadeias vivas (P_j^*) ($j = 2, 3, 4, \dots$)

$$\frac{d(VP_j^*)}{Vdt} = [k_p P_{j-1}^* - (k_p + k_f) P_j^*] M - k_t \sum_{k=1}^{\infty} P_j^* P_k^* \quad (22)$$

Polímero (P_j) ($j = 1, 2, \dots$)

$$\frac{d(VP_j)}{Vdt} = k_t \left[P_j^* M + \frac{1}{2} \sum_{k=1}^{j-1} P_k^* P_{j-k}^* \right] \quad (23)$$

Considerações

- A iniciação inclui a taxa da polimerização espontânea.
- É considerada a reação de transferência de cadeia para o monômero.
- A terminação acontece unicamente por combinação.
- A eficiência do iniciador é constante, e seu valor depende do iniciador empregado.
- Se leva em conta o possível efeito gel.
- Todas as gotas apresentam homogeneidade.
- Os radicais apresentam estado pseudo-estacionário.

Fonte: O Autor (2017).

Aplicando o método dos momentos às taxas de consumo de cada componente, e rearranjando as equações de balanço, o modelo fica representado pelo conjunto de equações diferenciais especificadas no Quadro 15.

Quadro 15 – Modelo ODE dos momentos para as taxas de consumo na polimerização térmica por radicais livres

Iniciador (I)

$$\frac{dI}{dt} = -\left(k_d + \frac{1}{V} \frac{dV}{dt}\right)I \quad (24)$$

Radical (R^*)

$$\frac{dR^*}{dt} = 2fk_dI - \left(k_tM + \frac{1}{V} \frac{dV}{dt}\right)R^* \quad (25)$$

Monômero (M)

$$\frac{dM}{dt} = -\left[(k_p + k_f)\lambda_0 + k_tR^* + \frac{1}{V} \frac{dV}{dt}\right]M \quad (26)$$

Momento de ordem zero das cadeias vivas (λ_0)

$$\frac{d\lambda_0}{dt} = k_tR^*M - \left(k_t\lambda_0 + \frac{1}{V} \frac{dV}{dt}\right)\lambda_0 \quad (27)$$

Momento de primeira ordem das cadeias vivas (λ_1)

$$\frac{d\lambda_1}{dt} = [k_tR^* + (k_p + k_f)\lambda_0 - k_f\lambda_1]M - \left(k_t\lambda_0 + \frac{1}{V} \frac{dV}{dt}\right)\lambda_1 \quad (28)$$

Momento de segunda ordem das cadeias vivas (λ_2)

$$\frac{d\lambda_2}{dt} = [k_tR^* + (k_p + k_f)\lambda_0 + 2k_p\lambda_1 - k_f\lambda_2]M - \left(k_t\lambda_0 + \frac{1}{V} \frac{dV}{dt}\right)\lambda_2 \quad (29)$$

Momento de ordem zero das cadeias mortas (μ_0)

$$\frac{d\mu_0}{dt} = \left(\frac{1}{2}k_t\lambda_0 + k_fM\right)\lambda_0 - \frac{\mu_0}{V} \frac{dV}{dt} \quad (30)$$

Momento de primeira ordem das cadeias mortas (μ_1)

$$\frac{d\mu_1}{dt} = (k_t\lambda_0 + k_fM)\lambda_1 - \frac{\mu_1}{V} \frac{dV}{dt} \quad (31)$$

Momento de segunda ordem das cadeias mortas (μ_2)

$$\frac{d\mu_2}{dt} = k_t\lambda_1^2 + (k_t\lambda_0 + k_fM)\lambda_2 - \frac{\mu_2}{V} \frac{dV}{dt} \quad (32)$$

Momento de ordem k da distribuição de tamanhos de cadeias vivas

$$\lambda_k = \sum_{n=1}^{\infty} n^k P_n^*$$

Momento de ordem k da distribuição de tamanhos de cadeias mortas

$$\mu_k = \sum_{n=1}^{\infty} n^k P_n$$

Fonte: O Autor (2017).

Para qualquer instante de tempo os momentos são calculados pelas equações diferenciais, mas para o instante inicial ($t = 0$), utilizando a hipótese de estado quase estacionário para os radicais, as equações obtidas para a concentração total de radicais (que é o momento de ordem zero dos radicais) e para os demais momentos dos radicais são as especificadas no Quadro 16.

Quadro 16 – Equações para determinar os momentos iniciais das cadeias vivas

$$\lambda_0 = \sqrt{\frac{2fk_dI}{k_t}} \quad (33)$$

$$\lambda_1 = \left[1 + \frac{k_pM}{k_t\lambda_0 + k_fM} \right] \lambda_0 \quad (34)$$

$$\lambda_2 = \left[1 + \frac{2k_pM}{k_t\lambda_0 + k_fM} \right] \lambda_1 \quad (35)$$

Fonte: Mandal (2013)

O principal objetivo da polimerização em suspensão é a produção de um polímero com propriedades moleculares (massa molar e índice de polidispersão) e morfológicas (tamanho médio e distribuição dos tamanhos das partículas) homogêneas (BROOKS, 2005). No Quadro 17 são especificadas as equações empregadas na estimação das massas molares médias e, a polidispersidade ou índice de polidispersão (uma medida da dispersão da distribuição de massas molares).

Quadro 17 – Conjunto de equações empregadas na estimação das massas molares médias e a polidispersidade

Massa molecular média numérica	$\overline{M}_n = W_m \frac{\mu_1 + \lambda_1}{\mu_0 + \lambda_0}$	(36)
--------------------------------	--	------

Massa molecular média mássica	$\overline{M}_w = W_m \frac{\mu_2 + \lambda_2}{\mu_1 + \lambda_1}$	(37)
-------------------------------	--	------

Índice de polidispersão	$PD = \frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n}$	(38)
-------------------------	--	------

Fonte: Mandal (2013)

As constantes das taxas das reações apresentam uma considerável variabilidade entre os trabalhos presentes na literatura, além de não existirem maneiras para que sejam determinadas experimentalmente as constantes das taxas de transferência de cadeia. Os parâmetros cinéticos empregados no presente trabalho são apresentados no Quadro 18.

Quadro 18 – Constantes cinéticas empregadas na polimerização de estireno por radicais livres

Decomposição do iniciador:	$k_d = 2,2896 \times 10^{14} e^{-13705,6/T}$	(39)
Propagação	$k_p = 1,0910 \times 10^{10} e^{-3548,6/T}$	(40)
Iniciação	$k_i = 1 \times 10^{-8} k_p$	(41)
Transferência de cadeia para o monômero	$k_f = k_p e^{-3212/T}$	(42)
Terminação por combinação	$k_t = k_{t0} \exp \left\{ -2 \sum_{j=1}^3 [A_{kj} + B_{kj} T] x(t)^j \right\}$ $k_{t0} = 1,7 \times 10^{12} e^{-1141,42/T}$ $A_{k1} = 2,57 \quad B_{k1} = -5,05 \times 10^{-3}$ $A_{k2} = 9,56 \quad B_{k2} = -1,76 \times 10^{-2}$ $A_{k3} = -3,03 \quad B_{k3} = 7,85 \times 10^{-3}$	(43)

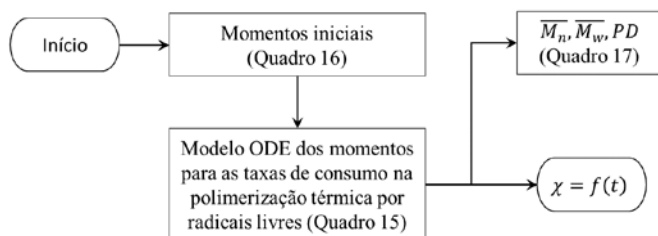
Considerações:

- O efeito gel está incluído na constante de terminação por combinação Hui e Hamielec (1972).
- Todas as temperaturas devem ser utilizadas em graus Kelvin.

Fonte: Achilias e Kiparassides (1992).

Na Figura 15 é apresentado o fluxograma do modelo cinético.

Figura 15 - Fluxograma do modelo cinético



Fonte: O Autor (2017).

3.2 ESTIMAÇÃO DAS PROPRIEDADES FÍSICAS

O Quadro 19 contém as correlações empíricas e semi-empíricas empregadas na estimação das propriedades do monômero, do polímero e da fase dispersa. As propriedades da fase dispersa mudam com a conversão do monômero. Cada correlação é obtida a partir de sistemas e condições operacionais específicas.

Quadro 19 – Correlações para a estimação das propriedades da fase dispersa

Monômero		
Densidade	$\rho_M = 0,924 - 8,87 \times 10^{-4}T$	(44)
Viscosidade	$\mu_M = 10 \exp \left[-22,673 + \frac{1758}{T} + 1,67 \text{Log}(T) \right]$	(45)
Tensão interfacial	$\sigma_M = 34,529 - 0,113T$	(46)
Polímero		
Densidade	$\rho_P = 1,05 - 6,02 \times 10^{-4}T$	(47)
Fração volumétrica	$\phi_P = \chi \frac{\rho_D}{\rho_P}$	(48)
Fase dispersa		
Densidade	$\rho_D = \frac{\rho_M}{1 + \delta_P \chi}$	(49)
Viscosidade	$\mu_D = \mu_M \exp(w_M^{0,205} \psi_\mu \chi)$ $\psi_\mu = 3,915 - 5,437\chi + \left(0,623 + \frac{1386}{T} \right) \chi^2$	(50)
Tensão interfacial	$\sigma_D = \sigma_M + \frac{0,1\chi}{1 - \chi}$	(51)
Fração volumétrica (hold-up)	$\phi = \frac{V_D}{V_C + V_D}$	(52)
Modulo de elasticidade	$E_D = xE_P$	(53)
Modulo de elasticidade de Young do polímero (E_P)		
Volume fase contínua (V_C)		
Volume fase dispersa (V_D)		
O volume da fase contínua e o mesmo volume da água.		

Fonte: Achilias e Kiparassides (1992).

As propriedades físicas da suspensão podem ser calculadas como uma média ponderada das propriedades da fase dispersa e da fase contínua. As equações empregadas na estimação das propriedades da suspensão são apresentadas no Quadro 20.

Quadro 20 – Correlações empregadas na estimação das propriedades da suspensão

Água	
Densidade	$\rho_W = 1 - 3,82 \times 10^{-5}T - 3,9 \times 10^{-6}T^2$ (54)
Viscosidade	$\mu_W = \frac{0,01}{(0,6919 + 0,0153T)^{1,585}}$ (55)
Fase contínua	
Densidade	$\rho_C = \rho_W + 0,00024C_{PVP}$ (56)
Viscosidade	$\mu_C = \mu_W + \mu_{PVP}$ $\mu_{PVP} = \sum_{j=1}^2 a_{\mu j} e^{-b_{\mu j} T / K} C_{PVP}^j$ $a_{\mu 1} = 1,371 \quad a_{\mu 2} = 0,781 \quad b_{\mu 1} = 0,024 \quad b_{\mu 2} = 0,031$ (BOLTEN e TÜRK, 2011) (57)
Suspensão	
Densidade	$\rho_s = \frac{V_M \rho_M + V_C \rho_C}{V_C + V_D}$ (58)
Viscosidade	$\mu_s = \left(\frac{\mu_C}{1 - \phi} \right) \left(1 + \frac{1,5 \mu_D \phi}{\mu_D + \mu_C} \right)$ (59) (VERMEULEN; WILLIAMS; LANGLOIS, 1955)

Volume do monômero (V_M)

Concentração de estabilizante (C_{PVP})

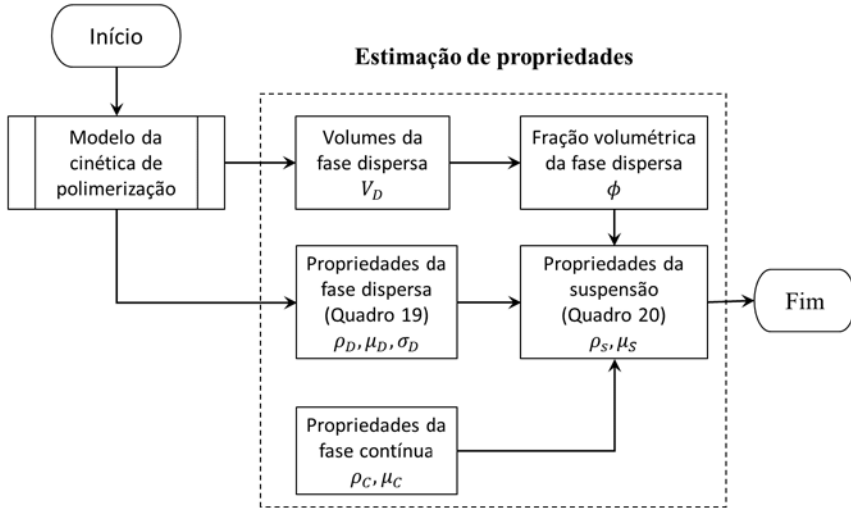
A viscosidade cinemática para a fase contínua e a suspensão corresponde à relação entre a viscosidade e a densidade ($\nu = \nu/\rho$)

Fonte: O Autor (2017).

Como resultado da modelagem se têm funções temporais de interpolação para a conversão e propriedades físicas do sistema. Tanto as propriedades como a conversão dependem da temperatura, embora o modelo foi desenvolvido para operação isotérmica, pode ser ajustado para trabalhar em condições não isotérmicas.

O esquema empregado na estimação de propriedades é apresentado na Figura 16.

Figura 16 - Fluxograma da estimação das propriedades físicas



Fonte: O Autor (2017).

3.3 MODELO DE DISPERSÃO TURBULENDA

Os métodos de estudo da turbulência podem ser experimentais e teóricos. Nos métodos teóricos, a modelagem clássica não consegue captar detalhes do escoamento turbulento. Somente a escala da turbulência não é suficiente para caracterizar o escoamento turbulento. É preciso ter uma noção sobre a "violência" do movimento (WANG et al., 2017).

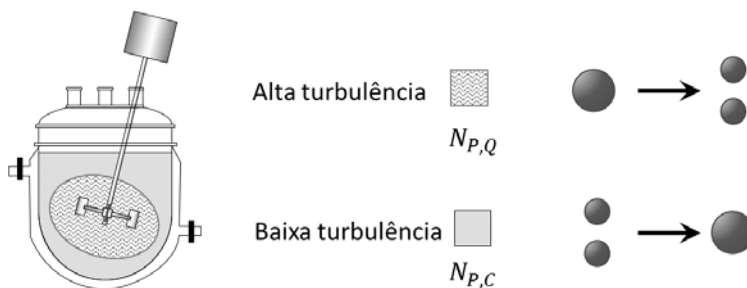
A modelagem fluidodinâmica do escoamento turbulento é transiente e tridimensional, a solução numérica das equações de conservação de massa e quantidade de movimento linear trazem muitas complicações, porque características importantes do escoamento turbulento estão contidas nas recirculações que possuem apenas alguns milímetros em tamanho para escoamento com domínios de muitos metros. Mesmo o problema mais simples necessitaria uma malha muito fina. Além disso, para captar a variação temporal dos turbilhões, passos de tempo muito pequenos são necessários (YAO et al. 2014).

Quanto maior a aproximação da realidade, mais complexos são os modelos matemáticos encontrados. Uma alternativa de simulação é o emprego de modelos CFD. A modelagem fluidodinâmica de suspensões demanda uma carga computacional excessiva, pois são requeridas ferramentas especiais com grandes consumos na quantidade de memória, fazendo necessário o emprego de sistemas de computacionais complexos. A solução requer muito tempo de processamento, pode levar até semanas para gerar resultados (FELICE; OLIVEIRA; MACHADO, 2015).

A coalescência e a quebra acontecem em condições de turbulência diferentes. Variações espaciais dentro dos reatores agitados, geram diferentes condições de taxa de cisalhamento nas regiões próximas do agitador e longe do agitador, afetando as taxas de quebra e de coalescência (JAHANZAD; SAJJADI; BROOKS, 2013).

Para reduzir o tempo de processamento e simplificar o modelo, no presente trabalho são assumidas duas regiões de dispersão turbulenta homogênea. Na Figura 17 é apresentado o esquema proposto para o reator tipo tanque agitado em batelada.

Figura 17 - Esquema do modelo de duas regiões no reator tipo tanque agitado em batelada



Fonte: O Autor (2017).

