

George Luís dos Santos Amaral

**ESTUDO DE CENÁRIOS DE PRODUÇÃO DO POLIESTIRENO
EXPANSÍVEL UTILIZANDO SIMULADOR COMERCIAL**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina para a obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Química.

Orientador: Prof.^a Dr.^a Cintia Marangoni

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

Florianópolis
2018

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

Amaral, George Luís dos Santos

Estudo de cenários de produção do poliestireno expansível utilizando simulador comercial / George Luís dos Santos Amaral ; orientador, Cintia Marangoni, coorientador, Ricardo Antônio Francisco Machado, 2018.

83 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico, Programa de Pós Graduação em Engenharia Química, Florianópolis, 2018.

Inclui referências.

1. Engenharia Química. 2. Poliestireno Expansível. 3. Impregnação. 4. Simulação. I. Marangoni, Cintia. II. Machado, Ricardo Antônio Francisco. III. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. IV. Título.

George Luís dos Santos Amaral

**ESTUDO DE CENÁRIOS DE PRODUÇÃO DO POLIESTIRENO
EXPANSÍVEL UTILIZANDO SIMULADOR COMERCIAL**

Esta Dissertação foi julgada adequada para obtenção do Título de “Mestre em Engenharia Química”, e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química.

Florianópolis, 31 de maio de 2018

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

Banca Examinadora:

Prof.^a Cintia Marangoni, Dr.^a
Orientadora
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof. Ricardo A. F. Machado, Dr.
Coorientador
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof. Ariovaldo Bolzan, Dr.
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof.^a Cristiane Nunes Lopes, Dr.^a
Fundação Universidade do Sul de Santa Catarina

Este trabalho é dedicado à minha esposa.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço minha família por sempre ter sido meu porto seguro e maior motivação.

Aos amigos do LCP que sempre ofereceram ajuda e suporte durante todo o mestrado, especialmente a Luiz Fernando Belchior e Thiago Machado Neubauer.

Agradeço principalmente aos meus orientadores, Cintia Marangoni e Ricardo A. F. Machado, pelo conhecimento compartilhado e pela imensa paciência e compreensão.

Agradeço também a Universidade Federal de Santa Catarina, o programa de pós-graduação em Engenharia Química e o Laboratório de Controle e Processos de Polimerização pela infraestrutura e recursos disponibilizados.

Por fim, agradeço o Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico pelo apoio financeiro.

Um modelo nada mais é do que uma abstração matemática de um processo real.

(Seborg et al., 2004)

RESUMO

Ciclos de batelada muito longos são necessários para completar a polimerização e impregnação do Poliestireno Expansível (EPS), se comparado com a maioria dos demais processos de polimerização. A polimerização a temperaturas mais elevadas como meio para aumentar a produtividade não é bem-sucedida devido à menor massa molar média do polímero e à maior coalescência de partículas. Sabe-se que o agente expensor, geralmente o pentano, emborracha a matriz polimérica e influencia a taxa de polimerização e a massa molar média. Uma das necessidades de processo é otimizar o tempo da adição do agente de expansão e a proporção do iniciador necessária para melhorar a produtividade geral, porém a avaliação experimental de tais parâmetros é dispendiosa, pois testes experimentais e unidades piloto demandam tempo e recursos financeiros. Neste trabalho utilizou-se o simulador de processos Aspen Polymers para avaliar diferentes condições operacionais para a produção e impregnação do EPS. Foram implementadas alterações no modelo matemático padrão do software por meio de rotinas de usuário que permitem o estudo de casos específicos possibilitando a incorporação dos efeitos de adição do agente expensor nas simulações. O modelo modificado foi validado a partir de dados experimentais obtidos da literatura e com a reprodução de parte do trabalho de Villalobos et al., (1993). Foi estudado a influência da implementação de rampas de aquecimento e da presença de diferentes teores de agente expensor na cinética da reação e na massa molar média ponderal por meio de diferentes rotas de síntese do EPS. Os principais resultados avaliados foram a conversão em função do tempo, a massa molar média e numérica em função da conversão e a distribuição de massas molares médias ao final da reação, demonstrando que ganhos de processo são possíveis apenas com a manipulação de condições operacionais e que as modificações implementadas são eficientes para o estudo de novos processos para a síntese do EPS.

Palavras-chave: Poliestireno Expansível. Impregnação. Simulação.

ABSTRACT

Very long batch cycles are required to complete polymerization and impregnation of Expandable Polystyrene (EPS), concerning to most polymerization processes. Polymerization at higher temperature to increase productivity is not successful because of the higher average molecular weight of the polymer and particle coalescence. It is known that the blowing agent, generally pentane, embeds a polymer matrix and influences the rate of polymerization and the average molecular weight. One of the process needs is to optimize the time of addition of the blowing agent and the proportion of the initiator necessary to improve overall productivity, however, an experimental evaluation of such options is expensive, since the tests try variables and require time and financial resources. In this work the Aspen Polymers process simulator was used to evaluate different operational conditions for EPS production and impregnation. Changes were implemented in the standard mathematical model through user routines that allow the study of specific cases, which allowed the incorporation of the effects of addition of the blowing agent in the simulations. The modified model was validated from experimental data of the literature and with the reproduction of part of the work of Villalobos et al., (1993). The influence of the implementation of slope heating curves and the presence of different expander contents in the reaction kinetics and in the average molecular weight were studied through different routes of EPS synthesis. The main results evaluated were the conversion as a function of time, the average and numerical molecular weight as a function of the conversion and the distribution of average molecular weight at the end of the reaction, demonstrating that process gains are possible only with the manipulation of operational conditions and that the implemented modifications are efficient for the study of new processes for the synthesis of EPS.

Keywords: Expandable Polystyrene. Impregnation. Simulation.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Esquema de blocos da simulação montada no Aspen Polymers.	50
Figura 2 – Perfil de conversão da reação em relação ao tempo obtido para a simulação de validação considerando-se diferentes concentrações de n-pentano.	59
Figura 3 – Evolução da massa molar média e mássica em função da conversão obtida para as simulações de validação.....	60
Figura 4 - Perfil de conversão da reação em relação ao tempo para o comparativo dos dados experimentais com o modelo sem efeito gel, com a correlação padrão do software e com o modelo modificado pelo usuário.....	62
Figura 5 – Perfil de conversão e temperatura da reação em relação ao tempo obtido para o cenário 1.....	63
Figura 6 - Evolução das massas molares médias numérica e mássica em função da conversão obtidas para as simulações do cenário 1.	64
Figura 7 - Distribuição de massa molar ao final da reação obtida para a simulação do cenário 1.....	65
Figura 8 - Perfil de conversão da reação em relação ao tempo obtido para as simulações do cenário 2.....	66
Figura 9 – perfis de concentração de radicais livres nas simulações de validação (ausência de nP5) e para o cenário 2.....	67
Figura 10 - Evolução das massas molares médias numérica e mássica em função da conversão obtidas para as simulações do cenário 2 e padrão.....	68
Figura 11 - Distribuição de massa molar ao final da reação obtida para a simulação do cenário 2.....	69
Figura 12 – Perfis de conversão das reações em relação ao tempo obtidos para as simulações de validação com 7,5% de nP5 e cenário 3.	70
Figura 13 – Perfis de concentração de monômero iniciador e nP5 das reações em relação ao tempo obtidos para as simulações de validação com 7,5% de nP5 e cenário 3.....	70
Figura 14 - Evolução das massas molares médias numérica e mássica em função da conversão obtidas para as simulações de validação com 7,5% de nP5 e cenário 3.....	71
Figura 15 – Comparativo entre as distribuições de massa molar ao final da reação obtidas para as simulações do cenário 3 e validação com 15% de nP5.	72

Figura 16 - Perfis de conversão das reações em relação ao tempo obtidos para as simulações dos cenários 3 e 4.	73
Figura 17 - Evolução das massas molares médias numérica e mássica em função da conversão obtidas para as simulações do cenário 4.	74
Figura 18 - Comparativo entre as distribuições de massa molar ao final da reação obtidas para as simulações do cenário 4.	74

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Parâmetros para cálculo das taxas de reação e suas referências.	50
Tabela 2 - Condições operacionais e formulações dos cenários simulados.	52
Tabela 3 – Desvio quadrado, desvio quadrático médio, erro e erro médio obtidos entre os dados experimentais e simulados para a simulação de validação.	58
Tabela 4 – Erro e erro médio obtidos entre os dados experimentais e simulados para as simulações de validação.....	60
Tabela 5 - Desvio quadrado, desvio quadrático médio, erro e erro médio obtidos entre os dados experimentais para 7,5% de nP5 e simulados sem correlação para efeito gel e com a correlação padrão do Aspen Polymers.....	61
Tabela 6 - PDI calculada para as reação sem e com presença de nP5 nas simulações com rampa e temperatura constante.	65
Tabela 7 - PDI ao final da reação obtidos para as simulações do cenário 2.....	68
Tabela 8 - PDI e Mw ao final da reação obtidos para as simulações dos cenários 3 e 4.....	75