Na região de alta turbulência próxima ao agitador acontece a quebra e na região de baixa turbulência longe do agitador ocorre a coalescência. Considerando que o número de potência na quebra é duas vezes o número de potência na coalescência, somente se requer o ajuste de um parâmetro no modelo da turbulência, e dessa forma, é possível simplificar bastante o problema.

O Quadro 21 é apresentado o conjunto de equações associadas ao modelo de dispersão turbulenta.

Quadro 21 – Equações associadas ao modelo de dispersão turbulenta

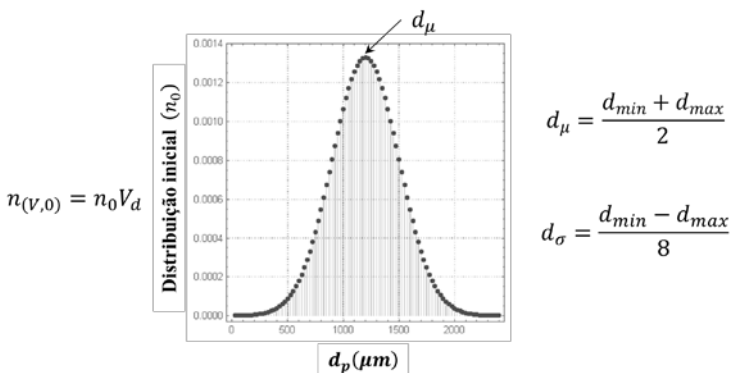
Dissipação da energia na fase contínua	$\varepsilon_c = \frac{N^3 D_I^5 N_P}{V_c + V_D}$	(60)
Dissipação da energia na suspensão	$\varepsilon_s = \varepsilon_c \left(\frac{v_c}{v_s} \right)^3$	(61)
Microescala de turbulência	$\eta = v_s^{3/4} \varepsilon_s^{-1/4}$	(62)
Reynolds	$Re = \frac{N D_I^2}{v_s}$	(63)
Velocidade do rotor (N) Diâmetro do impelidor (D_I) Número de potência (N_P)		

Fonte: Gao et al., (2016).

3.4 MODELO DA EVOLUÇÃO DINÂMICA DA DTP

Para descrever a evolução dinâmica da DTP durante a polimerização em suspensão é comumente empregada uma abordagem BP. A solução de EBP requer a DTG inicial (n_0), no presente trabalho tal como é ilustrado na Figura 18, é utilizada uma distribuição normal parametrizada com esperança (d_μ) e desvio padrão (d_σ).

Figura 18 - Distribuição inicial de tamanhos de partícula

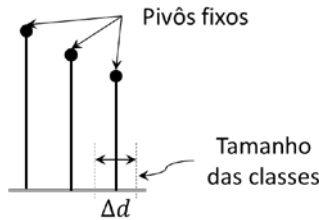


Fonte: O Autor (2017).

O modelo BP propõe a impossibilidade de gerar gotas ou partículas com diâmetro superior a d_{max} . Para cobrir a faixa real de ocorrência das partículas o domínio original de tamanho das partículas $(0, \infty)$ é redefinido para o domínio finito necessário na faixa (d_{min}, d_{max}) . Fora deste domínio o valor da distribuição é considerado ser zero.

Na solução da EBP é necessária uma técnica de discretização, no trabalho foi utilizado o método das classes com pivôs fixos (GIRI e HAUSENBLAS, 2013). Todas as classes têm tamanho constante (Δd), cada intervalo é representado por o ponto intermédio (pivô) da classe chamado ponto da grade (“grid point”) conforme é ilustrado na Figura 19. Tanto o tamanho das classes como os pivôs são fixos com relação às dimensões iniciais. Kotoulas e Kiparissides (2006) reportam que tamanhos de classes de $25 \mu m$ permitem garantir um erro na massa total da fase dispersa (monômero mais polímero) menor que 2 a 3 %.

Figura 19 - Técnica dos pivôs fixos



Fonte: Adaptado de Giri e Hausenblas (2013).

O desenvolvimento do modelo implica um processo, mediante o qual todas as expressões disponíveis na literatura foram adaptadas para trabalhar com os índices associados aos correspondentes pivôs das classes envolvidas. Os elementos apresentados a continuação em sua maior parte são o resultado das modificações realizadas.

O modelo leva em conta que tanto as gotas como as partículas são perfeitamente esféricas:

$$V_d = \frac{\pi}{6} d^3 \quad (64)$$

Os volumes de partículas apresentam intervalos crescentes (intervalos maiores entre o volume discretizado anterior e posterior à medida que os diâmetros se tornam maiores).

O número de classes (N_c) é estimado por:

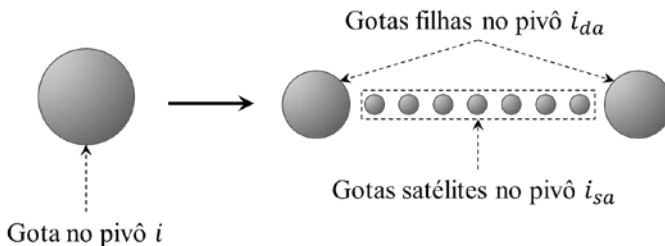
$$N_c = \frac{d_{max}}{\Delta d} \quad (65)$$

As classes respondem ao domínio finito ($\Delta d/2, d_{max} + \Delta d/2$) e cada pivô fixo cumpre com a relação ($i \Delta d$) onde i é um número inteiro no intervalo $(1, N_c)$. O modelo propõe dois tipos de classes, as ativas onde existem partículas e, as passivas onde o número de partículas é zero.

3.4.1 Quebramento das gotas

O modelo assume que o quebramento das gotas é elástico, e durante o processo a densidade do sistema permanece constante. Na Figura 20 é ilustrado o processo de quebra elástica de uma gota no pivô i , e as considerações empregadas para trabalhar diretamente com os pivôs das correspondentes gotas.

Figura 20 - Quebramento elástico de uma gota no pivô i



Fonte: O Autor (2017).

A gota é alongada e separada em dois fragmentos de fluido por um fio de líquido. Subsequentemente, a gota deformada quebra em duas gotas filhas de igual volume e o segmento de líquido gera uma série de pequenas gotas chamadas satélites (todas com o mesmo tamanho).

Aplicando o princípio da conservação da massa é possível estimar: o número e o pivô das gotas satélite geradas, assim como o pivô das gotas filhas formadas. O Quadro 22 apresenta as equações associadas ao quebramento elástico de uma gota no pivô i . No presente trabalho foi empregado um parâmetro de ajuste e o erro na massa da quebra de cada classe foi inferior ao 0.5 %.

Quadro 22 – Equações associadas ao quebraamento de uma gota no pivô i

Gotas filhas		
Número	$N_{da} = 2$	(66)
Pivôs	$i_{da} = \text{inteiro} \left[\frac{i}{(N_{da} + N_{sa,0}/r)^{1/3}} \right]$	(67)
Relação entre os volumes das gotas filhas e satélites	$r = \frac{V_{da}}{V_{sa}} = 35$	(68)
Parâmetro de ajuste do modelo	$S_{Nsa} = 2,3208$	(69)
Gotas satélites		
Número preliminar	$N_{sa,0} = \text{inteiro} [S_{Nsa} (i \Delta d)^{1/3}]$	(70)
Pivôs	$i_{sa} = \text{inteiro} \left[\frac{i}{(r N_{da} + N_{sa,0})^{1/3}} \right]$	(71)
Número	$N_{sa} = \text{inteiro} \left[\left(\frac{i}{i_{sa}} \right)^3 - r N_{da} \right]$	(72)
Fonte para r e $N_{sa,0}$ (KOTOULAS e KIPARISSIDES, 2006)		

Fonte: O Autor (2017).

A frequência de quebra é o inverso do período de tempo de flutuação. Para que uma quebra seja efetiva, a energia necessária deve ser maior que os efeitos da energia superficial da gota e da viscoelasticidade da gota. A avaliação da média quadrática das velocidades relativas ($\bar{u}_{(i)}^2$) entre dois pontos separados por uma distância $i \Delta d$, depende se as gotas estão na faixa inercial de turbulência ($\eta < i \Delta d \leq L$) ou na faixa de dissipação viscosa ($i \Delta d \leq \eta$). As polimerizações em suspensão estão na subfaixa inercial, $\eta < \Delta d$, por isso a quebra e a coalescência são causadas principalmente pela turbulência e por partículas se movendo aleatoriamente (JAHANZAD; SAJJADI; BROOKS, 2013).

No Quadro 23 é apresentado o modelo simplificado para estimar a taxa de quebra das gotas, em termos de expressões com frequência e eficiência, considerando as propriedades viscoelásticas da fase dispersa.

Quadro 23 – Modelo para estimar a taxa de quebra das gotas no pivô i

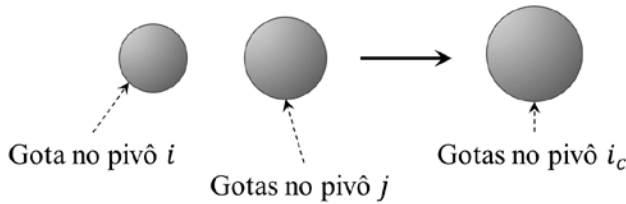
Taxa	$g_{(i)} = \omega_{b(i)} e^{-\lambda_{b(i)}}$	(73)
Frequência	$\omega_{b(i)} = \frac{\bar{u}_{(i)}}{i \Delta d}$	(74)
Eficiência	$\lambda_{b(i)} = a_b \Omega_{(i)}$	(75)
Média quadrática das velocidades relativas	$\bar{u}_{(i)}^2 = \frac{k_b}{1 + \phi} (\varepsilon_S i \Delta d)^{2/3}$	(76)
Relação entre as energias requerida e disponível para a quebra	$\Omega_{(i)} = \frac{2}{Re_{D(i)}(1 + Re_{D(i)} Ve_{D(i)})} + \frac{C_{ds}}{We_{D(i)}}$	(77)
Número de Webber	$We_{D(i)} = \frac{i \Delta d \bar{u}_{(i)}^2 \rho_S}{\sigma_D}$	(78)
Número de Reynolds	$Re_{D(i)} = \frac{i \Delta d \bar{u}_{(i)}}{v_S}$	(79)
Efeito da viscoelasticidade do fluido	$Ve_D = \frac{Y_{0(i)}}{\alpha} \text{Exp} \left(\frac{\alpha - 1}{2 Re_D Y_{0(i)}} \right) \times \psi_{Ve} - \frac{1}{12}$ $\psi_{Ve} = \frac{1 + \alpha}{1 - \alpha} - \frac{1 - \alpha}{1 + \alpha} \text{Exp} \left(\frac{-\alpha}{Re_{D(i)} Y_{0(i)}} \right)$ $\alpha = \sqrt{1 - 48 Y_{0(i)}}$ $Y_{0(i)} = \frac{1}{\rho_D E_D} \left(\frac{\mu_D}{i \Delta d} \right)^2$	(80)
Relação entre os volumes das gotas filhas e satélites	$C_{ds} = \frac{N_{da}(r^{2/3} + 1)}{(N_{da} r + N_{sa})^{2/3}} - 1$	(81)
Parâmetro do modelo ($a_b = 33$), C_{ds} (CHATZI e KIPARISSIDES, 1992)		

Fonte: O Autor (2017).

3.4.2 Coalescência das gotas

Quando o mecanismo de colisão entre gotas em um meio localmente isotrópico é análogo à colisão entre moléculas conforme descrito na teoria cinética dos gases. O modelo assume que a coalescência é imediata, se a energia turbulenta da colisão é maior do que a energia total de superfície da gota, as gotas irão coalescer (Figura 21).

Figura 21 - Coalescência imediata entre duas gotas dos pivôs i e j



Fonte: O Autor (2017).

O princípio da conservação da massa permite determinar o pivô da gota produzida pela coalescência entre duas gotas com pivôs em i e j :

$$i_c = \text{inteiro}[(i^3 + j^3)^{1/3}] \quad (82)$$

O Quadro 24 contém o modelo para estimar a taxa de coalescência entre duas gotas com pivôs em i e j .

Quadro 24 – Modelo da taxa de coalescência entre duas gotas dos pivôs i e j

Taxa	$k_{(i,j)} = \omega_{c(i,j)} e^{-\lambda_{c(i,j)}}$	(83)
Frequência	$\omega_{c(i,j)} = k_c \Delta d^{7/3} (i^2 + j^2)^{7/6}$	(84)
Eficiência	$e^{-\lambda_{c(i,j)}} = (1 - x) e^{-\lambda_{c(i,j)}^a} + x e^{-\lambda_{c(i,j)}^b}$ $\lambda_{c(i,j)}^a = a_c^a \frac{\mu_c \rho_c \varepsilon_S}{\sigma_D^2} \left(\Delta d \frac{ij}{i+j} \right)^4$ $\lambda_{c(i,j)}^b = a_c^b \frac{\mu_c}{\rho_c \varepsilon_S^{1/3} \Delta d^{4/3} (i+j)^{4/3}}$	(85)
Eficiência para baixas conversões ($\lambda_{c(i,j)}^a$)		
Eficiência para altas conversões ($\lambda_{c(i,j)}^b$)		

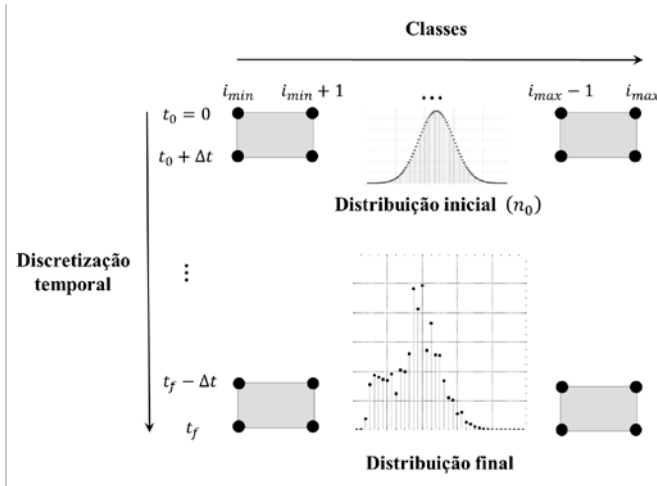
Fonte: O Autor (2017).

Durante a polimerização, inicialmente as gotas de monômero se comportam como esferas deformáveis com baixa tensão interfacial, após uma conversão suficientemente elevada de monômero, as partículas se comportam como esferas rígidas que dificilmente se deformam.

3.4.3 BP para a polimerização em suspensão

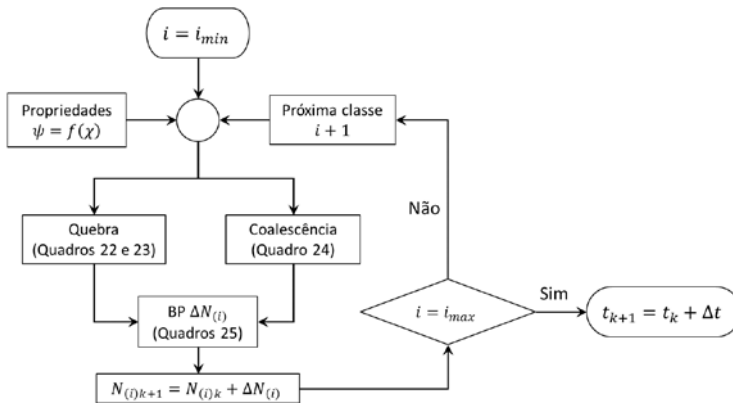
Para o cálculo da evolução da DTP no processo de polimerização em suspensão é empregado o BP em forma discretizada, aplicando a técnica dos pivôs fixos no intervalo (i_{min}, i_{max}) , com a discretização temporal no intervalo (t_0, t_f) como é ilustrado nas Figuras 22 e 23.

Figura 22 - Esquema de discretização do BP para a evolução da DTP



Fonte: O Autor (2017).

Figura 23 - Fluxograma do BP para um instante do tempo



Fonte: O Autor (2017).

Para cada classe i é realizado o correspondente BP empregando as equações indicadas no Quadro 25.