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ATRP	polimerização radicalar por transferência de átomo
BPO	peróxido de benzoíla
CSTR	reator contínuo de tanque agitado
DQ	desvio quadrático
DQM	desvio quadrático médio
DTP	distribuição de tamanho de partícula
EM	erro médio
EPS	poliestireno expansível
nP5	n-pentano
PDI	polidispersão
PIP	ponto de identificação de partícula
PVP	polivinilpirrolidona
QSSA	estado quasi-estacionário
TCP	tricálciofosfato

LISTA DE SÍMBOLOS

ΔV	variação de volume
μ_k	momento para polímero morto
D_n	concentração de polímero morto
E_a	energia de ativação
f	eficiência de iniciador
f_g	fator de efeito gel
I	concentração de iniciador
k_d	constante cinética de decomposição
k_i	constante cinética de iniciação
k_p	constante cinética de propagação
k_{tc}	constante cinética de terminação por combinação
k_{tf}	constante cinética de transferência de cadeia
M	concentração de monômero
M_0	concentração inicial de monômero
MM_m	massa molar do monômero
M_n	massa molar média numérica
M_w	massa molar média mássica
M_{wcr}	massa molar média mássica crítica
P_n	concentração de polímero vivo
R	constante universal dos gases
T	temperatura
t	tempo
T_g	temperatura de transição vítrea
T_{ref}	temperatura de referência
V	volume
V_0	volume inicial
VF	volume livre
VF_{cr}	volume livre crítico
V_m	volume de monômero
V_p	volume de polímero
V_s	volume de solvente
X	conversão
ε	fator de contração
λ_k	momento para polímero vivo
ρ_m	massa específica do monômero
ρ_p	massa específica do polímero

SUMÁRIO

CAPÍTULO I – INTRODUÇÃO	25
1.1	Objetivos..... 27
1.1.1	Objetivos específicos 27
CAPÍTULO II – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	29
2.1	O poliestireno expansível..... 29
2.1.1	Iniciadores 30
2.1.2	Agentes de expansão..... 31
2.2	Tipos de reatores..... 31
2.3	Mecanismo de reação 33
2.3.1	Modelagem cinética..... 33
2.3.2	Volume livre 39
2.3.3	Efeito gel..... 40
2.3.4	Efeito vítreo 41
2.3.5	Efeito do n-pentano (nP5)..... 42
2.4	Simulação de Processos Poliméricos 42
CAPÍTULO III – MATERIAIS E MÉTODOS	45
3.1	Software utilizado 45
3.1.1	Cinética padrão do software 45
3.1.2	Método de cálculo do software 46
3.1.3	Modificações implementadas 48
3.2	Simulação construída..... 49
3.2.1	Construção da simulação 49
3.2.2	Considerações sobre o modelo implementado..... 50
3.2.3	Validação 51
3.3	Testes propostos..... 51
3.3.1	Cenário 1..... 52

3.3.2	Cenário 2	53
3.3.3	Cenário 3	54
3.3.4	Cenário 4	54
3.4	Tratamentos matemáticos	54
CAPÍTULO IV – RESULTADOS E DISCUSSÕES.....		57
4.1	Validação da simulação.....	57
4.2	Comparativo entre modelos.....	61
4.3	Cenário 1	62
4.4	Cenário 2	66
4.5	Cenário 3	69
4.6	Cenário 4	72
CAPÍTULO V – CONCLUSÕES		77
5 REFERÊNCIAS		79
APÊNDICE A – Simulação No Aspen Polymers®		85
ANEXO A – Código Fonte		86

CAPÍTULO I – INTRODUÇÃO

O poliestireno é um termoplástico de grande uso mundial e tem sido muito estudado nas últimas décadas. Alcançar melhorias nos processos de polimerização é necessário e neste sentido é recorrente o estudo de novos iniciadores e agentes de suspensão – muitas vezes caros e de difícil obtenção. Com o mesmo intuito, a manipulação de variáveis e parâmetros de processo consiste em uma alternativa econômica para otimização de tais sistemas poliméricos, trazendo consideráveis reduções nos ciclos de batelada sem prejuízos e alterações às propriedades do polímero produzido, e também sem a necessidade da introdução de novos reagentes à formulação original (SCORAH; DHIB; PENLIDIS, 2006).

Estudos experimentais trouxeram grandes avanços no campo da polimerização em suspensão com o advento dos iniciadores multifuncionais e novos projetos e configurações de reatores específicos para o processo. A literatura recente também tem apresentado certas alternativas em implementar a produção contínua de polímeros via polimerização em suspensão, um processo tradicionalmente conduzido em batelada, proporcionando assim as vantagens técnicas e econômicas inerentes aos processos contínuos (LOBRY et al., 2015).

Apesar dos avanços publicados a respeito da polimerização em suspensão, poucos são os trabalhos que tratam especificamente da impregnação da matriz polimérica por meio de um agente de expansão. Ainda, estes poucos trabalhos existentes não apresentam a investigação de parâmetros a respeito da cinética e das propriedades do produto final na presença do agente expensor.

A grande maioria dos trabalhos que dizem respeito à impregnação do poliestireno são experimentais, porém, a simulação é de suma importância no campo dos processos de polimerização, sendo um apoio de baixo custo nas tomadas de decisões e no desenvolvimento de novas rotas de produção (ALMEIDA; WADA; SECCHI, 2008).

A Distribuição de Tamanho de Partícula (DTP) na produção do poliestireno via polimerização em suspensão foi estudada por Machado et al., (2000). A partir da equação de balanço populacional foi proposto um modelo para descrever a evolução da DTP, e o mesmo foi validado com dados experimentais (MACHADO et al., 2000).

A modelagem e simulação da polimerização via radicais livres do estireno em semibatelada foi investigada por CURTEANU (2003). O estudo levou à conclusões à respeito da adição intermediária de iniciador como um método de controle das propriedades do polímero (CURTEANU, 2003).

ALMEIDA et al., (2008) desenvolveram um modelo para a predição do comportamento estacionário e dinâmico de um processo contínuo de polimerização do estireno. Os principais parâmetros foram estimados a partir de dados de uma planta industrial (ALMEIDA; WADA; SECCHI, 2008).

Para estudar as propriedades físicas do poliestireno, SRIVASTAVA et al., (2010) desenvolveram um modelo de dinâmica molecular para a polimerização em massa do estireno. Neste trabalho, foram realizados estudos à respeito da transição vítrea do poliestireno (SRIVASTAVA; GHOSH, 2010).

Mais recente, VIEIRA et al., (2016) utilizaram uma nova modelagem cinética e simulações para analisar o efeito da temperatura nas propriedades de poliestireno obtido por polimerização radicalar por transferência de átomos. O trabalho forneceu uma ferramenta para o estudo de processos de ATRP por meio de simulações, e também uma ferramenta para análise e otimização (VIEIRA et al., 2016).

Atualmente existem diversos simuladores comerciais que já possuem implementados modelos matemáticos validados e consolidados na literatura, tal como o Aspen Polymers, que traz modelos cinéticos de polimerização associados a um vasto banco de dados de espécies químicas usuais nos processos de polimerização de maior interesse comercial. No entanto, os modelos matemáticos implementados nestes aplicativos comerciais são abrangentes e genéricos, e para contornar isto muitos deles permitem que modificações sejam adicionadas para o estudo de casos específicos, com o uso de rotinas de usuários.

A investigação de processos de polimerização utilizando como ferramenta simuladores comerciais vêm ganhando destaque recentemente. Lesage et al., (2012) identificaram parâmetros cinéticos de reação no Aspen Custom Modeler com a simulação dinâmica de um CSTR para a polimerização propileno em fase gasosa. Funai et al., (2014) utilizaram o Aspen Polymers para validar um modelo do processo de polimerização hidrolítica do Nylon num reator em semibatelada de escala laboratorial.

Kusolsongtawee e Bumroongsri (2017) apresentaram um modelo matemático de um reator de polimerização em leito fluidizado aplicado na produção do polietileno de baixa densidade usando o software Aspen Custom Modeler para obter características do polímero e investigar o comportamento do fluxo no reator.

O presente trabalho tem o objetivo de avaliar rotas de produção alternativas que possam trazer melhorias de processo e aumento de produtividade, utilizando um modelo representativo para obter variáveis

que dizem respeito à eficiência da reação – como o histórico de conversão – e às propriedades mecânicas do polímero que são importantes para avaliar a qualidade do produto obtido de acordo com sua aplicação final, como a distribuição de massa molar. As rotas de produção e formulações investigadas usam artifícios como rampas de temperatura e dosagens intermediárias de iniciador e agente de expansão como meio de controle de reação e das propriedades finais do polímero.

1.1 OBJETIVOS

O objetivo geral deste trabalho consiste em avaliar a eficiência de diferentes rotas de produção e impregnação do poliestireno utilizando o simulador de processos Aspen Polymers.

1.1.1 Objetivos específicos

1. Construir a simulação do processo de polimerização e impregnação do EPS utilizando o software Aspen Polymers.
2. Modificar o modelo padrão do software com rotinas de usuário para que o efeito do agente de expansão seja considerado na simulação.
3. Validar a simulação com o modelo modificado usando dados experimentais publicados na literatura.
4. Aplicar a simulação validada para investigar a aplicação de rampas de temperatura e diferentes dosagens de iniciador e agente de expansão na produção e impregnação de EPS para a obtenção – de forma rápida e econômica – de dados de conversão, massas molares médias e distribuição de massas molares ao final da reação.

CAPÍTULO II – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

O poliestireno é um homopolímero resultante da polimerização do monômero de estireno. Trata-se de um material do grupo dos termoplásticos, cuja característica reside na sua fácil flexibilidade ou moldabilidade sob a ação do calor, que o deixa em forma líquida ou pastosa. É a matéria-prima dos copos descartáveis, de lacres de barris de chope e de várias outras peças de uso doméstico, além de embalagens.

O poliestireno expandido (EPS) é um plástico celular e rígido com variedade de formas e aplicações, e que se apresenta como uma espuma moldada constituída por um aglomerado de grânulos. É bastante utilizado em construção civil e na confecção de caixas térmicas para armazenamento de bebidas e alimentos.

2.1 O POLIESTIRENO EXPANSÍVEL

O processo convencional de produção de partículas esféricas de poliestireno expansível (EPS) envolve duas etapas primordiais: primeiro, a polimerização do estireno em suspensão aquosa; e segundo, a etapa de impregnação. A polimerização é realizada em torno de 90°C com a adição de iniciadores monofuncionais, como peróxido de benzoila (BPO) (SCHEIRS; PRIDDY, 2003). Normalmente, a reação é desenvolvida em batelada em reatores do tipo tanque agitado com frações volumétricas da fase dispersa (*hold-up*) na faixa de 0,4 a 06, até conversões em que as esferas se tornam vítreas devido à temperatura de transição vítrea (T_g) da mistura monômero/polímero que aumenta até atingir a temperatura de polimerização (T) (HORIE; MITA; KAMBE, 1968).

Durante esta etapa do processo, as gotículas dispersas atingem uma viscosidade crítica em torno de 30% de conversão. A partir de então a coalescência das partículas supera a quebra causada pela agitação. Como resultado, o tamanho médio de partícula passa a elevar rapidamente. O crescimento das partículas é interrompido quando o meio reacional atinge uma segunda viscosidade crítica, que é alcançada em torno de 70% de conversão devido à natureza elástica das colisões entre partículas pois este nível de viscosidade evita a coalescência. Este ponto é referido como Ponto de Identificação de Partícula (PIP), e a etapa de crescimento como estágio viscoso. A partir do PIP, a suspensão se mantém estável e a polimerização procede até as partículas esféricas tornarem-se vítreas (VILLALOBOS; HAMIELEC; WOOD, 1993).

O segundo estágio é conduzido em maior temperatura e pressão e o agente de expansão, comumente o n-pentano, é alimentado ao reator

sendo difundido através das esferas. Dependendo da temperatura e pressão de impregnação, um tempo mínimo deve ser admitido para que a difusão do agente de expansão atinja o núcleo das esferas (SCHEIRS; PRIDDY, 2003).

A decomposição do iniciador e a iniciação térmica nas gotículas de monômero geram radicais que polimerizam o monômero. O polímero é solúvel na fase do monômero. À medida que a concentração de monômero cai, o início da terminação controlada por difusão leva a uma aceleração automática ou efeito gel, o que aumenta a taxa de reação. Em alta conversão, a mistura de monômeros de polímeros torna-se vítrea e a reação de propagação torna-se limitada à difusão. Este efeito é conhecido como efeito vítreo (YUAN; KALFAS; RAY, 1981).

A polimerização ocorre nessas gotículas até a temperatura de transição vítrea. O tamanho médio de partícula é determinado pela coalescência de gotículas e a quebra de gotículas causada pelo sistema de agitação. O crescimento da partícula é controlado com a ajuda de agentes de suspensão, que são usualmente pós inorgânicos ou polímeros, tais como fosfato tricálcico ou polivinilpirrolidona (PVP), respectivamente (BÁRKÁNYI; NÉMETH; LAKATOS, 2012).

Ao final do processo de impregnação a suspensão é resfriada até a temperatura ambiente e o polímero é separado da água e então seco a baixas temperaturas (BROOKS, 1997).

2.1.1 Iniciadores

Os dois tipos mais importantes de iniciadores de polimerização contêm grupos azo ou peróxido como grupos lábeis. Existe uma extensa literatura sobre a reação do peróxido de benzoila e outros peróxidos de arila com o estireno e sobre o uso desses iniciadores na preparação do poliestireno (PRYOR; FISKE, 1969; PRYOR; COCO, 1970; BERGER; DEB; MEYERHOFF, 1977).

A literatura mostra estudos experimentais e de simulação relacionados à polimerização via radicais livres usando iniciadores bifuncionais para a obtenção simultânea de altas conversão e massa molar média (VILLALOBOS; HAMIELEC; WOOD, 1991; SCORAH; DHIB; PENLIDIS, 2006; DE MACHADO; LONA, 2009).

A polimerização por radicais livres na presença de iniciadores multifuncionais também foi investigada para entender o comportamento desses, foi demonstrado que tais iniciadores são capazes de aumentar a taxa de reação em uma polimerização via radical livre sem diminuir a

massa molar média do polímero formado e também pode alterar a estrutura do polímero (DE MACHADO; LONA, 2009).

Scorah et al., (2006) desenvolveram um modelo matemático para polimerizações via radicais livres com iniciadores tetrafuncionais. O modelo foi descrito em detalhes com comparações com resultados experimentais.

Portanto, os iniciadores são de fundamental importância no controle da reação de polimerização, sobretudo no controle da massa molar do produto sintetizado, sendo que a manipulação do tipo, da quantidade e do período de adição ao processo pode ter influência direta nas características finais do polímero.

2.1.2 Agentes de expansão

Hidrocarbonetos líquidos de baixo ponto de ebulição e elevada pressão de vapor, tal como isômeros de pentano e hexano, são os agentes de expansão mais utilizados para a síntese de EPS (SNIJDERS, 2003). São adicionados em uma quantidade de aproximadamente 6% em massa (CAMPBELL, 1972).

A utilização de agentes de expansão líquidos é mais eficaz do que os sólidos porque podem ser distribuídos no polímero uniformemente. Utilizando líquidos de baixo ponto de ebulição é possível obter produtos com baixa densidade e estrutura uniforme. No entanto, o uso de isômeros de pentano também tem suas desvantagens. O pentano plastifica a matriz do poliestireno, diminuindo assim sua temperatura de transição vítrea (SNIJDERS, 2003). A maior desvantagem é a sua inflamabilidade e volatilidade. Portanto, a fim de reduzir a inflamabilidade do EPS, é necessário usar retardadores de chama.

Na literatura do assunto, há também uma sugestão para substituir o pentano pela água como agente de expansão ecológico (PALLAY et al., 2000). Apesar de existirem esforços em pesquisas que tratam do desenvolvimento de novos agentes de impregnação, os isômeros de pentano vêm se mantendo como os solventes mais utilizados nas últimas décadas na impregnação do EPS, haja visto sua disponibilidade e custo em aplicações comerciais.

2.2 TIPOS DE REATORES

Atualmente, a produção comercial de resinas vinílicas por meio de reações de polimerização em suspensão restringe-se apenas aos

processos conduzidos em tanques agitados operando em regime descontínuo (batelada). Porém, existem muitas pesquisas em busca de um método eficaz de polimerização em suspensão contínua. Pode ser encontrado na literatura dois tipos distintos de reatores para a polimerização contínua em suspensão, sendo um deles o reator contínuo tipo tanque agitado (CSTR) em série, e os reatores tubulares como a coluna pulsada de pratos perfurados e a coluna pulsada de recheio (LOBRY, 2012).

Em Yuan et al., (1981) pode ser encontrada uma lista dos processos contínuos de suspensão que sugerem o uso de CSTR. Os autores destacaram que a deposição de polímero nas paredes do reator afeta a transferência de calor e então a qualidade do produto. A transferência de um reator para o seguinte causa alguns problemas porque as partículas monômero-polímero de alta viscosidade podem grudar nas bombas e tubulações. Para evitar este efeito pegajoso a conversão deve ser ao menos de 75%.

Poucos artigos se referem à polimerização contínua em suspensão em reatores tubulares. Dowding et al., (2000) utilizaram um sistema contínuo de dois estágios, composto por um tanque agitado associado em série a um reator tubular, para estudar os efeitos do reator tubular nas propriedades finais das partículas poliméricas obtidas na copolimerização do estireno com o divinilbenzeno. Reatores tubulares são economicamente atrativos, pois sua simplicidade geométrica leva a baixos custos fixos e operacionais. Além disso, a grande área superficial de troca térmica que estes equipamentos apresentam é particularmente vantajosa para conduzir reações de polimerização.