Quadro 25 – Elementos do BP para as partículas da classe i

Extinção	
Quebra	$\frac{\Delta N_{bE(i)}}{\Delta t} = g_{(i)}N_{(i)} \quad (86)$
Coalescência	$\frac{\Delta N_{cE(i)}}{\Delta t} = N_{(i)} \sum_{j=i_{\min}}^{i_{\max}} k_{(i,j)}n_{(j)} \quad (87)$
Surgimento	
Quebra	$\frac{\Delta N_{bS(i)}}{\Delta t} = \sum_{j=i}^{i_{\max}} N_{da} g_{(j)}N_{(j)} + \sum_{j=i}^{i_{\max}} N_{sa} g_{(j)}N_{(j)} \quad (88)$
Coalescência	$\frac{\Delta N_{cS(i)}}{\Delta t} = \sum_{j=i_{\min}}^{i-1} N_{(j)} \left[\sum_{k=j}^{i-1} k_{(j,k)}n_{(j)} \right] \quad (89)$
BP	
	$\frac{\Delta N_{(i)}}{\Delta t} = \frac{\Delta N_{bS(i)}}{\Delta t} + \frac{\Delta N_{cS(i)}}{\Delta t} - \frac{\Delta N_{bE(i)}}{\Delta t} - \frac{\Delta N_{cE(i)}}{\Delta t} \quad (90)$

Fonte: O Autor (2017).

4 MATERIAL E MÉTODOS

O presente capítulo inicialmente apresenta uma descrição dos principais materiais empregados na polimerização. Posteriormente são indicadas as características das unidades experimentais onde foram conduzidas as reações e as condições operacionais da polimerização em suspensão em regime em batelada. A unidades experimentais foram o reator tipo tanque agitado e o reator tubular vertical agitado. Depois é indicada a metodologia empregada para a validação da modelagem proposta em regime de batelada. Na parte final do capítulo é apresentada a proposta de simulação para a operação contínua do reator vertical agitado.

4.1 MATERIAL

No trabalho foi utilizado o peróxido de dibenzoíla (BPO) como iniciador e a poli(pirrolidona vinílica), conhecida por PVP, como estabilizante. A PVP normalmente é usada na forma de solução com fração mássica de polímero de 10 % e com uma massa molar média ponderal em torno de 360.000 g/mol. A fase contínua foi água destilada produzida nas próprias dependências do Laboratório de Controle de Processos (LCP).

As formulações base da reação de polimerização do estireno operando em regime de batelada são apresentadas na Tabela 1. A fração volumétrica da fase dispersa foi mantida constante para todos os testes em um valor de 0,3.

Tabela 1 - Formulação base da polimerização de estireno no reator de tipo tanque agitado

	Composto	Quantidade
Fase contínua	Água destilada	560 mL
Monômero	Estireno	218,16 g
Iniciador	BOP	1,2 g
Estabilizante	PVP	17 mL

Fonte: O Autor (2017).

O reator tubular vertical agitado operando em regime de batelada, foi avaliado na polimerização de estireno com BPO como iniciador, PVP

como estabilizante e água como a fase contínua. As formulações base da reação são as apresentadas na Tabela 2.

Tabela 2 - Formulação base da polimerização de estireno no reator tubular vertical agitado

	Composto	Quantidade
Fase contínua	Água destilada	3150 mL
Monômero	Estireno	1227,15 g
Iniciador	BOP	6,74 g
Estabilizante	PVP	40 mL

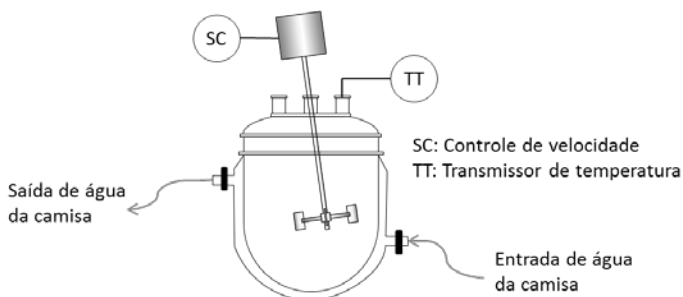
Fonte: O Autor (2017).

4.2 UNIDADES EXPERIMENTAIS E CONDIÇÕES OPERACIONAIS

4.2.1 Reator tipo tanque agitado

Na primeira etapa, a polimerização em suspensão do estireno aconteceu em um reator tipo tanque agitado encamisado de vidro borosilicato sem chicanas, com capacidade de 1000 mL (FGG Equipamentos e Vidrarias para Laboratório Ltda.), Figura 24. O diâmetro do reator é de cerca de 10 cm e razão L/D de aproximadamente dois.

Figura 24 - Esquema simplificado do reator tipo tanque agitado empregado na polimerização em batelada



Fonte: O Autor (2017).

Para promover uma mistura turbulenta no meio reacional foi utilizado um agitador mecânico e controle digital da frequência da

agitação. O reator foi empregado com uma frequência de agitação igual a 600 rpm, o agitador mecânico foi do tipo haste inclinada com um impelidor tipo hélice tripla, fixando a distância entre o impelidor do agitador e o fundo e a lateral do reator em 20 mm e com uma inclinação da haste de 20° em relação à vertical. Ao ter inclinação descentralizada do impelidor do agitador é possível reduzir o efeito de vórtice, gerado pela ausência de chicanas no reator, e aumentar a turbulência no meio reacional.

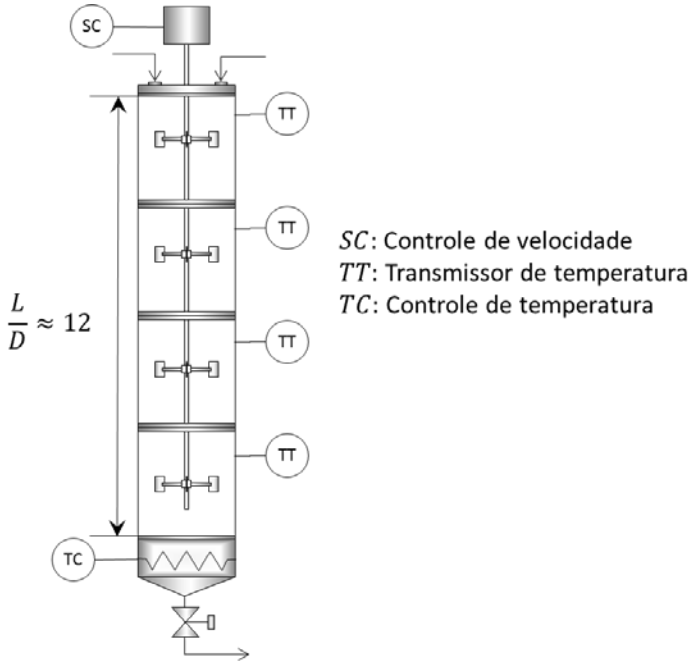
A temperatura proposta na operação do reator tipo tanque agitado foi 90 °C. Para manter estável a temperatura do meio reacional foi posicionada ao lado do reator um banho termostático com controlador PID (Proporcional Integral Derivativo) empregando água como fluido de aquecimento. Desta forma, foi possível manter estável a temperatura do meio reacional em torno ao valor específico. A tampa do reator possui entradas para as conexões necessárias ao experimento, tais como a haste do agitador, o condensador, um termopar tipo J, um capilar de vidro para a carga dos reagentes e amostragem do produto durante o experimento. Os ensaios de polimerização foram realizados durante 5 horas.

4.2.2 Reator tubular vertical agitado

Na segunda etapa todas as reações foram feitas no reator tubular agitado em posição vertical, também chamado de torre de polimerização. O reator é composto por quatro módulos não encamisados com flanges, cada um com altura de 30 cm e diâmetro de 10 cm. O volume reacional é relativamente baixo, mas fornece uma grande área superficial externa de troca térmica em contato direto com o ar ambiente, capaz de dissipar de forma efetiva o calor reacional. Os flanges possibilitam a conexão e a vedação entre um módulo e outro. Na parte inferior do reator, se tem a seção responsável pelo fornecimento da energia térmica necessária para iniciar e conduzir as reações de polimerização em suspensão sob uma temperatura controlada. A seção é de alumínio, envolta por uma resistência elétrica do tipo coleira, com potência máxima de 600 W. Se é necessário o reator pode utilizar mais de uma seção de aquecimento. Portanto, a concepção modular do reator o torna um equipamento flexível, permitindo que sua montagem seja realizada com diferentes combinações de altura e sistemas de aquecimento, além de permitir o uso de distintos sistemas de agitação.

O esquema da torre de polimerização, assim como os acessórios utilizados com a finalidade de monitorar e controlar a frequência de agitação e a temperatura do meio reacional é apresentado na Figura 25.

Figura 25 - Esquema de reator tipo torre com sedimentação



Fonte: O Autor (2017).

O reator dispõe de termopares em cada módulo para monitorar a temperatura desde a base (região de aquecimento) até o topo do reator (principal região de reação), e mediante um potenciômetro é possível manipular a potência dissipada na resistência da seção de aquecimento. Com o esquema proposto foi possível manter a temperatura do meio reacional em 90 °C.

O sistema de agitação da torre de polimerização é composto por um motor elétrico com uma haste metálica, construída em aço inox, acoplada a seu eixo rotativo. A frequência de agitação foi estabelecida em 400 rpm. Podem ser empregadas hastes de diferentes tamanhos para abarcar desde um módulo até a totalidade destes. O sistema permite variar o número e a posição dos impelidores ao longo do reator. Para evitar mistura insuficiente, no presente trabalho foi empregado um impelidor por módulo, procurando que as posições relativas dos impelidores fossem equivalentes em cada módulo. O impelidor escolhido para conduzir as reações é do tipo pás-planas (*flat-blades*), com diâmetro de 8,0 cm e suas pás possuem uma dimensão de 1,35 x 1,35 cm, com quatro pás por

conjunto que permitem uma regulagem da angulação em 360° . Na Figura 26 é apresentada a fotografia do impelidor com as pás inclinadas em 90° .

Figura 26 - Fotografia com os detalhes do impelidor com pás inclinadas em 90°



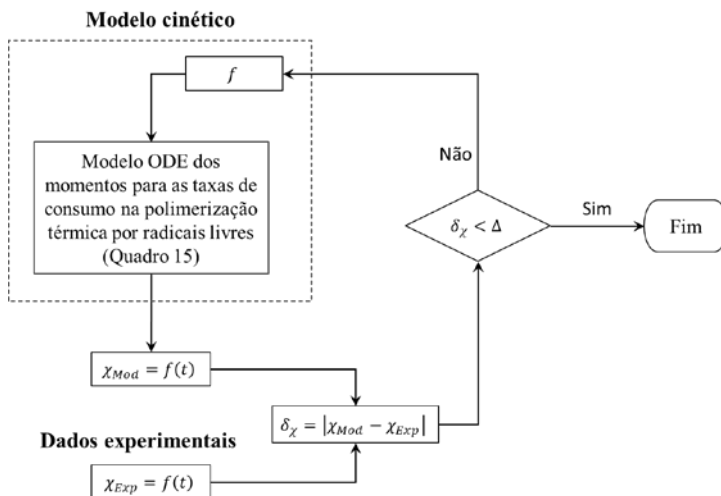
Fonte: Nogueira et al. (2016).

A posição vertical do reator tubular favorece a sedimentação das partículas após um determinado grau de conversão, devido ao fato que a fase orgânica dispersa no sistema tem um aumento natural em sua densidade com a evolução da reação. Isto também permite a retirada do produto pelo fundo do reator. As reações foram conduzidas em regime de batelada porque a torre de polimerização ainda não dispõe de sistemas para operação contínua, os quais devem garantir uma alimentação permanente de reagentes pelo topo do reator e uma retirada constante das partículas poliméricas pela base do equipamento.

4.3 METODOLOGIA DA AVALIAÇÃO DO MODELO

O requisito mais importante do modelo é determinar o quanto os dados gerados pelo modelo nas condições de trabalho propostas são confiáveis. O processo implica a verificação e validação dos componentes do modelo. A primeira etapa do processo é garantir uma adequada predição da cinética de polimerização de estireno. A implementação numérica do modelo cinético foi realizada empregando um método implícito de resolução de sistemas de equações diferenciais. Para determinar completamente as soluções cada equação diferencial deve conter condições iniciais suficientes. As condições iniciais requeridas no modelo cinético da polimerização de estireno são as massas do iniciador e do monômero, junto com a temperatura. O único parâmetro ajustável do modelo cinético é a eficiência do iniciador (f). Na Figura 27 é apresentado o esquema proposto para a validação do modelo cinético.

Figura 27 - Esquema do processo de validação do modelo cinético de polimerização



Fonte: O Autor (2017).

O processo de ajuste da eficiência do iniciador foi realizado com dados da literatura (MELO et al., 2014). Os autores reportam as condições indicadas na Tabela 1 para a polimerização do estireno e a determinação da conversão mediante análises gravimétricas.

Tabela 3 - Parâmetros operacionais da polimerização de estireno em suspensão

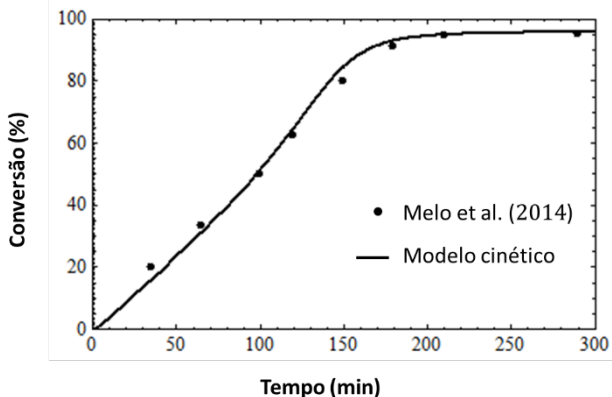
Parâmetro	
Estireno	100 g
Iniciador: peróxido de dibenzofla (BPO)	4 g
Água	400 cm ³
Concentração de estabilizante (PVA)	0,44 g/dm ³
Temperatura	80 °C
Agitação	1000 rpm

Fonte: Melo et al. (2014)

Na Figura 28 é possível apreciar que o modelo cinético representa adequadamente a conversão do sistema nas condições reacionais, a estimativa do coeficiente de determinação foi 0,9998 mostrando a bondade do modelo cinético. O efeito gel incluído na constante de terminação na medida em que a polimerização converte monômero em polímero, satisfatoriamente representa o limite da conversão da reação. A

eficiência do iniciador ajustada está na faixa de 0,3 a 0,8 valores aceitos na literatura (ODIAN, 2004).

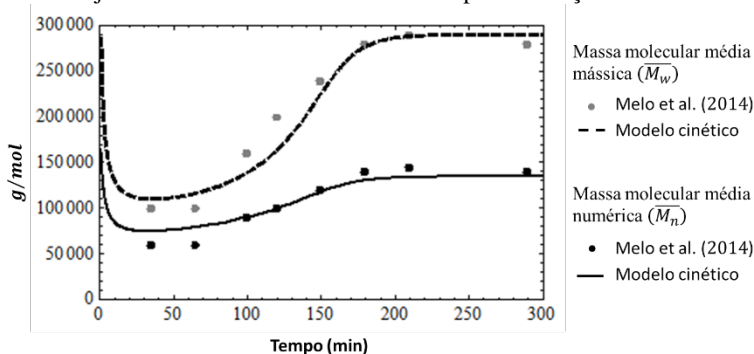
Figura 28 - Ajuste da conversão na polimerização de estireno



Fonte: O Autor (2017).

O modelo cinético da polimerização de estireno em suspensão além de obter a conversão como função do tempo, permite avaliar as concentrações (monômero, radicais, iniciador) e as propriedades moleculares (massa molar e índice de polidispersão). Na Figura 29 se apresenta o ajuste da evolução das massas moleculares médias numérica e mássica da reação com dados obtidos mediante cromatografia por permeação em gel (GPC).

Figura 29 - Ajuste das massas molares médias na polimerização de estireno

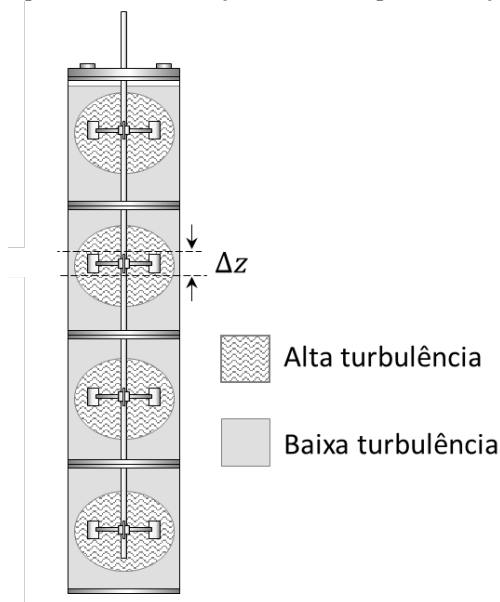


Fonte: O Autor (2017).

Os resultados das simulações não apresentam descontinuidades e têm a mesma ordem de grandeza que os dados experimentais. Os coeficientes de determinação são 0,9915 para a massa molecular média mássica e 0,9738 para a massa molecular média numérica. Então é possível dizer que o modelo representa adequadamente o comportamento do sistema nas condições reacionais. O modelo mostra o aumento nas massas molares causados pelo efeito gel, que diminui a constante de terminação e favorece a propagação. O modelo cinético tem a vantagem de armazenar os resultados na forma de funções de interpolação, para permitir sua utilização em cálculos posteriores.

O modelo da polimerização em suspensão em batelada desenvolvido foi avaliado experimentalmente, mediante a comparação das simulações com os dados obtidos da DTP dos dois reatores. A etapa final foi a simulação da operação contínua da torre de polimerização considerando o sistema como uma serie de secções de reatores fluxo pistão de comprimento Δz como é ilustrado na Figura 30.

Figura 30 - Esquema de discretização da torre de polimerização



Fonte: O Autor (2017).

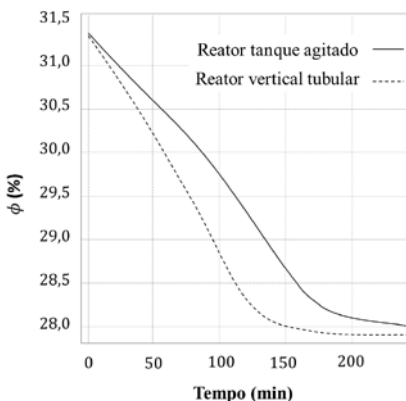
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesta seção, primeiramente foram comparados os resultados da evolução temporal de algumas das propriedades obtidas com o modelo para as duas unidades experimentais em regime de batelada, o reator tipo tanque agitado com a formulação especificada na Tabela 1, e a torre de polimerização com a formulação da Tabela 2. Posteriormente o modelo desenvolvido foi testado pela comparação dos resultados da simulação com dados experimentais para a DTP final. Com base no modelo validado, os fenômenos de quebra e coalescência foram analisados sob diferentes condições operacionais. Na parte final são apresentadas as simulações do reator tubular vertical agitado em operação contínua.

5.1 POLIMERIZAÇÃO EM SUSPENSÃO EM BATELADA

No reator tipo tanque agitado o banho termostático com controlador PID permitiu manter estável a temperatura do meio reacional em 90 °C. Na torre de polimerização a temperatura do meio reacional apresentou leves oscilações, mas a variabilidade foi inferior ao 1 %. Os resultados obtidos confirmam a consideração de operação isotérmica nos reatores. A modelagem da polimerização de estireno em suspensão em batelada permite comparar a evolução das propriedades nos dois reatores testados. A evolução da fração volumétrica da fase dispersa nos dois reatores é apresentada na Figura 31.

Figura 31 - Evolução da fração volumétrica da fase dispersa durante a polimerização de estireno em suspensão em batelada

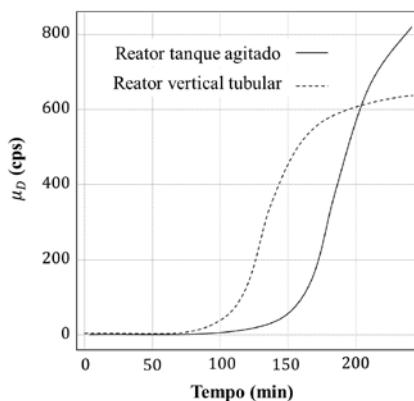


Fonte: O Autor (2017).

Os fenômenos de coalescência podem ser desprezados quando a fração volumétrica é menor que 5 % (MACHADO et al., 2001). No presente trabalho o valor da fração volumétrica é muito superior à condição indicada pelo qual a coalescência é significativa nos dois reatores. Na polimerização em suspensão, assim como em outros sistemas de polimerização heterogêneos, as propriedades físicas das gotas mudam com a conversão do monômero a medida que a polimerização avança. No reator vertical tubular a redução da fração volumétrica da fase dispersa acontece mais rápido, o qual é indicativo de uma maior velocidade de reação.

Em geral o avance da polimerização está relacionado com o aumento das propriedades visco-elásticas da fase dispersa. Na Figura 32 é apresentada a evolução da viscosidade da fase dispersa nos dois reatores.

Figura 32 - Evolução da viscosidade da fase dispersa durante a polimerização de estireno em suspensão em batelada



Fonte: O Autor (2017).

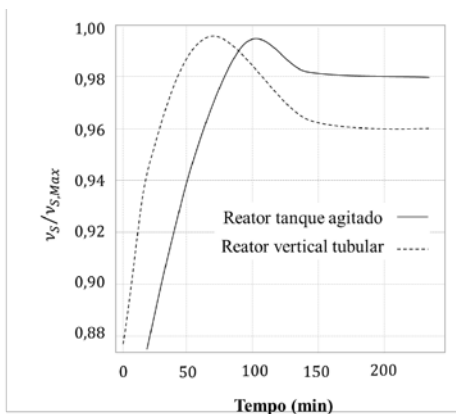
A viscosidade das gotas é quase constante no período inicial, seguida de um incremento notável indicando uma troca da natureza da fase dispersa. O comportamento é análogo nos dois reatores, mas novamente o reator vertical apresenta primeiro as modificações, também é possível apreciar que a variação é de menor magnitude.

As propriedades da suspensão são médias ponderadas das propriedades da fase dispersa e da fase contínua. A viscosidade dinâmica é a combinação da viscosidade dinâmica e a densidade da suspensão. Nos dois reatores a concentração do emulsificante é diferente. No reator de

tanque agitado a concentração de PVP é 2,4 vezes maior que a concentração no reator tubular; a diferença neste fator gera que a viscosidade cinemática no reator agitado seja mais de três vezes a observada no reator tubular. Não obstante, a concentração de PVP no reator tubular foi suficiente para evitar a aglomeração massiva da fase dispersa.

Para fazer comparável a evolução da viscosidade cinética nos dois reatores, foi calculada a relação entre a viscosidade cinemática e a viscosidade cinemática máxima da suspensão. Na Figura 33 é apresentada a evolução desta relação de viscosidades cinemáticas nos dois reatores.

Figura 33 - Evolução da viscosidade cinemática com relação à viscosidade cinemática máxima da suspensão durante a polimerização em batelada

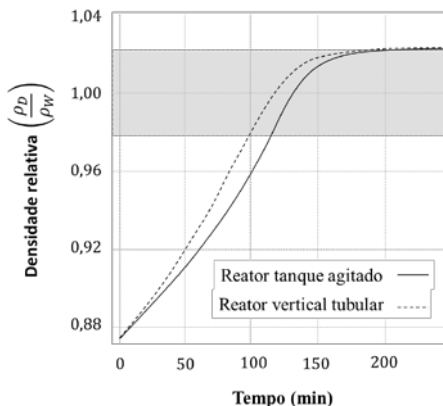


Fonte: O Autor (2017).

A evolução da viscosidade cinemática apresenta um comportamento análogo nos dois reatores, o tempo requerido para atingir o valor máximo é menor na torre de polimerização, depois a viscosidade cinemática da mistura apresenta diminuição até alcançar a estabilidade, esse momento é equivalente nos dois reatores, e corresponde ao ponto quando as partículas constituem a fase dispersa e a suspensão líquido – líquido torna-se suspensão sólido – líquido. O aumento da viscosidade do sistema é responsável da diminuição da dissipação de energia.

A densidade da fase dispersa é uma propriedade muito importante na polimerização em suspensão, e por tanto, resulta fundamental simular sua evolução para determinar diferenças operativas nos dois sistemas de reação. Na Figura 34 se apresenta a evolução das densidades relativas da fase dispersa nos dois reatores.

Figura 34 - Evolução da densidade da fase dispersa durante a polimerização de estireno em batelada

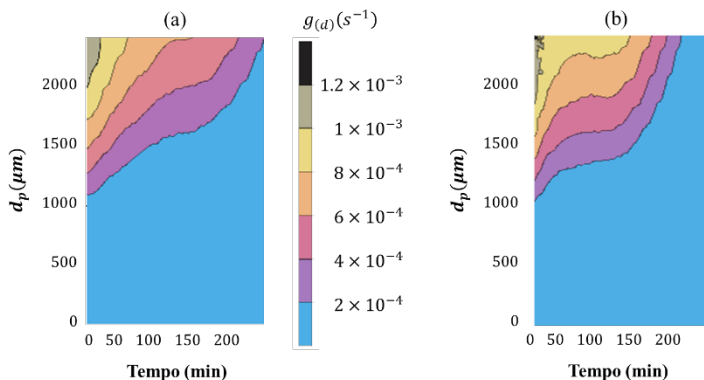


Fonte: O Autor (2017).

A polimerização em suspensão em batelada apresenta três períodos: suspensão líquido-líquido, estabilidade e suspensão sólido-líquido. Na fase inicial a densidade da fase dispersa é inferior à densidade da fase contínua, na ausência de agitação as gotas apresentariam flotação procurando a parte superior do reator. Neste período a agitação é requerida para manter a suspensão líquido-líquido. Durante a estabilidade as densidades das fases dispersa e contínua são muito próximas, corresponde ao intervalo cinza da figura e está compreendido na faixa de densidades relativas entre 0,97 e 1,03, a separação nessas condições por decantação não é possível e requer de forças significativas como as obtidas na centrifugação ou a filtração da mistura. No período final o sistema é uma suspensão sólido-líquido. A natureza turbulenta da mistura, a pequena diferença de densidades e a curta duração do período de suspensão sólido-líquido não permite a sedimentação das partículas no reator agitado. No reator vertical tubular acontece mais rápido a transição ao estado de estabilidade. O maior comprimento da torre de polimerização e a posição vertical favorecem a sedimentação das partículas.

O modelo considera que cada gota quebrada gera duas gotas de tamanhos quase iguais e uma série de pequenas gotas. A taxa de quebra inclui a frequência e a energia requerida para o quebramento das gotas. Na Figura 35 são apresentados os gráficos de contorno para as taxas de quebra em função do tempo de reação e do tamanho das partículas nos dois reatores.

Figura 35 - Contornos para as taxas de quebra na polimerização em suspensão em batelada (a) reator tanque agitado (b) reator vertical tubular

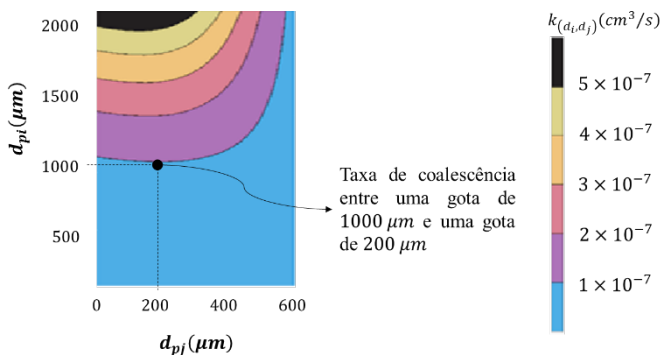


Fonte: O Autor (2017).

A probabilidade da quebra das gotas se reduz com o tempo, a maiores taxas de quebra acontecem nos primeiros minutos, mas tem uma redução significativa com o tempo. A faixa inferior corresponde à menor taxa de quebramento é mais ampla no reator vertical tubular. A região inicial de baixa quebra corresponde a tamanhos inferiores a $1100 \mu\text{m}$ no reator tipo tanque agitado e $1000 \mu\text{m}$ no reator tubular. Ao final da reação quase todas as classes apresentam taxas de quebra insignificantes, este comportamento é mais visível no reator vertical.

Na Figura 36 é ilustrada a determinação da taxa de coalescência entre uma gota de $1000 \mu\text{m}$ e uma gota de $200 \mu\text{m}$ no tempo inicial.

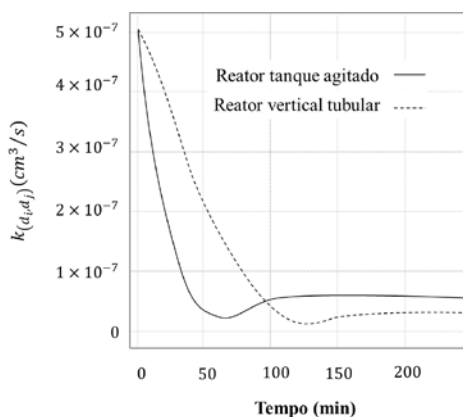
Figura 36 - Taxa de coalescência entre duas gotas



Fonte: O Autor (2017).

Os resultados da simulação indicam que a coalescência é um processo onde as partículas de maior tamanho podem aglomerar com pequenas partículas. O resultado indica uma coalescência preponderante das gotas maiores corroborando o indicado por Sokova (1981), e associado ao uso da razão entre a energia interfacial e a energia de colisão para o cálculo da eficiência da coalescência. Na Figura 37 é apresentada a evolução da taxa de coalescência entre duas gotas com diâmetros de $1000 \mu\text{m}$ e de $200 \mu\text{m}$.

Figura 37 - Evolução da taxa de coalescência entre uma gota de $1000 \mu\text{m}$ e uma gota de $200 \mu\text{m}$ durante a polimerização em batelada

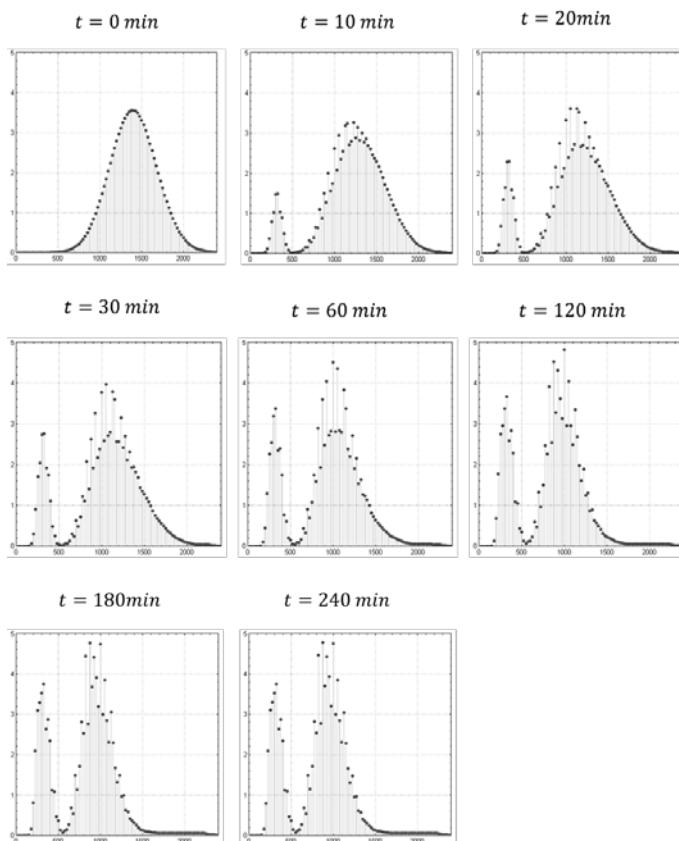


Fonte: O Autor (2017).

Os maiores valores das taxas de coalescência correspondem aos primeiros momentos da reação, onde o sistema é uma suspensão líquido – líquido. Devido a que a probabilidade de coalescer é maior nas gotas que nas partículas, o aumento da conversão está associado com a diminuição das taxas de coalescência. No reator agitado a diminuição das taxas de coalescência é mais rápida que no reator vertical, ao final da reação as taxas de coalescência não apresentam variações e são insignificantes em todas as classes.

A interpretação do comportamento da polimerização em suspensão em termos da evolução do tamanho das partículas DTP é complicada, além das taxas de quebra e coalescência é necessário considerar a evolução no número das partículas. Na simulação foi empregado o método dos pivôs fixos para o BP com tamanho de classes de $15 \mu\text{m}$. Na Figura 38 é ilustrada a evolução da DTP durante a polimerização em suspensão no reator tubular vertical.