Em um estudo complementar, Dowding et al., (2001) compararam o efeito da utilização de um tanque agitado e de uma membrana porosa para geração da dispersão da fase orgânica na água, na distribuição do tamanho das partículas produzidas com a mesma reação e reator do estudo preliminar.

A fim de controlar o diâmetro de gotículas e atingir uma estreita distribuição de tamanhos, Yasuda et al., (2010) desenvolveram um novo processo no qual dispersão e polimerização foram divididos em duas etapas, sendo a dispersão realizada através de uma coluna recheada com esferas de vidro, e a etapa de polimerização ocorrendo num reator tubular.

Lobry et al., (2015) estudaram a transição do processo em batelada para o contínuo da polimerização em suspensão do cloreto de vinila, com foco na etapa de dispersão líquido-líquido. Os estudos foram conduzidos num reator oscilatório contínuo com chicanas, que consiste num reator tubular multipróposito. Os autores estudaram a influência das

condições de fluxo e oscilação sobre o sistema, assim como a variação da fração da fase dispersa (holdup).

2.3 MECANISMO DE REAÇÃO

De forma geral as polimerizações em massa e suspensão via radicais livres seguem o mesmo mecanismo cinético ao longo de toda a reação (ODIAN, 2004). O conjunto de reações elementares envolvidas no mecanismo de polimerização em suspensão do estireno com iniciador monofuncional, considerado neste estudo, pode ser escrito como segue (VILLALOBOS; HAMIELEC; WOOD, 1991).



As reações apresentadas nas Equações (1) e (2) representam a etapa de iniciação química. Na sequência, a Equação (3), descreve a etapa de propagação, (4) a transferência de monômero e a (5) a terminação por combinação. Em todas as equações I é o iniciador monofuncional, M é o monômero estireno. P_n e D_n representam, respectivamente, as moléculas de polímeros vivos e mortos de comprimento de cadeia n. R é o radical primário. Porém, nem todos os radicais iniciam uma cadeia de tal modo que se costuma associar um fator de eficiência f à reação de decomposição do iniciador (D'HOOGHE; REYNIERS; MARIN, 2009). Para o estireno, a iniciação térmica pode ser desprezada em reações conduzidas abaixo de 100°C, e a terminação por combinação é predominante na polimerização do estireno (HUI; HAMIELEC, 1972).

2.3.1 Modelagem cinética

Nesta seção serão apresentados as relações matemáticas e o sistema de equações diferenciais comumente utilizados na modelagem da

polimerização do estireno, e que também são aplicados pelo Aspen Polymers para caracterizar completamente a reação de polimerização.

Com o transcorrer da reação ocorre um aumento de densidade com consequente contração do volume reacional (VILLALOBOS; HAMIELEC; WOOD, 1993). Esta variação de volume pode ser expressada pela sentença matemática representada na Equação (6):

$$V=V_0.(1+\varepsilon.X) \quad (6)$$

onde V é o volume da reação, e V_0 é o volume inicial. O fator de contração ε é expresso conforme a Equação (7):

$$\varepsilon = \frac{\rho_m - \rho_p}{\rho_p} \quad (7)$$

onde ρ_m é a massa específica do monômero e ρ_p a massa específica do polímero, ambas funções apenas da temperatura.

A conversão do monômero é definida conforme apresentado na Equação (8):

$$X = \frac{[M_0].V_0 - [M].V}{[M_0].V_0} \quad (8)$$

sendo que $[M_0]$ é a concentração de monômero inicialmente alimentada ao reator e $[M]$ sua concentração num instante t após o início da reação.

A partir das Equações (6) e (8), define-se a relação para a concentração de monômero, gerando a Equação (9).

$$[M] = \frac{[M_0].(1-X)}{(1+\varepsilon.X)} \quad (9)$$

Das equações anteriormente apresentadas, relaciona-se à variação do volume da reação com a conversão de monômero:

$$\frac{1}{V} \cdot \frac{dV}{dt} = \frac{\varepsilon}{(1+\varepsilon.X)} \cdot \frac{dX}{dt} = \frac{-\varepsilon}{[M_0] + \varepsilon.[M]} \cdot \frac{d[M]}{dt} \quad (10)$$

Para a derivação das equações matemáticas geradas a partir do mecanismo as seguintes hipóteses são válidas:

1. o reator e a camisa são perfeitamente agitados e não há presença de gradientes de temperatura;
2. todas as reações são elementares e irreversíveis;
3. as constantes das taxas de reação são independentes do tamanho das cadeias.

Estas considerações são bastante aceitas e extensivamente discutidas na literatura, e utilizadas pela maioria dos simuladores comerciais, inclusive pelo empregado neste trabalho. Nas Equações (11) a (16) são expressados o balanço de massa utilizado pelo simulador Aspen Polymer para o iniciador, radicais livres, monômero, polímero vivo e polímero morto, respectivamente.

$$\frac{1}{V} \cdot \frac{d(V \cdot [I])}{dt} = -k_d \cdot [I] \quad (11)$$

$$\frac{1}{V} \cdot \frac{d(V \cdot [R])}{dt} = 2 \cdot f \cdot k_d \cdot [I] - k_i \cdot [R] \cdot [M] \quad (12)$$

$$\frac{1}{V} \cdot \frac{d(V \cdot [M])}{dt} = -k_i \cdot [R] \cdot [M] - k_p \cdot [M] \cdot \sum_{n=1}^{\infty} [P_n] - k_{tr} \cdot [M] \cdot \sum_{n=1}^{\infty} [P_n] \quad (13)$$

Para o polímero vivo em $n = 1$:

$$\frac{1}{V} \cdot \frac{d(V \cdot [P_1])}{dt} = k_i \cdot [R] \cdot [M] - k_p \cdot [M] \cdot [P_1] + k_{tr} \cdot [M] \cdot \sum_{n=2}^{\infty} [P_n] - k_{tc} \cdot [P_1] \cdot \sum_{m=1}^{\infty} [P_m] \quad (14)$$

Para o polímero vivo em $n \geq 2$:

$$\frac{1}{V} \cdot \frac{d(V \cdot [P_n])}{dt} = k_p \cdot [R] \cdot [P_{n-1}] - k_p \cdot [M] \cdot [P_n] - k_{tr} \cdot [M] \cdot [P_n] - k_{tc} \cdot [P_n] \cdot \sum_{m=1}^{\infty} [P_m] \quad (15)$$

Para o polímero morto em $n \geq 2$:

$$\frac{1}{V} \cdot \frac{d(V \cdot [D_n])}{dt} = \frac{1}{2} \cdot k_{tc} \cdot \sum_{m=1}^{n-1} [P_m] \cdot [P_{n-m}] + k_{tr} \cdot [M] \cdot [P_n] \quad (16)$$

Com a finalidade de reduzir o esforço computacional, é comum que a hipótese do estado quasi-estacionário (QSSA) seja assumida como válida para a decomposição dos radicais do iniciador. Assim, a Equação (10) pode ser reescrita:

$$\frac{1}{V} \cdot \frac{d(V \cdot [R])}{dt} = 2 \cdot f \cdot k_d \cdot [I] - k_i \cdot [R] \cdot [M] = 0 \quad (17)$$

ou seja,

$$2 \cdot f \cdot k_d \cdot [I] = k_i \cdot [R] \cdot [M] \rightarrow [R] = \frac{2 \cdot f \cdot k_d \cdot [I]}{k_i \cdot [M]} \quad (18)$$

Aplicando-se as Equações (10) e (18) nas Equações (11) a (16), as expressões do balanço de massa ficam:

$$\frac{d[I]}{dt} = -k_d \cdot [I] - \frac{\varepsilon \cdot [I]}{(1 + \varepsilon \cdot X)} \frac{dX}{dt} \quad (19)$$

$$\frac{dX}{dt} = \frac{(1 + \varepsilon \cdot X)}{[M_0]} \cdot \left[2 \cdot f \cdot k_d \cdot [I] + (k_p + k_{tr}) \cdot [M] \cdot \sum_{n=1}^{\infty} [P_n] \right] \quad (20)$$

$$\frac{d[P_1]}{dt} = 2.f.k_d.[I] - k_p.[M].[P_1] + k_{tf}.[M]. \sum_{n=2}^{\infty} [P_n] - k_{tc}.[P_1]. \sum_{m=1}^{\infty} [P_m] - \frac{\varepsilon.[P_1]}{(1+\varepsilon.X)} \frac{dX}{dt}$$
(21)

$$\frac{d[P_n]}{dt} = k_p.[R].[P_{n-1}] - k_p.[M].[P_n] - k_{tf}.[M].[P_n] - k_{tc}.[P_n]. \sum_{m=1}^{\infty} [P_m] - \frac{\varepsilon.[P_n]}{(1+\varepsilon.X)} \frac{dX}{dt}$$
(22)

$$\frac{d[D_n]}{dt} = \frac{1}{2}.k_{tc}. \sum_{m=1}^{n-1} [P_m].[P_{n-m}] + k_{tf}.[M].[P_n] - \frac{\varepsilon.[D_n]}{(1+\varepsilon.X)} \frac{dX}{dt}$$
(23)

Para obter-se o comportamento do sistema reacional, o sistema de Equações (19) a (23) precisa ser resolvido. Para reduzir a ordem do modelo matemático, são utilizados os momentos das distribuições dos polímeros vivos e mortos (MASTAN; ZHU, 2015). A solução numérica para este sistema pode ser dada, por exemplo, pelo método de Runge-Kutta ou qualquer outro método para solução de sistemas de equações diferenciais ordinárias acopladas.