Figura 38 - Evolução da DTP no reator tubular vertical durante a polimerização em suspensão em batelada

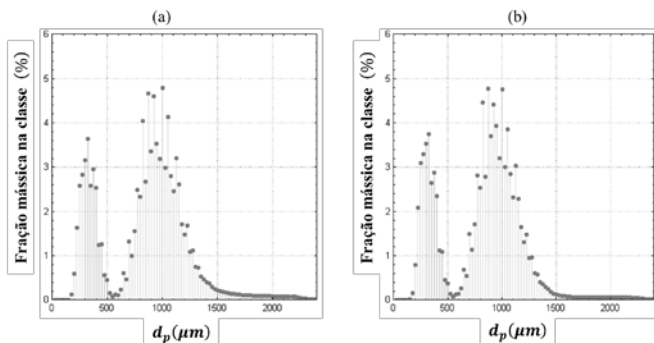


Fonte: O Autor (2017).

Durante as duas primeiras horas de reação é apreciável a variação da DTG, que gradualmente se torna bimodal. A formação de pico associado com as gotas satélites entre $200 \mu\text{m}$ e $500 \mu\text{m}$, é compatível com o mecanismo de quebra elástica das gotas (CHATZI e KIPARISSIDES, 1995). Depois de sessenta minutos a quantidade de partículas com o tamanho superior a $1800 \mu\text{m}$ não é apreciável. Durante a etapa final da polimerização a DTP é quase constante. Obter experimentalmente a DTG inicial é um desafio, os pesquisadores propõem como alternativa fazer simulações com uma DTG inicial seguindo uma distribuição normal, realizando modificações na média e a

variância da distribuição inicial, mas as modificações praticamente não afetam a DTP após o período sem reação, e conseqüentemente também pouco afetam a DTP final. Na Figura 39 é apresentada a DTP previstas nos dois reatores.

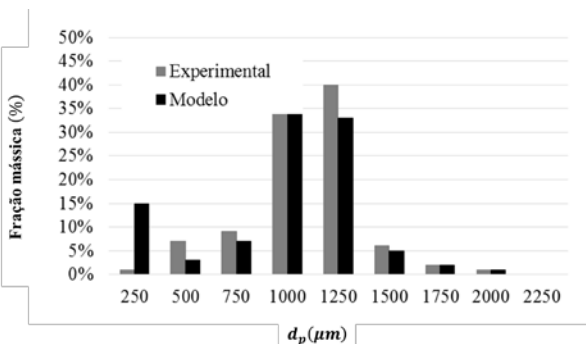
Figura 39 - DTP final prevista pelo modelo nos dois reatores na polimerização em suspensão em batelada (a) reator tanque agitado (b) reator vertical tubular



Fonte: O Autor (2017).

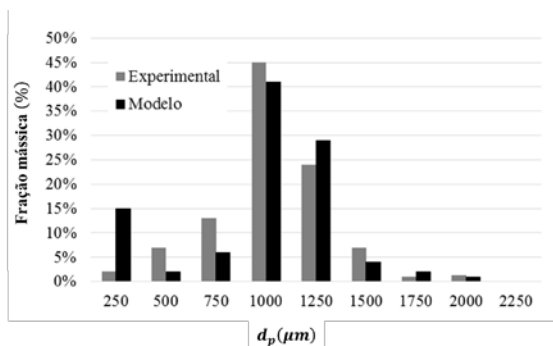
Além do quebramento elástico responsável pela geração de gotas satélite, outra razão da DTG bimodal é a não homogeneidade do movimento turbulento. Embora a velocidade de agitação seja diferente nos dois reatores e as simulações mostrem distintos valores das propriedades da fase dispersa os dois sistemas, as DTP obtidas são similares. As Figuras 40 e 41 apresentam a comparação da DTP experimental e a gerada pela simulação nos dois reatores.

Figura 40 - Distribuição final do tamanho das partículas na polimerização em suspensão em batelada no reator de tipo tanque agitado



Fonte: O Autor (2017).

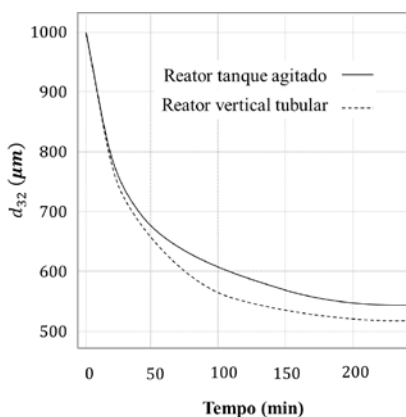
Figura 41 - Distribuição final do tamanho das partículas na polimerização em suspensão em batelada no reator tubular vertical



Fonte: O Autor (2017).

A DTP prevista é comparável com a DTP medida experimentalmente ao final da polimerização. As diferenças significativas correspondem as dificuldades que o processo de peneiramento apresenta na recuperação dos finos obtidos durante a polimerização. Os resultados obtidos mostram que a simulação prediz satisfatoriamente a DTP. A partir da distribuição completa dos tamanhos das gotas é possível a obtenção do tamanho médio. Na Figura 42 é apresentada a evolução do diâmetro médio de Sauter nos dois reatores durante a polimerização em batelada.

Figura 42 - Evolução do diâmetro médio de Sauter na polimerização em suspensão em batelada



Fonte: O Autor (2017).

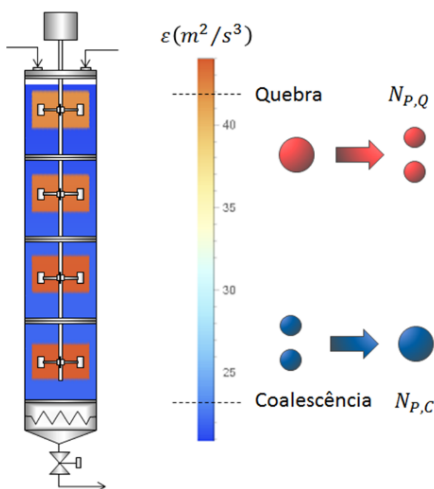
Durante os primeiros minutos da reação a evolução do diâmetro Sauter é equivalente nos dois reatores. Depois da fase inicial devido às maiores taxas de quebra no reator tubular acontece uma maior redução do tamanho das gotas. O valor final do tamanho das partículas é menor no reator vertical, resultado das diferenças nas propriedades físicas das duas fases e das variáveis da cinética de polimerização nos dois reatores.

5.2 POLIMERIZAÇÃO EM SUSPENSÃO EM CONTÍNUO

A etapa final foi a simulação do reator vertical, para avaliar a possibilidade da produção contínua de polímeros em suspensão na torre de polimerização. Na operação contínua, a fase orgânica (monômero e iniciador) e o meio de suspensão (água e agente estabilizante), são adicionados pela parte superior da torre e no fundo do reator são retiradas as partículas poliméricas produzidas.

A torre de polimerização em operação em contínuo é considerada como um reator tubular ideal (fluxo pistão) e o modelo de fluxo assume apenas a existência de gradientes de concentração na direção do fluxo (axial), sendo radialmente uniforme. Na simulação foi aplicado o modelo de duas regiões na torre de polimerização com a distribuição da taxa local de dissipação de energia da suspensão apresentada na Figura 43.

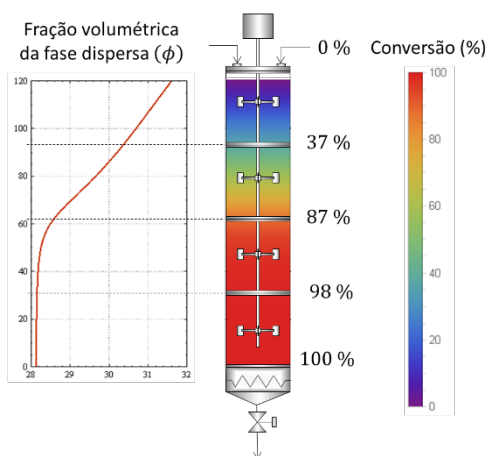
Figura 43 - Distribuição da taxa local de dissipação de energia da suspensão prevista na torre de polimerização



Fonte: O Autor (2017).

A solução do modelo cinético na torre de polimerização é realizada assumindo que para um determinado comprimento as gotas apresentam homogeneidade e não há mudança de composição na direção radial. Todas as gotas têm o mesmo tempo de residência. A conversão em função do comprimento do reator na polimerização em suspensão é apresentada na Figura 44.

Figura 44 - Fração volumétrica da fase dispersa e conversão do monômero em função do comprimento do reator na polimerização em suspensão



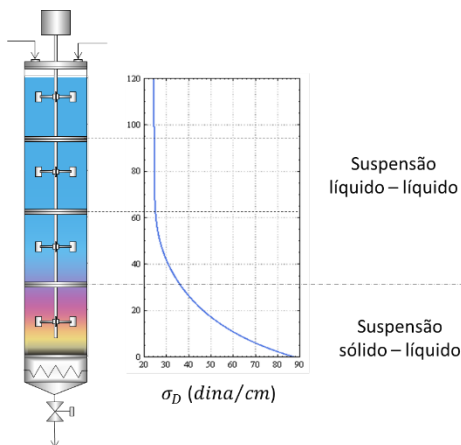
Fonte: O Autor (2017).

Na torre de polimerização a fração volumétrica da fase dispersa diminui nos dois módulos superiores para permanecer constante na parte inferior do reator. No primeiro dos módulos da torre de polimerização o grau de conversão do monômero na fase dispersa chega a 37 %. No segundo módulo as gotas apresentam a maior conversão por comprimento chegando a 87 %. A reação de propagação é o estágio dominante nesta faixa de reação. Na terceira seção se tem transição de uma fase dispersa de alta viscosidade até a formação de partículas com conversão perto de 98 %. No último módulo se tem as partículas do polímero com estado quase estacionário até a completa conversão do monômero.

Na Figura 45 apresenta-se a evolução da tensão interfacial das gotas ao longo do reator. Nos módulos superiores a tensão é quase constante, correspondente a uma dispersão líquido – líquido e ao final do terceiro dos módulos ocorre o aumento da tensão interfacial. Na parte inferior da torre de polimerização o incremento da tensão é exponencial e na fase dispersa acontece a transição de líquido a sólido, nesta zona é

superado o ponto de identificação das partículas, e o sistema atinge a condição de suspensão sólida – líquido.

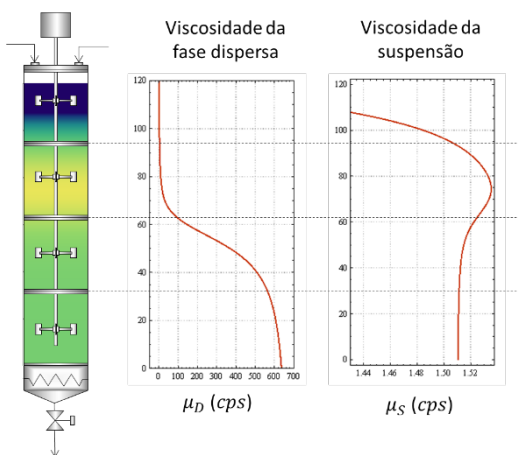
Figura 45 - Evolução da tensão interfacial das gotas ao longo do reator tubular vertical



Fonte: O Autor (2017).

Na Figura 46 apresenta-se a evolução da viscosidade da fase dispersa e viscosidade da suspensão ao longo da torre de polimerização.

Figura 46 - Perfil das propriedades da fase dispersa ao longo do reator tubular vertical

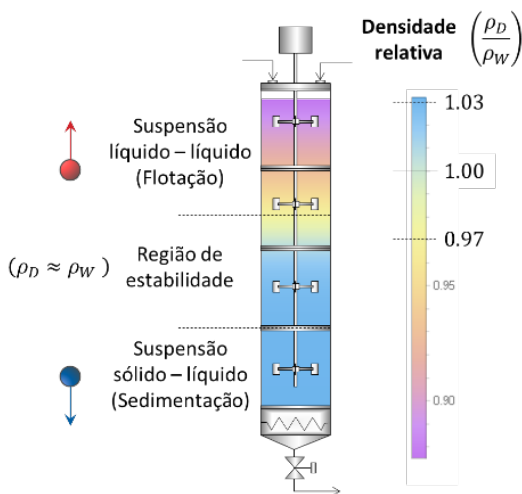


Fonte: O Autor (2017).

Nos dois primeiros módulos as gotas mantêm a viscosidade constante, mas a viscosidade da suspensão aumenta significativamente. No segundo dos módulos apresenta os maiores valores da viscosidade na suspensão. Já no terceiro dos módulos acontece uma variação notável da viscosidade da fase dispersa devido à transição de gotas a partículas. No fundo do reator novamente é possível observar que a fase dispersa corresponde a partículas poliméricas. A viscosidade da mistura depois de atingir o valor máximo apresenta uma redução, devido à diminuição do volume da fase dispersa e a natureza sólida das partículas.

A evolução da densidade da fase dispersa é muito importante para determinar a possibilidade de operação contínua do reator tubular. Na Figura 47 apresenta-se a distribuição da densidade relativa da fase dispersa na torre de polimerização.

Figura 47 - Distribuição da densidade da fase dispersa na torre de polimerização



Fonte: O Autor (2017).

O reator apresenta três estágios: flotação, estabilidade e sedimentação. A zona de flotação requer uma boa agitação para manter a suspensão líquido-líquido onde a densidade relativa varia desde 0,85 até 0,97. A seção de flotação corresponde ao primeiro dos módulos do reator e boa parte do segundo módulo. Na região de estabilidade as densidades das fases dispersa e contínua são muito próximas, entre 0,97 e 1,03 e a separação nessas condições por decantação não é possível, requerendo forças significativas como as obtidas na centrifugação. Na zona de sedimentação, se tem uma suspensão sólido-líquido, a seção corresponde

ao fundo da torre de polimerização correspondente ao módulo final e à secção do aquecimento.

No reator tubular vertical é possível atingir uma DTG estável no primeiro dos módulos do reator. A dispersão inicial é o suficientemente estável para impedir a coalescência e a desestabilização durante a polimerização. A torre de polimerização proporciona as condições adequadas para dissipar o calor gerado durante a reação, a boa transferência de calor foi observada durante a operação em batelada, onde o sistema de controle de temperatura foi satisfatório. O comprimento do reator permite a adequada evolução das propriedades da fase dispersa, além de fornecer o tempo de residência necessário para atingir a conversão desejada.

A operação contínua do reator é possível quando a distribuição do tempo de residência determinada pela convecção natural do sistema permite a sedimentação natural das partículas. Na torre de polimerização a diferença das densidades entre as partículas e a fase contínua, junto com o comprimento da zona de sedimentação é suficiente para obter precipitação das partículas de poliestireno e atingir à operação contínua do reator. Em próximos estágios é necessário estabelecer os esquemas de alimentação contínua da fase orgânica e o meio de suspensão, e a retirada contínua do polímero suspenso. As simulações mostram que é possível manter a estabilidade da suspensão e a atingir adequadas propriedades morfológicas das partículas produzidas.

6 CONCLUSÃO

O presente trabalho é o primeiro em realizar a modelagem matemática da polimerização em suspensão contínua em reatores tubulares verticais agitados. A modelagem inclui os processos de quebra e coalescência das gotas em polimerização, empregando um modelo de dispersão turbulenta homogênea de duas regiões. Alta turbulência nas proximidades aos agitadores onde acontece a quebra das partículas e baixa turbulência nas outras regiões onde ocorre a coalescência. As equações de Balanço Populacional foram solucionadas com o método dos pivôs fixos. A modelagem permitiu realizar uma descrição detalhada e adequada da evolução da DTP.

O modelo cinético foi validado com dados da polimerização em suspensão de estireno em batelada disponíveis da literatura (MELO et al., 2014), permitindo também avaliar as propriedades moleculares do sistema. O modelo cinético empregado descreve de forma satisfatória o comportamento da cinética da polimerização de estireno em suspensão e os resultados da simulação apresentaram boa concordância com os dados experimentais, o coeficiente de determinação do modelo para a conversão do estireno a 80 °C foi 0,9998.

A DTP obtida pela simulação foi bimodal, a comparação com o resultado experimental foi satisfatória nos dois reatores, os parâmetros do modelo foram estabelecidos conforme às referências bibliográficas, o único parâmetro de ajuste requerido no presente trabalho foi o número de potência na região de quebra. A validação da DTP foi o referente da simulação da polimerização em suspensão do estireno em batelada, tanto no reator tipo tanque agitado como no reator tubular vertical agitado. A ferramenta computacional desenvolvida é eficiente, proporciona elementos numéricos e gráficos adequados para estudar características da polimerização em suspensão em batelada.

A solução da EBP foi o componente do modelo com maior consumo de tempo computacional, o intervalo de discretização do tamanho das classes foi constante e igual a 15 μm , o maior diâmetro de partícula considerado foi 2400 μm o que corresponde a 96 classes. Para a determinação da evolução da DTP é necessário construir uma malha onde os nodos correspondem a intervalos de tempo e classes de partícula, os requerimentos computacionais têm uma grande dependência com o tamanho do passo, reduzir o passo à metade duplica os pontos de avaliação e triplica o tempo de simulação.

A simulação do reator tubular vertical agitado em operação contínua, mostrou que dependendo do fator de análise é possível dividir

a torre de polimerização em diferentes estágios ou seções. Considerando a propagação são dois estágios, no primeiro acontece a polimerização, a conversão chega ao 98 %, no segundo a fase dispersa é quase estável e acontece a conversão remanente. Para as propriedades visco-elásticas também são duas seções, na primeira o sistema é uma suspensão líquido-líquido e na segunda é uma suspensão sólido-líquido. A transição da fase dispersa de gotas monoméricas a partículas poliméricas é análoga na tensão interfacial e na viscosidade da fase dispersa. O sistema no fundo da torre de polimerização é uma suspensão sólido-líquido, com partículas do polímero em um estado de reação quase estacionário.

A simulação considerando que o reator tubular vertical agitado apresenta o comportamento de um reator fluxo pistão, permite inferir que é possível a produção contínua do estireno, embora a densidade da fase orgânica seja muito próxima à da fase aquosa ao longo da reação. Com relação à densidade a torre de polimerização apresenta três estágios: flotação, estabilidade e sedimentação. Na zona de sedimentação, a diferença de densidade entre as partículas e a fase contínua, junto com o comprimento da zona é suficiente para obter precipitação das partículas de poliestireno e permitir a operação contínua do reator.

Para dar continuidade, enriquecer a discussão e aumentar a aplicabilidade prática do presente estudo, recomendam-se os seguintes tópicos a serem abordados em futuros trabalhos:

- a) A DTP e as características das partículas são muito sensíveis à fluidodinâmica do sistema. Estudos experimentais mais aprofundados sobre o impacto da configuração do sistema de agitação nas propriedades das partículas devem ser realizados. Sugere-se considerar distintas frequências de agitação, efeito do número de impelidores e o espaçamento entre eles.
- b) Ajustar o modelo matemático para realizar a simulação dinâmica do reator contínuo, procurando estabelecer os efeitos das variações na alimentação e nas condições de operação do reator. Na alimentação os fatores que podem ser considerados são: a relação iniciador/monômero, a fração volumétrica inicial da fase dispersa e a concentração do estabilizante. As principais variáveis operativas são a temperatura de reação e a frequência de agitação. A simulação dinâmica também é necessária para analisar as estruturas requeridas para o controle da torre na polimerização em suspensão.
- c) O reator vertical agitado requer modificações no sistema de alimentação e saída do produto para que possa operar em contínuo e estudos neste sentido são necessários. A adição contínua do

alimento gera interações na fase dispersa, entre as novas gotas e aquelas já existentes no sistema, neste sentido são pertinentes estudos da polimerização em suspensão conduzidas em regime semi-batelada. Também são relevantes estudos da dinâmica de sedimentação das partículas em função da configuração do sistema de agitação e do reator.

REFERÊNCIAS

- ABARCA, S. A. C.; MACHADO, R. A. F.; PRETTE, A. L. G.; URUSHIMA, O. J. F.; MOTZ, G. Silicon-based compounds as flame retardant for polystyrene. 28Th International Conference of the Polymer Processing Society, Pattaya, 1, 202-206. 2012.
- ACHILIAS, D. S.; KIPARASSIDES, C. Development of a General Mathematical Framework for Modeling Diffusion-Controlled Free-Radical Polymerization Reactions. *Macromolecules*, 25, 3739-3750. 1992.
- ACHILIAS, D. S.; KIPARASSIDES, C. On the validity of the steady-state approximations in high conversion diffusion-controlled free-radical copolymerization reactions. *Polymer*, 35, 1714–1721. 1994.
- ALI, A. M.; YUAN, H. H.; DICKEY, D. S.; TATTERSON, G. B. Liquid dispersion mechanisms in agitated tanks. I: Pitched-blade turbine. *Chemical Engineering Communications*, 10(4-5), 205-213. 1981.
- ALVAREZ, J.; ALVAREZ, J. J.; HERNANDEZ, M. A Population balance approach for the description of particle size distribution in suspension polymerization reactors. *Chemical Engineering Science*, 49(1), 99-113. 1994.
- ALZYODA, S.; ATTARAKIHA, M.; BART, H.-J. The Sectional Quadrature Method of Moments (SQMOM): An extension to nonhomogeneous bivariate population balances. *Chemical Engineering Research and Design*, 115, 195–203. 2016.
- ANGLE, C. W.; HAMZA, H. A. Predicting the sizes of toluene-diluted heavy oil emulsions in turbulent flow Part 2: Hinze–Kolmogorov based model adapted for increased oil fractions and energy dissipation in a stirred tank. *Chemical Engineering Science*, 61, 7325–7335. 2006.
- ARIOLI, R.; GONÇALVES, O.; CASTELLARES, L.; COSTA, J.; ARAÚJO, P.; MACHADO, R.; BOLZAN, A. Effect of Foster Swelling Degree in Polystyrene/Clay Nanocomposites Obtained by In Situ Incorporation. *Macromolecular Symposia*, 245, 337-342, 2006.
- ARSHADY, R. Suspension, emulsion, and dispersion polymerization: A methodological survey. *Colloid Polymer Science*, 270, 717–732. 1992.
- AUGUSTINHO, T.; ABARCA, S.; BELCHIOR, L.; MACHADO, R. Copolimerização do estireno/metacrilato de metila em suspensão para obtenção de espumas semi-rígidas. *Anais do XIX Congresso Brasileiro de Engenharia Química*, 1, 10077-10086. 2012.
- AZIZI, F.; AL TAWHEEL, A. M. Turbulently flowing liquid–liquid dispersions. Part I: Drop breakage and coalescence. *Chemical Engineering Journal*, 166, 715–725, 2011.

- BAK, A.; PODGÓRSKA, W. Influence of poly(vinyl alcohol) molecular weight on drop coalescence and breakage rate. *Chemical Engineering Research and Design*, 108, 88–100. 2016.
- BASAVARAJAPPA, M.; DRAPER, T.; TOTH, P.; RING, T. A.; MISKOVIC, S. Numerical and experimental investigation of single phase flow characteristics in stirred tanks using Rushton turbine and flotation impeller. *Minerals Engineering*, 83, 156–167. 2015.
- BAREGA, E. W.; ZONDERVAN, E.; DE HAAN, A. B. Influence of physical properties and process conditions on entrainment behavior in a static-mixer settler setup. *Industrial Engineering Chemistry Research*, 52, 2958–2968. 2013.
- BÁRKÁNYI, Á.; NÉMETH, S.; LAKATOS, B. G. Modelling and simulation of suspension polymerization of vinyl chloride via population balance model. *Computers and Chemical Engineering*, 59, 211–218. 2013.
- BERG, H.; FRITZ, W.; GERSTNER, F. Patente n° DRP 750.608. Alemanha. 1939.
- BIERINGER, H.; FLATAN, K.; REESE, D. Industrielle Aspekte der Suspensions polymerisation. *Die Angewandte Makromolekulare Chemie*, 123/124, 307-334. 1984.
- BINGHAM, R. E. Patente n° 3125553. United States. 1964.
- BOLTEN, D.; TÜRK, M. Experimental Study on the Surface Tension, Density, and Viscosity of Aqueous Poly(vinylpyrrolidone) Solutions. *Journal of Chemical & engineering data*, 56(3), 582–588. 2011.
- BOLZAN, A.; MACHADO, R. A. F. Control of batch suspension polymerization reactor. *Chemical Engineering Journal*, 70, 1-8, 1998.
- BORWANKAR, R. P.; CHUNG, S. I.; WASAN, D. T. Drop sizes in turbulent liquid–liquid dispersions containing polymeric suspension stabilizers. I. The breakage mechanism. *Journal of Applied Polymer Science*, 32, 5749-5762. 1986.
- BRANDRUP, J.; IMMERGUT, E. H.; GRULKE, E. A. *Polymer Handbook* (4 Ed.). New York: John Wiley Sons, Inc. 1999.
- BRAUN, D.; CHERDRON H.; REHAHN M.; RITTER H; VOIT B. *Polymer Synthesis: Theory and Practice. Fundamentals, Methods, Experiments. Five Ed.* New York: Springer–Verlag Berlin Heidelberg. 2013.
- BRIESEN, H. Adaptive moving pivot technique for growth dominated population balance equations. 19th European Symposium on Computer Aided Process Engineering – ESCAPE19, 895-900. 2009.

- BROOKS, B. W. Basic aspects and recent developments in suspension polymerization. *Makromolekulare Chemie, Macromolecular Symposia*, 35/36, 121-140. 1990.
- BROOKS, B. W. Free-radical Polymerization: Suspension. Em T. Meyer, J. Keurentjes, *Handbook of Polymer Reaction Engineering*, 213-247. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH Co. KGaA. 2005.
- BROOKS, B. W. Suspension polymerization processes. *Chemical Engineering Technology*, 33(11), 1737–1744. 2010.
- BROWN, R. P.; DYER, R. H.; MAYES, W. W.; MEEK, P. D. Patente nº 3188364. United States. 1965.
- BUSCIGLIO, A.; MONTANTE, G.; PAGLIANTI, A. Flow field and homogenization time assessment in continuously-fed stirred tanks. *Chemical Engineering Research and Design*, 102, 42-56. 2015.
- CABRAL, P. A.; MELO, P. A.; BISCAIA JR.; E. C.; LIMA, E. L.; PINTO, J. C. Free-Radical Solution Polymerization of Styrene in a Tubular Reactor – Effects of Recycling. *Polymer Engineering Science*, 43(6), 1163-1179. 2003.
- CALABRESE, R. V.; CHANG, T. P.; DANG, P. T. Drop breakup in turbulent stirred-tank contactors. Part I: Effect of dispersed phase viscosity. *AIChE Journal*, 32. 1986.
- CANCELIER, A.; CLAUMANN, C. A.; MACHADO, R. A. F.; BOLZAN, A. Implementação de um sistema de controle preditivo em um sistema de polimerização em batelada utilizando redes neurais e algoritmos genéticos. *XVII COBEQ*, 1, 1-8. 2008.
- CARVALHO, A. C.; SAYER, C.; GIUDICI, R. Desenvolvimento de Processo Contínuo de Copolimerização em Emulsão em Reator Tubular. *Anais do 8º Congresso brasileiro de polímeros (714-715)*. Águas de Lindóia, SP: ABPol. 2005.
- CARVALHO, A.; CHICOMA, D.; SAYER, C.; GIUDICI, R. Comparison of vinyl acetate– butyl acrylate emulsion copolymerizations conducted in a continuous pulsed sieve plate column reactor and in a batch stirred tank reactor. *Macromolecular Symposia*, 243(1), 147–158. 2006.
- CHANG, T. P.; SHEU, Y. H.; TATTERSON, G. B.; DICKEY, D. S. Liquid dispersion mechanisms in agitated tanks. II: Straight-blade and disk style turbines. *Chemical Engineering Communications*, 10(4-5), 215-222. 1981.
- CHARCOSSET, C.; LIMAYEM, I.; FESSI, H. The membrane emulsification process—a review. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 79, 209–218. 2004.

- CHARTON, S.; KACEM, A.; AMOKRANE, A.; BORDA, G.; PUEL, F.; KLEIN, J. Actinides oxalate precipitation in emulsion modeling: from the drop scale to the industrial process. *Chemical Engineering Research and Design*, 91(4), 660–669. 2013.
- CHATZI, E. G.; BOUSTRIS, C. J.; KIPARISSIDES, C. On-line monitoring of drop size distributions in agitated vessels: 1. Effects of Temperature and Impeller Speed. *Industrial Engineering Chemistry Research*, 30, 36-543. 1991.
- CHATZI, E. G.; KIPARISSIDES, C. Dynamic simulation of bimodal drop size distributions in low-coalescence batch dispersion systems. *Chemical Engineering Science*, 47(2), 445-456. 1992.
- CHATZI, E. G.; KIPARISSIDES, C. Steady-State Drop-Size Distributions in High Holdup Fraction Dispersion Systems. *AIChE Journal*, 41(7), 1640—1652. 1995.
- CHEN, C. C. A continuous bulk polymerization process for crystal polystyrene. *Polymer Plastics Technology Engineering*, 33(1), 55–81. 1994.
- CHEN, M. Q.; HWANG, C.; SHIH, Y.P. A Wavelet-galerkin method for solving population balance equations. *Computers & Chemical Engineering*, 20 (2), 131-145, 1996.
- CHERN, C. S. Principles and applications of emulsion polymerization. New Jersey: John Wiley Sons. 2008.
- CHIU, W. Y.; CARRATT, G. M.; SOONG, D. S. A computer model for the gel effect in free-radical polymerization. *Macromolecules*, 16, 348-357. 1983.
- COAN, T.; MOTZ, G.; BOLZAN, A.; MACHADO, R. A. F. Modelagem Matemática da Distribuição do Tamanho de Partículas do Poliestireno Produzido em Semissuspensão. XIX Congresso Brasileiro de Engenharia Química, 2012.
- COSTA, L. A.; SAYER, C.; MACHADO, R. A. F.; ARAUJO, P. H. H.; LAZZARIN, N. Efeito da Agitação nas Reações de polimerização de Estireno em Miniemulsão. XVII Congresso Brasileiro de Engenharia Química, 2008.
- COULALOGLOU, C. A.; TAVLARIDES, L. L. Description of interaction processes in agitated liquid-liquid dispersions. *Chemical Engineering Science*, 32 1977.
- CRAIG, T. O.; KLINGENSMITH, G. B. Patente nº US6093750. United States. 1999.
- CROWLEY, T. J.; CHOI, K. On-line monitoring and control of a batch polymerization reactor. *Journal of Process Control*, 6, 119–127. 1996.

- DAVIES, J. T. Drop sizes of emulsions related to turbulent energy dissipation rates. *Chemical Engineering Science*, 40, 839–842. 1985.
- DAWKINS, J. V. Aqueous Suspension Polymerizations. Em G. Allen, *Comprehensive Polymer Science and Supplements (Vol. 4, 231–241)*. Oxford: Pergamon Press plc. 1989.
- DORAO, C. A.; JAKOBSEN, H. A. A least squares method for the solution of population balance problems. *Computers and Chemical Engineering*, 30, 535–547. 2006a.
- DORAO, C. A.; JAKOBSEN, H. A. Numerical calculation of the moments of the population balance equation. *Journal of Computational and Applied Mathematics*, 196, 619 – 633. 2006b.
- DOTSON, N. A.; GALVÁN, R.; LAURENCE, R. L.; TIRREL, M. *Polymerization Process Modeling*. New York: VCH Publishers. 1996.
- DOWDING, P. J.; VINCENT, B. Suspension polymerization to form polymer beads. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 161, 259–269. 2000.
- DOWDING, P.; GOODWIN, J. W.; VINCENT, B. Production of Porous Suspension Polymers Using a Continuous Tubular Reactor. *Colloid Polymer Science*, 278, 346–351. 2000.
- DOWDY, G. R.; BARTON, P. I. Using semidefinite programming to calculate bounds on particle size distributions. *Chemical Engineering Science*, 171, 599–613. 2017.
- EBEWELE, R. O. *Polymer Science and technology*. Boca Raton: CRC Press LLC. 2000.
- ENGELMANN, M.; KLIPPERT, H.; TZSCHOPPE, E. Patente n° US4456735 A. United States. 1984.
- FARAHZADI, H.; SHAHROKHI, M. Dynamic Evolution of Droplet/Particle Size Distribution in Suspension Polymerization of Styrene. *Iranian Journal of Chemical Engineering*, 7 (3), 49–60. 2010.
- FELICE, V. F.; OLIVEIRA, P. F.; MACHADO, R.A.F. Coupled CFD-BPE modelling of polymerization process in a tubular three-dimensional reactor. 12º Congresso Interamericano de Computação - Aplicado a la Industria de Processos CAIP, 2015.
- FERRERO, M. A.; CHIOVETTA, M. G. Preliminary design of a loop reactor for bulk propylene polymerization. *Polymer Plastics Technology Engineering*, 29(3), 263–287. 1990.
- FINKLERA, T. F.; KAWOHLB, M.; PIECHOTTKAB, U.; ENGELL, S. Realization of online optimizing control in an industrial semi-batch polymerization. *Journal of Process Control*, 24, 399–414. 2014.
- FURTAT, P. P.; MACHADO, D. B.; ABARCA, S. A. C.; MACHADO, R. A. F. Processamento e caracterização de blendas de poliestireno com

retardantes à chama. Anais XX Congresso Brasileiro de Engenharia Química, 1, 1-8.2014.