O k-ésimo momento dos polímeros vivos é definido como:

$$\lambda_k = \sum_{n=0}^{\infty} n^k.[P_n]$$
(24)

e o k-ésimo momento das cadeias mortas por:

$$\mu_k = \sum_{n=0}^{\infty} n^k.[D_n]$$
(25)

Aplicando-se as definições acima nas Equações (21) a (23) obtêm-se facilmente as equações para os principais momentos das distribuições dos polímeros vivos e mortos:

$$\frac{d\lambda_0}{dt} = 2.f.k_d.[I] - k_{tc}.\lambda_0^2 - \frac{\varepsilon.\lambda_0}{(1+\varepsilon.X)} \frac{dX}{dt} \quad (26)$$

$$\frac{d\lambda_1}{dt} = 2.f.k_d.[I] + k_p.\lambda_0.[M] - k_{tc}.\lambda_0.\lambda_1 + k_{tf}.[M].(\lambda_0 - \lambda_1) - \frac{\varepsilon.\lambda_1}{(1+\varepsilon.X)} \frac{dX}{dt} \quad (27)$$

$$\frac{d\lambda_2}{dt} = 2.f.k_d.[I] + k_p.[M].(2.\lambda_1 + \lambda_0) - k_{tc}.\lambda_0.\lambda_2 + k_{tf}.[M].(\lambda_0 - \lambda_2) - \frac{\varepsilon.\lambda_2}{(1+\varepsilon.X)} \frac{dX}{dt} \quad (28)$$

$$\frac{d\mu_0}{dt} = \frac{1}{2}.k_{tc}.\lambda_0^2 + k_{tf}.\lambda_0.[M] - \frac{\varepsilon.\mu_0}{(1+\varepsilon.X)} \frac{dX}{dt} \quad (29)$$

$$\frac{d\mu_1}{dt} = k_{tc}.\lambda_0.\lambda_1 + k_{tf}.\lambda_1.[M] - \frac{\varepsilon.\mu_1}{(1+\varepsilon.X)} \frac{dX}{dt} \quad (30)$$

$$\frac{d\mu_2}{dt} = k_{tc}.\lambda_0.\lambda_2 + k_{tf}.\lambda_2.[M] - \frac{\varepsilon.\mu_2}{(1+\varepsilon.X)} \frac{dX}{dt} \quad (31)$$

As propriedades físicas e mecânicas do polímero estão relacionadas às massas molares média numérica (Equação 32) e ponderal (Equação 33) que por sua vez são relacionados aos momentos das distribuições do polímero:

$$M_n = M_m \cdot \frac{\mu_1 + \lambda_1}{\mu_0 + \lambda_0} \quad (32)$$

$$M_w = MM_m \cdot \frac{\mu_2 + \lambda_2}{\mu_1 + \lambda_1} \quad (33)$$

onde MM_m é a massa molar do monômero.

Para maior representatividade no tratamento das reações de propagação e terminação controladas por efeitos de difusão a elevadas conversões de monômero na presença de n-pentano, modificações podem ser introduzidas ao modelo a fim de considerar a presença do agente de expansão, e dos efeitos gel e vítreo (VILLALOBOS; HAMIELEC; WOOD, 1993).

2.3.2 Volume livre

A teoria do volume livre (WILLIAMS; LANDEL; FERRY, 1955) tem grande importância no equacionamento matemático para tratamento dos efeitos gel e vítreo, principalmente no processo de impregnação no qual o agente de expansão (n-pentano, no presente caso) emborracha a matriz polimérica. O valor de conversão que corresponde ao instante de alimentação de n-pentano da reação é denotado por X_s . Sob polimerização, o volume total do sistema é calculado por:

$$V(X) = V_m(X) + V_p(X) \quad (34)$$

para $X < X_s$

ou

$$V(X) = V_m(X) + V_p(X) + V_s \quad (35)$$

para $X \geq X_s$

onde os subíndices m, p e s denotam monômero, polímero e n-pentano, respectivamente. Os valores de V_m e V_p variam com a conversão, porém como a massa de n-pentano não muda com a conversão seu volume depende apenas da temperatura.

O volume livre é o espaço não ocupado pelas moléculas. Quanto maior o volume livre em um polímero menor será a temperatura de transição vítrea, já que maior será a facilidade das cadeias de se

deslocarem umas em relação às outras (MARTEN; HAMIELEC, 1982). O volume livre das espécies i em reação é calculado por:

$$VF_i(X) = [0,025 + \alpha_i \cdot (T - T_{gi})] \cdot \left(\frac{V_i(X)}{V(X)} \right) \quad (36)$$

onde α_i é o coeficiente de expansão térmica da espécie i ; e T_{gi} é a temperatura de transição vítrea da espécie i . O volume livre do sistema a qualquer conversão é, então, dado por:

$$VF(X) = VF_m(X) + VF_p(X) \quad (37)$$

para $X < X_s$

ou

$$VF(X) = VF_m(X) + VF_p(X) + VF_s \quad (38)$$

para $X \geq X_s$

2.3.3 Efeito gel

Durante o transcorrer da reação ocorre o aumento da viscosidade da mistura reacional provocando a redução da mobilidade das macromoléculas "vivas", retardando a taxa de terminação. Este fenômeno de terminação retardada leva ao aumento da taxa de polimerização, aumentando ainda mais a viscosidade da suspensão e, conseqüentemente, agravando ainda mais as condições que deram origem ao efeito gel.

Para não incorrer em erros grosseiros, torna-se necessário incluir o decréscimo da taxa de terminação devido ao efeito gel no modelo matemático que descreve o sistema. No início da polimerização o valor da constante da taxa de terminação (k_{tc}) é dado por:

$$k_{tc0} = A_{tc} \cdot \exp\left(\frac{-E_{tc}}{R \cdot T}\right) \quad (39)$$

Um valor crítico do sistema K_{cr} , que denota o início do controle da reação de terminação por difusão translacional, é definido como uma

função apenas da temperatura. Para cada incremento na conversão o valor do parâmetro K é calculado conforme expresso na Equação (40):

$$K(X) = (M_w(X))^M \cdot \exp\left(\frac{A}{VF(X)}\right) \quad (40)$$

onde M e A são parâmetros ajustáveis.

Na conversão em que K se torna maior que K_{cr} , VF e M_w atingem seus valores críticos (VF_{cr1} e M_{wcr}) e a partir daí a constante da taxa de terminação é considerada decair exponencialmente (MARTEN; HAMIELEC, 1979):

$$k_{tc}(X) = k_{tc0} \cdot (1 + \delta \cdot [P](X)) \cdot \left(\frac{M_{wcr}}{M_w(X)}\right)^N \cdot \exp\left[-A \cdot \left(\frac{1}{VF(X)} - \frac{1}{VF_{cr1}}\right)\right] \quad (41)$$

sendo N um parâmetro ajustável.

2.3.4 Efeito vítreo

O efeito vítreo aparece em polimerizações em que a temperatura de reação se encontra abaixo da temperatura de transição vítrea do polímero. A consequência deste fenômeno é a vitrificação da mistura reacional. Para a conversão limite, a temperatura de transição vítrea da mistura polímero/monômero torna-se igual à temperatura de polimerização (KIPARISSIDES, 1996).

O agente de expansão tem forte influência na ocorrência do efeito vítreo, por isso deve ser levado em consideração na modelagem. Sempre que uma polimerização via radicais livres é desenvolvida numa temperatura abaixo da T_g do polímero sendo formado, a T_g da mistura reacional será igual à temperatura de polimerização à uma dada conversão crítica X_{cr} a partir da qual o meio reacional se torna vítreo. Nas vizinhanças de X_{cr} a reação de propagação passa a ser controlada pela difusão porque a difusão do monômero até o centro reativo através da matriz polimérica vítrea é extremamente lenta. Este fenômeno, referido como efeito vítreo, é modelado pelo decréscimo da constante da taxa de propagação para $X > X_{cr}$ (MARTEN; HAMIELEC, 1979):

$$k_p(X) = k_{p0} \cdot \exp \left[-B \cdot \left(\frac{1}{VF(X)} - \frac{1}{VF_{cr2}} \right) \right] \quad (42)$$

Aqui VF_{cr2} é o volume livre do sistema a X_{cr} , e B é um parâmetro ajustável.