GAO, X.; SHI, D. P.; CHEN, X. Z.; LUO, Z. H. Three-dimensional CFD model of the temperature field for a pilot-plant tubular loop polymerization reactor. *Powder Technology*, 203, 574–590. 2010.

GAO, Z.; LI, D; BUFFO, A.; PODGÓRSKA, W.; MARCHISIO, D. Simulation of droplet breakage in turbulent liquid–liquid dispersions with CFD-PBM: Comparison of breakage kernels. *Chemical Engineering Science*, 142, 277–288. 2016.

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

GERRENS, H. How to select polymerization reactors—Part I. *Chemtech*, 380–383. 982.

GIRI, A. K.; HAUSENBLAS, E. Convergence analysis of sectional methods for solving aggregation population balance equations: The fixed pivot technique. *Nonlinear Analysis: Real World Applications* 14. 2068–2090. 2013.

GONÇALVES, O.; ASUA, J.; ARAÚJO, P.; MACHADO, A. Synthesis of ps/pmma core-shell structured particles by seeded suspension polymerisation. *Macromolecules* 41, 6960–6964. 2008.

HAMIELEC, A.; TOBITA, H. Polymerization Processes. Em F. Ullmann, *Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry* (305-428). Weinheim: Wiley-VCH. 1992.

HANS, K. Patente n° US2724006 A. United States. 1955.

HASHIM, S.; BROOKS, B. Drop mixing in suspension polymerization. *Chemical Engineering Science*, 57, 3703–3714. 2002.

HONG, P. O.; LEE, J. M. Changes of the average drop sizes during the initial period of liquid-liquid dispersions in agitated vessels. *Industrial Engineering Chemistry Process Design and Development*, 24(3), 868-872. 1985.

HOSOGAI, K.; TANAKA, M. Study of Suspension Polymerization of Styrene with a Circular Loop Reactor. *Polymer Engineering and Science*, 32(6), 431-437. 1992a.

HOSOGAI, K.; TANAKA, M. Effect of Impeller Diameter on Mean Droplet Diameter in Circular Loop Reactor. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 70, 645-653. 1992b.

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

- HOUNSLOW, M.; NI, X. Population balance modelling of droplet coalescence and break-up in an oscillatory baffled reactor. *Chemical Engineering Science*, 59, 819 – 828. 2004.
- HUI, A. W.; HAMIELEC, A. E. Thermal Polymerization of Styrene at High Conversion and Temperatures. An Experimental Study. *Journal of Applied Polymer Science*, 16, 749-769. 1972.
- HULBURT H. M.; KATZ S. Some problems in particle technology. A statistical mechanical formulation. *Chemical Engineering Science*, 19, 555-574. 1964.
- HUTCHINSON, H. M.; STAUDINGER, J. J. Patente n° 2.566.567. United States. 1951.
- HUTCHINSON, R. A. Free-radical Polymerization: Homogeneous. Em T. Meyer, J. Keurentjes, *Handbook of Polymer Reaction Engineering* (153-212). Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH Co. KGaA. 2005.
- HUTCHINSON, R. A.; PENLIDIS, A. Free-Radical Polymerization: Homogeneous Systems. Em J. M. Asua, *Polymer Reaction Engineering* (118-178). Oxford: Blackwell Publishing. 2007.
- IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES. Patente n° 684927. Belgique. 1967.
- ITO, K. A Theory Generalized to Cage Effects in Radical Formation for Determining Initiator Efficiency. *Polymer Journal*, 17, 421-426. 1985.
- JAKOBSEN, H. A. *Chemical reactor modeling: multiphase reactive flows* (2 Ed.). Trondheim: Springer-Verlag. 2014.
- JAHANZAD, F.; SAJJADI, S.; BROOKS, B. W. On the evolution of particle size average and size distribution in suspension polymerization processes. *Macromolecular Symposia*, 206, 255–262. 2004.
- JAHANZAD, F.; SAJJADI, S.; BROOKS, B. W. Characteristic interval in suspension polymerization reactors: An experimental and modeling study. *Chemical Engineering Science*, 60, 5574-5589. 2005.
- JAHANZAD, F.; SAJJADI, S.; YIANNESKIS, M.; BROOKS, B. In Situ Mass-Suspension Polymerization. *Chemical Engineering Science*, 63, 4412-4417. 2008.
- JAHANZAD, F.; SAJJADI, S.; BROOKS, B. Suspension polymerisation in the presence of an inhibitor; prolonged transition stage and suppressed emulsion particle formation. *Polymer* 54, 16-23. 2013.
- KALFAS, G.; YUAN, H.; RAY, W. H. Modeling and Experimental Studies of Aqueous Suspension Polymerization Processes. 1. Modeling and Simulation. *Industrial Engineering Chemistry Research*, 32, 1822-1830. 1993.
- KAMIYAMA, M.; MAEDA, M.; TOTSUKA, H.; SANO, A. Patente n° US5608017 A. United States. 1997.

- KAMP, J.; KRAUME, M. Coalescence efficiency model including electrostatic interactions in liquid/liquid dispersions. *Chemical Engineering Science*, 126, 132–142. 2015.
- KATO, S.; UKU, K.; MORIKAWA, H. Patente n° EP0067415 A1. European. 1982.
- KEMPTER, F. E.; NIESSNER, M.; DIENER, R.; H. THIELE, W. W. Patente n° US5576386 A. United States. 1996.
- KHALIL, A. et al. Crystallization-in-emulsion process of a melted organic compound: in situ optical monitoring and simultaneous droplet and particle size measurements. *Journal of Crystal Growth*, 342(1), 99–109. 2012.
- KIPARISSIDES, C. Prediction of the primary particle size distribution in vinyl chloride polymerization. *Macromolecular Symposia*, 35(36), 171–192. 1990.
- KIPARISSIDES, C. Polymerization reactor modeling: a review of recent developments and future directions. *Chemical Engineering Science*, 51, 1637-1659. 1996.
- KIPARISSIDES, C.; ALEXOUPoulos, A.; ROUSSOS, A.; DOMPAZIS, G.; KOTOULAS C. Population Balance Modeling of Particulate Polymerization Process. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 43, 7290-7302. 2004.
- KIPARISSIDES, C. Challenges in particulate polymerization reactor modeling and optimization: A population balance perspective. *Journal of Process Control*, 16, 205-224. 2006.
- KIREEV, V. V.; SHARSHAKOVA, Y. V.; KLOCHKOV, A. N.; SAVEL'YANOV, V. P. Dynamics of Development of Particle Size Distribution during Styrene Suspension Polymerization. *Polymer Science, Ser. B*, 48(5-6), 123–126. 2006.
- KIRSE, C.; BRIESEN, H. Numerical solution of mixed continuous–discrete population balance models for depolymerization of branched polymers. *Computers and Chemical Engineering*, 73, 154–171. 2015.
- KLIPPERT, H.; TZSCHOPPE, E.; PASCHALIS, S.; WEINLICH, J.; ENGELMANN, M. Patente n° US4424301 A. United States. 1984.
- KOTOULAS, C.; KIPARISSIDES, C. A generalized population balance model for the prediction of particle size distribution in suspension polymerization reactors. *Chemical Engineering Science*, 61, 332–346. 2006.
- KOTOULAS, C.; KIPARISSIDES, C. Suspension Polymerization. Em J. M. Asua, *Polymer Reaction Engineering (209-232)*. Oxford: Blackwell Publishing. 2007.
- KRAUSE, H. J.; WOLF, H. Patente n° DE1217069 B. Deutsches. 1966.

- LAY, P. N. et al. Patente n° US5905096 A. United States. 1999.
- LAZRAC, N.; RICARD, A. Monograph 131. 5th International Workshop on Polymer Reaction Engineering, Dechema (291–299). Weinheim: VCH Verlagsgesellschaft. 1995.
- LAZRAC, N.; BOLAY, N. L.; RICARD, A. Droplet Stabilization in High Holdup Fraction Suspension Polymerization Reactors. *European Polymer Journal*, 34, 1637-1647. 1998.
- LANTHIER, R. Patente n° US3551396 A. United States. 1970.
- LIN, W.; BIEGLER, L. T.; JACOBSON, A. M. Modeling and optimization of a seeded suspension polymerization process. *Chemical Engineering Science*, 65, 4350–4362. 2010.
- LIU, N.; WANG, W.; TIAN, Y.; WU, C., GONG, J. Experimental and numerical study for drop size distribution in oil-water dispersions with nonionic surfactant Tween 80. *Experimental Thermal and Fluid Science*, 89, 153–165. 2017.
- LLOREDA, S. A. El proceso de polimerización por suspensión inversa del ácido acrílico y acrilamida. *Ingeniería e Investigación*, 25 (1), 63-71. 2005.
- LOBRY, E.; THERON, F.; GOURDON, C.; LE SAUZE, N.; XUEREB, C.; LASUYE, T. Turbulent liquid–liquid dispersion in SMV static mixer at high dispersed phase concentration. *Chemical Engineering Science*, 66, 5762–5774. 2011.
- LOBRY, E.; GOURDON, C.; XUEREB, C.; LASUYE, T. Liquid–liquid dispersion in cocurrent disc and doughnut pulsed column effect of the operating conditions, physical properties and materials parameters. *Chemical Engineering Journal*, 233, 24–38. 2013.
- LOBRY, E.; LASUYE, T.; GOURDON, C.; XUEREB, C. Liquid–liquid dispersion in a continuous oscillatory baffled reactor – Application to suspension polymerization. *Chemical Engineering Journal*, 259, 505–518. 2015.
- LONGHI, L. G. S.; BOLZAN, A. Aplicação de um controlador preditivo-adaptativo a processos químicos. *Anais do Congresso Brasileiro da indústria química e petroquímica*, Rio de Janeiro. 1995.
- LOPES, T. J.; GONCALVES, O.; QUADRI, M. G. N.; MACHADO, R.A.F.; QUADRI, M. B. Adsorption of anthocyanins using clay-polyethylene nanocomposite particles. *Applied Clay Science*, 298-302. 2013.
- MAAß, S.; METZ, F.; REHM, T.; KRAUME, M. Prediction of drop sizes for liquid-liquid systems in stirred slim reactors - Part I: Single stage impellers. *Chemical Engineering Journal*, 162(2), 792-801. 2010.

- MAAß, S.; PAUL, N.; KRAUME, M. Influence of the dispersed phase fraction on experimental and predicted drop size distributions in breakage dominated stirred systems. *Chemical Engineering Science*, 76, 140-153. 2012.
- MACHADO, R. A. F.; MASCIOLI, C. M.; SPRICIGO, C. B.; MAZZUCCO, M.; BOLZAN, A.; NEVES, C. H. Modelagem difusa das partículas de poliestireno expansível. *Anais VI congresso brasileiro de polímeros*, 1, 1692-1695. 2001.
- MACHADO, R. A. F.; GHIGGI, F.; BOLZAN, A.; MARRETO, L. P. Modelagem e Simulação do Processo de Polimerização em Semisuspensão. *XV Congresso Chileno de Ingeniería Química*, 1, 243-246. 2002.
- MACHADO, F.; LIMA, E. L.; PINTO, J. C. Uma Revisão Sobre os Processos de Polimerização em Suspensão. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, 17, Nº 2, 166-179. 2007.
- MANDAL, B. M. *Fundamentals of Polymerization*. Singapore: World Scientific Publishing. 2013.
- MASTAN, E.; ZHU, S. Method of moments: A versatile tool for deterministic modeling of polymerization kinetics. *European Polymer Journal*, 68, 139-160. 2015.
- MELO, P. A.; SAMPAIO, J. G.; BISCAIA JR.; E. C.; PINTO, J. C. Periodic oscillations in continuous free-radical solution polymerization reactors—A general approach. *Chemical Engineering Science*, 56(11), 3469–3482. 2001.
- MELO, P. A.; BISCAIA JR.; E. C.; PINTO, J. C. The bifurcation behavior of continuous free-radical solution loop polymerization reactors. *Chemical Engineering Science*, 58, 2805–2821. 2003.
- MELO, C. K.; SOARES, M.; CASTOR, C. A.; MELO, P. A.; PINTO, J. C. In Situ Incorporation of Recycled Polystyrene in Styrene Suspension Polymerizations. *Macromolecular Reaction Engineering*, 8, p. 46-60, 2014.
- MICHELIN, CIE. Patente nº 1064164. England. 1967.
- MOAD, G.; SOLOMON, D. H. *The Chemistry of Radical Polymerization* (2 Ed.). Amesterdão: Elsevier. 2006.
- MOMMACRTS, H. Patente nº US3210163 A. United States. 1965.
- MUNZER, M.; TROMMSDORFF, E. *Polymerizations in suspension*. Em C. E. Schildknecht, I. Skeist, *Polymerization Processes* (106). New York: Wiley-Interscience. 1977.
- NARSIMHAN, G.; RAMKRISHNA, D.; GUPTA, J. P. Analysis of drop size distributions in lean liquid-liquid dispersions. *AIChE Journal*, 26(6), 991-100. 1980.

- NEVES, C. H.; GONÇALVES, O. H.; BOLZAN, A.; MACHADO, R. A. F. Controle granulométrico no processo de semi-suspensão para síntese do EPS utilizando água como agente de expansão. XV Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 2002.
- NI, X.; ZHANG, Y.; MUSTAFA, I. An investigation of droplet size and size distribution in methylmethacrylate suspensions in a batch oscillatory-baffled reactor. *Chemical Engineering Science*, 53(16), 2903–2919. 1998.
- NI, X.; BROGAN, G.; STRUTHERS, A.; BENNETT, D. C.; WILSON, S. F. A systematic study of the effect of geometrical parameters on mixing time in oscillatory baffled columns. *Chemical Engineering Research and Design*, 76(5), 635–642. 1998.
- NI, X.; ZHANG, Y.; MUSTAFA, I. Correlation of polymer particle size with droplet size in suspension polymerization of methylmethacrylate in a batch oscillatory baffled reactor. *Chemical Engineering Science*, 54(6), 841–850. 1999.
- NI, X.; PEREIRA, N. E. Parameters affecting fluid dispersion in a continuous oscillatory baffled tube. *AIChE Journal*, 46(1), 37–45. 2000.
- NI, X.; JOHNSTONE, J. C.; SYMES, K. C.; GREY, B. D.; BENNETT, D. C. Suspension polymerization of acrylamide in an oscillatory baffled reactor: from drops to particles. *AIChE Journal*, 47, 1746–1757. 2001.
- NI, X.; MURRAY, K. R.; ZHANG, Y.; BENNETT, D. C.; HOWES, T. Polymer product engineering utilising oscillatory baffled reactors. *Powder Technology*, 124(3), 281–286. 2002.
- NICMANIS M.; HOUSLOW M.J., Finite-Elements Methods for Steady-State Population Balances Equations. *AIChE Journal*, 44, 2258. 1998.
- NOGUEIRA, A. L.; LONA, L. M.; MACHADO, R. A. Continuous Polymerization in Tubular Reactors with Prepolymerization: Analysis Using Two-Dimensional Phenomenological Model and Hybrid Model with Neural Networks. *Journal of Applied Polymer Science*, 91, 871–882. 2004.
- NOGUEIRA, A. L.; QUADRI, M. B.; ARAÚJO, P. H. H.; MACHADO, R. A. F. Influence of Semi-Batch Operations on Morphological Properties of Polystyrene Made in Suspension Polymerization. *Procedia Engineering*, 42, 1144–1151. 2012.
- NOGUEIRA, E. S.; PINTO, J. C.; VIANNA JR., A. S. Analysis of Energy Dissipation in Stirred Suspension Polymerisation Reactors Using Computational Fluid Dynamics. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 90, 983–995. 2012.
- NOGUEIRA, A. L.; QUADRI, M. B.; MACHADO, R. A. F.; CLAUMANN, C. A. Experimental and CFD Study of a Vertically Stirred

Tubular Reactor Designed for Suspension Polymerization Reactions. *Macromolecular Reaction Engineering*, x, 1-18, 2016.

O'NEIL, G. A.; WISNUDEL, M. B.; TORKEKELSON, J. M. A Critical Experimental Examination of the Gel Effect in Free Radical Polymerization: Do Entanglements Cause Autoacceleration? *Macromolecules*, 29, 7477-7490. 1996.

O'NEIL, G. A.; WISNUDEL, M. B.; TORKEKELSON, J. M. An Evaluation of Free Volume Approaches to Describe the Gel Effect in Free Radical Polymerization. *Macromolecules*, 31, 4537-4545. 1998.

O'SHAUGHNESSY, B.; YU, J. Autoacceleration in Free Radical Polymerization. *Physical Review Letters*, 73, 1723-1726. 1994.

O'SHIMA, E.; TANAKA, M. Effect of Solid Powders on Stability of Suspension Polymerization of Styrene. *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, 8, 188-193. 1982.

ODIAN, G. *Principles of Polymerization*. Four Ed. New Jersey: John Wiley & Sons, Inc. 2004.

OH, J.; KUK, J.; LEE, T.; YE, J.; H PAIK, H; LEE, H. W.; CHANG, T. Molecular Weight Distribution of Living Chains in Polystyrene Prepared by Atom Transfer Radical Polymerization *American Chemical Society*, 6 (7), 758-761, 2017.

OLDSHUE, J. Y.; MECHLER, D. O.; GRINNEL, D. W. Fluid Mixing Variables in Suspension and Emulsion Polymerization. *Chemical Engineering Progress*, 68-74. 1982.

OLIVEIRA, P. F.; MACHADO, R. A. F.; QUADRI, M. G. N.; SOLDI, V.; MENDONÇA, D. G. M. Development of a modified polystyrene with antimicrobial properties intended for food package use. In: *First French-Brazilian Meeting on Polymers*, 2005.

PACEK, A. W.; MAN, C. C.; NIENOW, A. W. On the Sauter mean diameter and size distribution in turbulent liquid-liquid dispersions in a stirred vessel. *Chemical Engineering Science*, 53(11), 2005-2011. 1998.

PALMA, M.; GIUDICI, R. Analysis of Axial Dispersion in an Oscillatory-Flow Continuous Reactor. *Chemical Engineering Journal*, 94, 189-198. 2003.

PAQUET JR.; D. A.; RAY, W. H. Tubular Reactors for Emulsion Polymerizations: I. Experimental Investigation. *AIChE Journal*, 40(1), 73-87. 1994.

PEREIRA, N. E.; NI, X. Droplet size distribution in a continuous oscillatory baffled reactor. *Chemical Engineering Science*, 56(3), 735-739. 2001.

- PINTO, J. C. Dynamic Behavior of Continuous Vinyl Chloride Bulk and Suspension Polymerization Reactors. A Simple Model Analysis. *Polymer Engineering and Science*, 30(5), 291-301. 1990.
- PINTO, L.; MACHADO, R. A. F.; ARAÚJO, P. H. H. Efeito de variáveis operacionais sobre a distribuição de tamanhos de partícula final na polimerização em suspensão. XV Congresso Brasileiro de Engenharia Química, 1, 1-18, 2004.
- PINTO, M.; SANTOS JR.; MACHADO, F.; PINTO, J. Suspension Polymerization Processes. *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*. Four Ed. New York: John Wiley & Sons, Inc. 1-31, 2013.
- PODGÓRSKA, W.; BAŁDYGA, J. Drop break-up and coalescence in intermittent turbulent flow. 10th European Conference on Mixing. 141-148. 2000.
- PODGÓRSKA, W.; BAŁDYGA, J. Drop break-up and coalescence in a stirred tank. *Task Quarterly*, 7, 409-424. 2003.
- PODGÓRSKA, W. Modelling of high viscosity oil drop breakage process in intermittent turbulence. *Chemical Engineering Science*, 61, 2986 - 2993. 2006.
- POUBEL, W.; SILVA, C; NOGUEIRA, E.; PINTO, J. C. Análise de efeito de mistura em reatores de polimerização do tipo tanque usando ferramentas de CFD. Anais do 10º Congresso Brasileiro de Polímeros. 2009.
- PRADO, A. C.; SCHLISCHTING, R.; ANTUNES, M. Z.; MACHADO, R. A. F. Evaluation of the usage of post-consumer expandable polystyrene on the situ-production of virgin polystyrene. 28Th International Conference of the Polymer Processing Society, 1, 263-265. 2012.
- QIN, J. G.; GUO, W. P.; ZHANG, Z. Modeling of the bulk free radical polymerization up to high conversion—three stage polymerization model I. Model examination and apparent reaction rate constants. *Polymer*, 43(4), 1163-1170. 2002.
- QUI, J.; CHARLEUX, B.; MATYJASZEWSKI, K. Controlled/living radical polymerization in aqueous media: homogeneous and heterogeneous systems. *Progress in Polymer Science*, 26, 2083-2134. 2001.
- RAMKRISHNA D.; KUMAR S. On the solution of population balances equations by discretization-I A fixed pivot technique. *Chemical Engineering Science*, 51(8), 1311-1332. 1996.
- RAMKRISHNA D. Population Balances, Theory and Applications to Particulate Systems in Engineering. Academic Press. 2000.

- RAVVE, A. Principles of Polymer Chemistry (3 Ed.). New York: Springer. 2012.
- REICHERT, K. H.; MORITZ, H. U.; GABEL, C.; DEIRINGER, G. Continuous Suspension Polymerization of Bead Type Polymers. Em K. H. REICHERT, W. Geiseler, Polymer Reaction Engineering – Influence of Reaction Engineering on Polymer Properties (153-174). Munich: Hanser Publishers. 1983.
- RIGOPOULOS, S.; JONES, A. G. Finite-Element Scheme for Solution of the Dynamic Population Balance Equation. *AICHE Journal*, 49(5), 1127-1139. 2003.
- ROSEN, M. J.; KUNJAPPU, J. Surfactants and Interfacial Phenomena (4 Ed.). New York: John Wiley Sons. 2012.
- RUDIN, A.; CHOI, P. The Elements of Polymer Science Engineering (3 Ed.). Waltham: Academic Press. 2012.
- SÁ, E. M. F.; BOLZAN, A.; MACHADO, R. A. F. Estudo da nucleação e crescimento de nanopartículas de prata obtidas por redução química. *Anais XX Congresso Brasileiro de Engenharia Química*, 1, 1-8. 2014.
- SANTOS, J. C.; REIS, M. M.; GIUDICI, R.; SAYER, C.; MACHADO, R. A. F.; ARAÚJO, P. H. H. Estudo das técnicas de determinação da conversão em reações de polimerização em suspensão. *XV Congresso Brasileiro de Engenharia Química*, 1, 1-8. 2004.
- SAYER, C.; PALMA, M.; GIUDICI, R. Modeling continuous vinyl acetate emulsion polymerization reactions in a pulsed sieve plate column. *Industrial Engineering Chemistry Research*, 41(7), 1733–1744. 2002.
- SCHERZER, D. et al. Patente nº US5591778. United States. 1997.
- SCHLISCHTING, R.; PRADO, A. C.; BOLZAN, A.; MACHADO, R. A. F. Adição de poliestireno expansível no processo de polimerização em suspensão. *Anais do XIX Congresso Brasileiro de Engenharia Química*. São Paulo, 1. 8374-8381. 2012.
- SCHULTZ, S.; WAGNER, G.; URBAN, K.; ULRICH, J. High-pressure homogenization as a process for emulsion formation. *Chemical Engineering Technology*, 27, 361–368. 2004.
- SEWERIN, F.; RIGOPOULOS, S. An explicit adaptive grid approach for the numerical solution of the population balance equation. *Chemical Engineering Science* 168. 250–270. 2017.
- SHANTA, P. L. Patente nº US2694700 A. United States. 1954.
- SHILLING, R. L.; BERNHAGEN, P. M.; GOLDSCHMIDT, V. M.; HRNJAK, P. S.; JOHNSON, D.; TIMMERHAUS, K. D. Heat-Transfer Equipment. Em R. H. Perry, D. W. Green, *Perry's Chemical Engineers' Handbook* (8 Ed., págs. Section 11-27). New York: McGraw Hill. 2007.
- SIVIK et al. Patente N° US 2016/0024426 A1. United States. 2016.

- SMITH, G. B.; RUSSELL, G.T.; YIN, M.; HEUTS, J. P. A. The effects of chain length dependent propagation and termination on the kinetics of free-radical polymerization at low chain lengths. *European Polymer Journal*, 41, 2, 225-230, 2005.
- SOLSVIK, J.; JAKOBSEN, H. A. Solving the population balance equation with the high-order least-squares method: Implementation issues. *Procedia Engineering*, 42, 651 – 665. 2012.
- SOLSVIK, J.; JAKOBSEN, H. A. Single drop breakup experiments in stirred liquid–liquid tank. *Chemical Engineering Science*, 131, 219–234. 2015.
- SOVOVA, H. Breakage and coalescence of drops in a batch stirred vessel- I. Comparison of continuous and discrete models. *Chemical Engineering Science*, 36(1), 163-171. 1981.
- STARK, A. H. Patente n° US3007903 A. United States. 1961.
- STEVENS, M. *Polymer Chemistry, an Introduction* (4 Ed.). New York: Oxford University Press. 1999.
- TANAKA, M.; HOSOGAI, K. Suspension polymerization of styrene with circular loop reactor. *Journal of Applied Polymer Science*, 39(4), 955–966. 1990.
- TANAKA, M.; IZUMI, T. Application of stirred tank reactor equipped with draft tube to suspension polymerization of styrene. *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 18, 354–358. 1985.
- TEFERA, N.; WEICKERT, G.; BLOODWORTH, R.; SCHWEER, J. Free radical suspension polymerization kinetics of styrene up to high conversion. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 195(9), 3067–3085. 1994.
- TEFERA, N.; WEICKERT, G.; WESTERTERP, K. R. Modeling of free radical polymerization up to high conversion. I. A method for the selection of models by simultaneous parameter estimation. *Journal of Applied Polymer Science*, 63(12), 1649–1661. 1997.
- TERÁN, R. A.; MACHADO, R. A. F. Soft-sensor based on artificial neuronal network for the prediction of physico-chemical variables in suspension polymerization. *Chemical Engineering Transactions*, 24, 529-534, 2011.
- THERON, F.; LE SAUZE, N.; RICARD, A. Turbulent liquid–liquid dispersion in Sulzer SMX mixer. *Industrial Engineering Chemistry Research*, 49, 623–632. 2010.
- THERON, F.; LE SAUZE, N. Comparison between three static mixers for emulsification in turbulent flow. *International Journal of Multiphase Flow*, 37, 488–500. 2011.

- TORAB-MOSTAEDI, M.; GHAEMI, A.; ASADOLLAHZADEH, M.; PEJMANZAD, P. Mass transfer performance in pulsed disc and doughnut extraction columns. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 28, 447–456. 2011.
- UNION CARBIDE CORPORATION, T. P. L. Patente n° GB863055A. Inghilterra. 1961.
- URBAN, K.; WAGNER, G.; SCHAFFNER, D.; RÖGLIN, D.; ULRICH, J. Rotor–stator and disc systems for emulsification processes. *Chemical Engineering Technology*, 29, 24–31. 2006.
- VANA, P.; BARNER-KOWOLLIK, C.; DAVIS, T. P.; MATYJASZEWSKI, K. Radical polymerization. Em K. Matyjaszewski, *Encyclopedia of Polymer Science and Technology* (3 Ed.), Vol. 11, 359–472. New York: John Wiley Sons. 2004.
- VAIRETTI, C. R.; et al. Patente n° US4424318 A. United States. 1984.
- VERMEULEN, T.; WILLIAMS, G. M.; LANGLOIS, G. E. Interfacial area in liquid–liquid and gas–liquid agitation. *Chemical Engineering Progress*, 51 (2), 85–94. 1955.
- VIVALDO-LIMA, E.; WOOD, P. E.; HAMIELEC, A. E.; PENLIDIS, A. An updated review on suspension polymerization. *Journal of Applied Polymer Science*, 50(2), 327–343. 1997.
- WANG, S.; JIANG, X.; WANG, R.; WANG, X.; YANG, S.; ZHAO, J.; LIU, Y. Numerical simulation of flow behavior of particles in a liquid–solid stirred vessel with baffles. *Advanced Powder Technology*, 28, 1611–1624. 2017.
- WARNER, G. L.; LENG, D. E. Patente n° US4123403 A. United States. 1978.
- WILLEKE, F. Patente n° DE10037153C2. Deutschland. 2002.
- WOLF, A.; GOETZE, U. Patente n° US3950138 A. United States. 1976.
- XIE, L.; LUO, Z. H. Multiscale computational fluid dynamics–population balance model coupled system of atom transfer radical suspension polymerization in stirred tank reactors. *Industrial Engineering Chemistry Research*. 56, 4690–4702. 2017.
- YAN, W. C.; LUO, Z. H.; GUO, A. Y. Coupling of CFD with PBM for a pilot-plant tubular loop polymerization reactor. *Chemical Engineering Science*, 66, 5148–5163. 2011.
- YAN, W. C.; SHI, D. P.; LUO, Z. H.; LU, Y. H. Three-dimensional CFD study of liquid–solid flow behaviors in tubular loop polymerization reactors: The effect of guide vane. *Chemical Engineering Science*, 66, 4127–4137. 2011.

- YANG, B.; TAKABASHI, K.; TAKEISHI, M. Styrene drop size and size distribution in an aqueous solution of poly(vinyl alcohol). *Industrial Engineering Chemistry Research*, 39, 2085-2090. 2000.
- YANG, X. F.; ZHENG, T.; CHE, L. M.; LUO, Z. H. A Dynamically Distributed Reactor Model for Identifying the Flow Fields in Industrial Loop Propylene Polymerization Reactors. *Journal of Applied Polymer Science*, 4302-4313. 2013.
- YAO, Y.; HE, Y.-J.; LUO, Z.-H.; SHI, L. 3D CFD-PBM modeling of the gas–solid flow field in a polydisperse polymerization FBR: The effect of drag model. *Advanced Powder Technology*, 25, 1474–1482. 2014.
- YASUDA, M.; SEKI, H.; YOKOYAMA, H.; OGINO, H.; ISHIMI, K.; ISHIKAWA, H. Simulation of a Particle Formation Stage in the Dispersion Polymerization of Styrene. *Macromolecules*, 34, 3261–3270. 2001.
- YOON, W. Experimental study and model simulation of a two-stage continuous polymerization process for polystyrene. *Korean journal of chemical engineering*, 13(1), 88-96. 1996.
- YUAN, H. G.; KALFAS, G.; RAY, W. H. Suspension Polymerization - A Review. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 215-259. 1991.
- ZERFA, M.; BROOKS, B. W. Prediction of vinyl chloride drop sizes in stabilised liquid-liquid dispersion. *Chemical Engineering Science*, 51(12), 3223-3233. 1996.
- ZERFA, M.; BROOKS, B. W. Experimental Investigation of PVA Adsorption at the Vinyl Chloride/Water Interface in Monomer Suspensions. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 132, 267-273. 1998.
- ZERRADI, H.; MIZANI, S.; LOULIJAT, H.; DEZAIRI, A.; OUASKIT, S. Population balance equation model to predict the effects of aggregation kinetics on the thermal conductivity of nanofluids. *Journal of Molecular Liquids*, 218, 373–383. 2016.
- ZHANG, Y.; NI, X.; MUSTAFA, I. A study of oil–water dispersion in a pulsed baffled reactor. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 66(3), 305–311. 1996.
- ZHOU, G.; KRESTA, S. M. Correlation of mean drop size and minimum drop size with the turbulence energy dissipation and the flow in an agitated tank. *Chemical Engineering Science*, 53(11), 2063-2079. 1998.
- ZHUA, Z.; DORAO, C. A.; JAKOBSEN, H. A. A least-squares method with direct minimization for the solution of the breakage–coalescence population balance equation. *Mathematics and Computers in Simulation*, 79, 716–727. 2008.