2.3.5 Efeito do n-pentano (nP5)

O efeito do agente de impregnação na taxa de reação pode ser explicado tomando como base a teoria do volume livre. Sob adição de n-pentano, o volume livre do sistema aumenta, conseqüentemente a mobilidade molecular das cadeias poliméricas também aumenta. Como as pequenas moléculas de nP5 difundem através do emaranhado polimérico o efeito plastificante então induzido facilita a difusão translacional dos radicais em crescimento. Como resultado, o início da reação de terminação controlada pela difusão é atrasado e um decréscimo na taxa de polimerização deve ser esperado em concordância com a redução de $[M]$ e $[R]$. A diminuição da taxa de polimerização permanecerá reduzida até a conversão onde se atinge o volume livre do sistema em que as reações de terminação passam a ser controladas pela difusão apesar do efeito plastificante do nP5. Contudo, se a concentração de n-pentano é alta o suficiente este ponto pode nunca ser alcançado (VILLALOBOS; HAMIELEC; WOOD, 1993).

Com relação à reação de propagação, o acréscimo no volume livre causado pela presença de n-pentano pode ser tal que a T_g do meio reacional nunca atinja a temperatura de polimerização, ou seja, a mistura reacional não se torna vítrea devido ao forte efeito plastificante causado pela alta mobilidade molecular (baixa T_g) do n-pentano. Neste caso k_p não cairá (VILLALOBOS; HAMIELEC; WOOD, 1993).

2.4 SIMULAÇÃO DE PROCESSOS POLIMÉRICOS

A concorrência de mercado pede avanços com custo benefício, e o entendimento dos processos de polimerização pode ser facilitado com o uso de modelos matemáticos validados (RICHARDS; CONGALIDIS, 2006), pois esses equacionamentos permitem explorar estratégias operacionais, avaliando o impacto dos efeitos das mudanças processuais nas propriedades do produto final, sem a necessidade da realização de inúmeros experimentos (OSSWALD; HERNÁNDEZ-ORTIZ, 2003).

Em Tefera et al., (1996a) foi apresentado um método quantitativo sistemático para a seleção de modelos para a polimerização via radical livre de alta conversão exibindo efeitos gel e vítreo. Numa segunda etapa do trabalho, Tefera et al., (1996b) trouxeram um modelo semiempírico descrevendo a conversão, grau de polimerização e distribuição de massa molar para a polimerização por radicais livres. O objetivo foi buscar um modelo consistente para o projeto de reatores de polimerização.

Makwana et al., (2004) desenvolveram a modelagem em estado estacionário e simulação da polimerização em massa termicamente iniciada do estireno num conjunto de reatores em série. Foi aplicado o modelo de Arai et al. (1986) para a cinética da polimerização térmica. Os autores fizeram um estudo paramétrico e mostraram que a taxa de alimentação, a concentração do diluente e as temperaturas do reator têm efeito significativo na conversão final e na massa molar do polímero.

Atualmente, ainda há os softwares comerciais que já trazem os modelos de processos implementados para o pronto uso e aplicação, eles são disponíveis para diferentes indústrias, fins, escalas e sob diferentes condições comerciais.

Foi apresentado por Ko et al., (1992) uma simulação para aplicações na fabricação de polímeros usando Aspen Plus. As principais investigações foram nas áreas de caracterização de componentes poliméricos, cinética de polimerização e requisitos de propriedades termodinâmicas. Exemplos retirados de aplicações comerciais foram usados para demonstrar as abordagens usadas para lidar com os diferentes problemas.

Muhammad e Aziz (2017) simularam um reator tubular industrial de Polietileno de Baixa Densidade (LDPE) usando o software Aspen Plus para modelar a polimerização via radical livre. Com base na comparação com dados disponíveis na literatura, o modelo cinético de reação selecionado demonstrou bom desempenho na simulação do perfil de temperatura do reator tubular, massa molar e conversão.

Portanto, o desenvolvimento e aplicação de tecnologia de modelagem de processos para a indústria de polímeros é relativamente crescente. A simulação precisa do processo de polimerização pode ajudar a comunidade industrial a maximizar sua produção de polímeros com o mínimo de energia e custo.

CAPÍTULO III – MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 SOFTWARE UTILIZADO

O software Aspen Polymers é um aplicativo para a solução de modelos de processos de síntese de polímeros que faz parte de um conjunto completo para a simulação de processos industriais, o Aspen Plus. O sistema de modelagem inclui por padrão módulos para a estimativa de propriedades físico-químicas e para realizar cálculos cinéticos de polimerização e balanços de massa e energia associados (ASPEN TECHNOLOGY, 2013).

O simulador também inclui módulos para caracterização da estrutura molecular do polímero, cálculo de propriedades reológicas e mecânicas e acompanhamento dessas propriedades ao longo de um fluxograma de processo.

Há também muitos recursos adicionais, como blocos de unidades operacionais com modelos já escritos, que permitem a simulação de todo o processo de fabricação.

3.1.1 Cinética padrão do software

O esquema cinético padrão do software é implementado com base na polimerização via radicais livres. O conjunto de reações inclui uma iniciação de cadeia, uma reação de propagação, pelo menos uma etapa de terminação e transferência de cadeia ou reação de inibição para produzir o polímero morto, sendo que essas reações ocorrem simultaneamente durante a polimerização (ASPENTECH, 2011).

O modelo implementado no software é constituído de um esquema cinético abrangente para homo e copolimerização via radicais livres. Este, inclui a maioria das reações comumente usadas para modelar a polimerização via radicais livres. O modelo também possui várias reações opcionais, como polimerização terminal de dupla ligação, propagação cis e trans (para monômeros com dupla funcionalidade) e decomposição de iniciadores bifuncionais.

As constantes de taxa para cada reação na cinética incorporada são calculadas pelo software na temperatura e pressão de reação usando a equação de Arrhenius modificada (Equação 43), com os parâmetros especificados pelo usuário: fator pré-exponencial (ou frequência), energia de ativação, volume de ativação e temperatura de referência.

$$k = k_0 \cdot \exp \left[\left(\frac{-E_a}{R} - \frac{\Delta V \cdot P}{R} \right) \cdot \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{ref}} \right) \right] \cdot f_g \quad (43)$$

onde k_0 é o fator pré-exponencial, E_a a energia de ativação, ΔV o volume de ativação, P a pressão no reator, R a constante universal dos gases ideais, T_{ref} é a temperatura de referência e f_g o fator de eficiência relativo ao efeito gel.

O segundo termo na função exponencial contém um volume de ativação ΔV que é importante para sistemas de polimerização de alta pressão. Para pressões baixas a moderadas, o volume de ativação normalmente é definido como o valor padrão de zero. Este termo é usado para explicar a dependência de pressão da constante da taxa de reação (PLATZER, 1984).

O modelo de polimerização via radicais livres permite que a expressão de taxa seja modificada por um termo de efeito de gel, f_g . O termo de efeito de gel pode ser calculado utilizando uma das correlações já incorporadas no Aspen Polymers ou pode ser calculado por uma sub-rotina opcional de efeito gel definida pelo usuário.

3.1.2 Método de cálculo do software

No modelo de polimerização em suspensão do Aspen Polymers, o sistema de equações diferenciais ordinários, oriundas do balanço de massa, são calculadas usando o método dos momentos (DOTSON, 1996).

É possível utilizar a aproximação do estado quasi-estacionário (QSSA) para as equações de momento de polímero vivo. Assim as equações diferenciais são simplificadas em algébricas, que são resolvidas internamente na rotina cinética. Supondo o QSSA é equivalente a assumir que os momentos de polímero vivo alcançam seus valores de estado estacionário instantaneamente. Esta aproximação torna o sistema de EDOs muito mais fácil de integrar reduzindo a rigidez (CHOI; LIANG; LEI, 1988). A comparação dos resultados com e sem QSSA para a maioria dos sistemas de polimerização via radicais livres, onde as vidas da cadeia são curtas em comparação com o tempo de residência, apresentam diferenças insignificantes. Portanto, geralmente é razoável usar o QSSA. Há a opção de aplicar o QSSA para todas as equações de momento de polímero vivo, ou seletivamente apenas para zero, primeiro ou segundo momento de polímero vivo.

3.1.2.1 Equilíbrio de fases

Na construção da simulação pode-se optar por um sistema monofásico (vapor ou líquido), sistema de duas fases (vapor e líquido) ou trifásico (vapor, fase líquida 1 e fase líquida 2) ao calcular concentrações para a cinética de reação. Para sistemas monofásicos, a fase de reação pode ser vapor ou líquido. Em sistemas multifásicos, as reações podem ocorrer em uma ou mais fases simultaneamente. Cada objeto de reação está associado a uma única fase de reação que é identificada nas especificações da simulação.

Por padrão, a fase de reação é considerada a fase líquida. Vários modelos de reação podem ser referenciados a partir de um único bloco de reator para atender a reações em cada fase.

3.1.2.2 Tratamento do efeito gel

As reações de terminação tornam-se controladas por difusão em elevadas concentrações de polímero ou conversão levando a um aumento inicial da taxa de polimerização e da massa molar média. Esta condição é conhecida como efeito gel ou efeito Trommsdorff (MARTEN; HAMIELEC, 1982). Em altas concentrações de polímero, a viscosidade aumentada do meio de reação impõe uma limitação difusional nas cadeias de polímero, o que leva a taxas de terminação efetivas mais baixas. Tipicamente, os coeficientes da taxa de terminação são afetados primeiro pelo efeito gel porque envolvem a difusão de dois radicais poliméricos de grande volume (SOH; SUNDBERG, 1982a).

Eventualmente, em conversões suficientemente altas, mesmo as reações de propagação, iniciação, transferência de cadeia e a eficiência do iniciador são reduzidas pelo efeito de gel (SOH; SUNDBERG, 1982b). Por conseguinte, é possível especificar efeitos gel e vítreo para todas as etapas de polimerização no esquema cinético incorporado no software.

A limitação difusional geralmente é modelada pela multiplicação dos coeficientes de taxa de reação de baixa conversão, k_0 , por um fator de efeito gel, f_g , que diminui com o aumento da conversão. Portanto, o coeficiente de taxa efetivo para uma reação é dado por várias correlações empíricas e semi-empíricas relacionadas ao efeito do gel com as condições de conversão e operação. O Aspen Polymers possui duas correlações integradas, expressas nas Equações (44) e (45).

$$f_g = \frac{a_1}{1 + a_2 \cdot X_p^{a_3}} \quad (44)$$

sendo X_p , a fração em massa de polímero, e a_1 , a_2 e a_3 parâmetros que devem ser especificados pelo usuário de acordo com a reação simulada.

$$f_g = \left\{ \frac{A}{1 - a_9 \cdot X_p} \cdot \exp[-(B \cdot X_p + C \cdot X_p^2 + D \cdot X_p^3)] \right\}^{a_{10}} \quad (45)$$

com:

$$A = a_1 + a_2 \cdot T \quad (46)$$

$$B = a_3 + a_4 \cdot T \quad (47)$$

$$C = a_5 + a_6 \cdot T \quad (48)$$

$$D = a_7 + a_8 \cdot T \quad (49)$$

sendo, T a temperatura de reação em Kelvin, e de a_1 até a_{10} parâmetros que devem ser especificados pelo usuário de acordo com a reação simulada.

É possível usar essas correlações de efeito de gel simplesmente especificando o número da correlação e os parâmetros. Os usuários também podem incluir sua própria correlação de efeito de gel, especificando um número de correlação. Neste caso, os usuários devem fornecer a correlação para o efeito gel sob a forma de uma sub-rotina escrita em linguagem de programação.

3.1.3 Modificações implementadas

Conforme expressado pelas Equações (44) e (45), as correlações de efeito gel que já fazem parte do Aspen Polymers são modelos empíricos ajustados a partir de dados experimentais. Estas se referem apenas ao efeito gel em reações de polimerização sem impregnação e não representam o efeito vítreo. Porém, o nP5 é solvente do EPS e emborracha a matriz polimérica. Foi demonstrado que a adição de um solvente no sistema altera o volume livre global e esta alteração tem influência direta na cinética de polimerização levando à comportamentos diferentes com

relação aos efeitos gel e vítreo (VILLALOBOS; HAMIELEC; WOOD, 1993).

Portanto, no presente trabalho as correlações expressas nas Equações (41) e (42) foram incluídas no Aspen Polymers por meio de rotinas de usuário escritas em linguagem de programação, pois essas são baseadas na teoria do volume livre e – conforme demonstrado em Villalobos et al., (1993) – ao usar correlações de usuário, o modelo capta a influência do agente de impregnação sobre a matriz polimérica.

A Equação (41) foi especificada para modificar a constante da taxa de terminação, k_{tc} , devido ao efeito gel, e a Equação (42) para ajustar a constante da taxa de propagação por conta do efeito vítreo.

3.2 SIMULAÇÃO CONSTRUÍDA

3.2.1 Construção da simulação

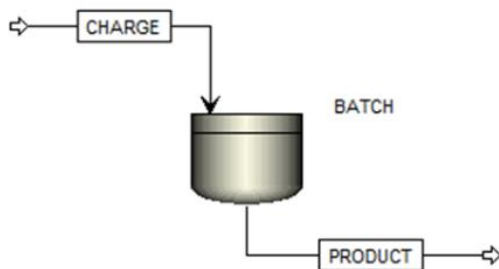
Todas as etapas da reação de polimerização (iniciação, propagação, terminação e transferência de cadeia) ocorrem na fase rica em monômeros, a líquida orgânica. Isso é especificado usando um identificador de fase no modelo cinético de radicais livres (ASPENTECH, 2011).

O primeiro estágio do processo de polimerização em suspensão do estireno foi modelado usando o modelo de reator em batelada do Aspen Plus, RBatch. Este simula rigorosamente duas fases líquidas e uma fase vapor (ASPEN TECHNOLOGY, 2013). As reações ocorrem na fase líquida orgânica (gotas de monômero/polímero) (MACHADO; LIMA; PINTO, 2007). Na

Figura 1 é mostrado um bloco RBACTH com as linhas de fluxo de alimentação e saída do reator.

As reações expressas nas Equações de (1) a (5) foram especificados para compor o mecanismo de reação simulado. Os parâmetros necessários para o cálculo das constantes das taxas de reação, os fatores pré-exponenciais e as energias de ativação, são mostrados na Tabela 1 para o processo de polimerização do estireno. Estes foram obtidos na literatura, e suas respectivas referências bibliográficas também são apresentadas. Importante destacar que os parâmetros utilizados para a etapa de iniciação de cadeia são os mesmos utilizados para etapa de propagação, afinal a natureza química de ambas as reações é a mesma.

Figura 1 - Esquema de blocos da simulação montada no Aspen Polymers.



Fonte: Autor (2018).

Tabela 1 - Parâmetros para cálculo das taxas de reação e suas referências.

ETAPA	FATOR PRÉ-EXP. (1/h)	ENERGIA DE ATIVAÇÃO (kcal/mol)	REFERÊNCIA
INICIAÇÃO	$1,38 \times 10^{16}$	27,2	(VILLALOBOS; HAMIELEC; WOOD, 1991)
INIC. TÉRMICA	$7,89 \times 10^8$	27,4	(CHOI; LIANG; LEI, 1988)
PROPAGAÇÃO	$3,68 \times 10^{10}$	7,1	(MAHABADI; O'DRISCOLL, 1977)
TERMINAÇÃO	$4,53 \times 10^{12}$	1,68	(MAHABADI; O'DRISCOLL, 1977)
TRANSFERÊNCIA	$3,68 \times 10^{10}$	13,45	(MAHABADI; O'DRISCOLL, 1977)

Fonte: Autor (2018).

3.2.2 Considerações sobre o modelo implementado

Os componentes de reação utilizados na simulação foram o peróxido de benzofl (BPO), estireno, poliestireno, água e n-pentano. As propriedades físico-químicas (massa específica, capacidade térmica, etc.)

destas espécies químicas foram obtidas diretamente do banco de dados de componentes puros do simulador de processos Aspen Plus.

Para a previsão das propriedades físicas foi utilizado o modelo de coeficiente de atividade líquida de sistema poliméricos (POLYNRTL), que já faz parte do pacote termodinâmico do software.

As propriedades físico-químicas do polímero foram calculadas usando o método de contribuição de grupo de Van Krevelen, metodologia incluída por padrão no simulador.

3.2.3 Validação

Para validar a simulação construída e as modificações no modelo foi replicado parte do trabalho apresentado por Villalobos et al., (1993). Os autores apresentaram um estudo sobre o efeito da adição do agente de impregnação em diversas etapas da reação. A polimerização em suspensão e a impregnação do poliestireno com n-pentano foram conduzidas num reator de 3,2 L com agitador Rushton em 350 rpm a 90°C e concentração de iniciador (BPO) de 0,01 mol/L de estireno. O agente de suspensão foi o fosfato tricálcico (TCP) na concentração de 7,5g/L. Foram estudadas três situações, com 0% de n-Pentano (padrão), 7,5% de n-Pentano (7,5% nP5) e 15% de n-Pentano (15% nP5), com o agente de expansão sendo adicionado ao sistema desde o início das reações.

Para deixar mais evidente as melhorias específicas obtidas com o modelo modificado com as correlações de usuário, a simulação com 7,5% de nP5 foi realizada em 3 configurações:

1. sem o uso de correlações de efeito gel;
2. usando as correlações de efeito gel já implementadas no software;
3. utilizando as correlações de usuário adicionadas.

As três situações foram comparadas com os dados experimentais para a consolidação do melhor modelo.

3.3 TESTES PROPOSTOS

A partir do modelo consolidado foram propostos alguns cenários para a produção do poliestireno expansível. Nestes cenários, foram avaliados os efeitos sobre a cinética de polimerização e características finais do polímero, causados pela manipulação de variáveis de processo. Foi explorado a versatilidade do aplicativo no cálculo de propriedades de reação e do produto, como distribuição de massa molar, polidispersão e massa molar final, uma vez que estas propriedades fornecem informações

importantes sobre as características do polímero produzido. Em todos os casos foi empregado como base a simulação utilizada para a validação.

Na

Tabela 2 são apresentadas as variáveis manipuladas e as condições operacionais empregadas em cada um dos cenários propostos.

Tabela 2 - Condições operacionais e formulações dos cenários simulados.

Cenário	Reator	BPO	Pentano	Temp.
1	Batelada 3,2 L	0,01 mol/L	0% (padrão); 7,5% ; 15%	0,54°C/min
2	Semibatelada 3,2 L	0,1 mol/min 0,2 mol/min 0,4 mol/min	0%	90°C Isotérmico
3	Semibatelada 3,2 L	0,01 mol/L	0,005 kg/h (7,5% ao final da reação)	90°C Isotérmico
4	Semibatelada 3,2 L	0,01 mol/L ^(*1) 0,1 mol/min ^(*2)	0,005 kg/h (7,5% ao final da reação)	90°C ^(*1) 0,5°C/min ^(*2)

(*1) – no início da reação (0 min); (*2) – de 360 a 420 min da reação.

Fonte: Autor (2018).

3.3.1 Cenário 1

A rota usual para a produção do poliestireno tem início com a carga da formulação no reator sem o iniciador. Em seguida é realizado o aquecimento até a temperatura de reação – normalmente 90°C – e só então o iniciador é adicionado para iniciar a polimerização (MISHRA et al., 2008). Apesar desta rota ser clássica e funcional, há duas principais desvantagens: primeiro, há um longo tempo de preparo e aquecimento que é um período não produtivo pois não há reação sem a adição do iniciador; segundo, como a reação só inicia a 90°C o monômero fica exposto a altas temperaturas por um longo período e há grande vaporização do mesmo o que exige um sistema de condensação e recuperação de monômero nos reatores de polimerização.

Visando minimizar estas desvantagens duas modificações na rota produtiva foram propostas:

1. Carga do reator na temperatura ambiente já com o iniciador fazendo parte da mistura;
2. Aplicar uma rampa de aquecimento controlada até atingir a temperatura de reação desejada.

Com estas alterações buscou-se reduzir o tempo de preparação e permitir que o consumo de monômero iniciasse o quanto antes, mesmo durante a fase de aquecimento do sistema, levando assim a uma maior produtividade e menores ciclos de batelada.

Dessa forma, no cenário 1 foram avaliadas a aplicação de rampas de aquecimento, o comportamento não isotérmico do sistema pode ser estudado com a simulação. Para tanto, foi construída uma simulação considerando um reator de 3,2 L com agitador Rushton em 350 rpm a 25°C e concentração de iniciador (BPO) de 0,01 mol/L de estireno nos 3 casos tratados antes, padrão, 7,5% e 15% de n-P5. O agente de suspensão foi o fosfato tricálcico (TCP) na concentração de 7,5g/L.

Devido aos efeitos viscosos, o controle de temperatura em reatores de polimerização em suspensão não é trivial. Isto, somado ao fato do aquecimento na presença do iniciador requer muita cautela, pois a má distribuição e remoção do calor gerado pela reação exotérmica pode levar à perda da estabilidade da suspensão e à completa perda da carga do reator. Tendo isto em vista, neste cenário foi proposto uma rampa de aquecimento suave de 25°C a 90°C em 120 minutos. Desta forma, o reator foi configurado como não isotérmico e foi aplicada uma taxa de aquecimento linear de 0,54°C/min.

3.3.2 Cenário 2

Conforme comentado anteriormente, o iniciador normalmente é adicionado de uma só vez no meio reacional a partir do momento que a temperatura de reação é atingida. Uma carga brusca de iniciador concentrada num ponto do reator pode levar ao disparo térmico da reação e até ocasionar a desestabilização da suspensão, pois a alta viscosidade alcançada no decorrer da reação dificulta a homogeneização do meio reacional em reatores de batelada industrial. Estes fatores podem acarretar a perda de lotes inteiros de produção.

Assim, a proposta de estudo para um novo cenário produtivo foi estudar a reação em semibatelada com dosagem contínua de iniciador. Com isso, buscou-se amenizar os efeitos da alta concentração de iniciador no meio reacional.

Para tanto, foi construído uma simulação considerando um reator de 3,2 L com agitador Rushton em 350 rpm, isotérmico a 90°C sem a adição de nP5, pois o intuito foi observar o efeito isolado da dosagem contínua de iniciador. O agente de suspensão foi o fosfato tricálcico (TCP) na concentração de 7,5g/L. Foram simuladas 3 taxas de dosagem

de BPO: 0,1mol/min, 0,2mol/min e 0,4mol/min. A vazão molar de 0,1mol/min corresponde à 0,01mol/L ao final da dosagem. Para investigação do efeito da concentração de iniciador no processo em semibatelada, foi estipulado o dobro e o quádruplo do valor padrão.

3.3.3 Cenário 3

Na rota convencional de produção do EPS o nP5 é adicionado ao reator quando a conversão já é próxima a 100% (MISHRA et al., 2008). O nP5 é dosado no sistema por um longo período, adequado para que as partículas esféricas de EPS o absorvam sem que se tornem pegajosas. Mais uma vez pensando na redução dos longos ciclos de batelada, no cenário 3 foi simulada a dosagem do nP5 desde o início da reação e em toda a sua extensão.

Deste modo, mais uma vez foi estudado o processo em semibatelada, porém neste caso foi aplicada uma taxa contínua de dosagem de n-pentano. Para este cenário foi definida uma simulação considerando um reator de 3,2 L com agitador Rushton em 350 rpm, isotérmico a 90°C e concentração de iniciador (BPO) de 0,01 mol/L de estireno. O agente de suspensão foi o fosfato tricálcico (TCP) na concentração de 7,5g/L. Foi especificada uma taxa de dosagem de n-pentano de 0,005kg/h, que fornece ao final da reação a concentração de 7,5% de nP5.

3.3.4 Cenário 4

O cenário 4 é uma extensão do cenário 3. Foi avaliado uma alternativa para que fossem atingidas conversões superiores a 95%. Para isto, foi investigado o efeito da elevação da temperatura e a adição de mais iniciador nos períodos finais da reação.

Para tanto, foram estudadas a aplicação de rampas de temperatura e dosagem de BPO nos últimos períodos de reação. A partir da simulação e condição exposta no cenário 3, foi feito o estudo da aplicação de uma rampa de temperatura de 0,5°C/min (dos 360 aos 420 minutos de reação), e, além da temperatura, foi simulado a dosagem de BPO numa taxa de 0,1mol/min em uma hora, também dos 360 aos 420 minutos.

3.4 TRATAMENTOS MATEMÁTICOS

Para validar o modelo, o desvio quadrático médio foi calculado para medir a concordância entre dados simulados e valores experimentais obtidos de Villalobos et al., (1993). O desvio quadrático (DQ) entre pontos individuais foi calculado conforme expresso na Equação (50).

$$DQ_i = (experimental_i - predito_i)^2 \quad (50)$$

O desvio quadrático médio (DQM) é a soma das diferenças entre o valor estimado e o valor experimental dos dados, ponderados pelo número de termos, conforme Equação (51).

$$DQM = \sum_{i=1}^n \frac{DQ_i}{n} \quad (51)$$

onde n representa o número de termos.

O DQM também foi aplicado para quantificar o desvio que as simulações sem correlação para efeito gel, com correlação para efeito gel padrão do software e com correlação de usuário, apresentaram em relação aos dados experimentais usados na validação, para que assim ficasse evidente a melhoria alcançada com a modificação do modelo.

Para a análise dos dados também foi calculado o erro percentual, conforme expresso na Equação (52).

$$Erro_i = \left(\frac{experimental_i - predito_i}{experimental_i} \right) \cdot 100 \quad (52)$$

O erro médio (EM) para cada situação avaliada foi calculado pela expressão da Equação (53) como a média entre os erros dos pontos simulados.

$$EM = \frac{Erro_i}{n} \quad (53)$$

Portanto, o tratamento estatístico dos resultados foi realizado por meio das Equação (51) e Equação (53) e os resultados são apresentados no capítulo seguinte.

CAPÍTULO IV – RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo, primeiramente são apresentados e discutidos os resultados obtidos com a simulação da reprodução de um trabalho publicado na literatura com resultados experimentais. Esta reprodução teve o objetivo de avaliar a consistência da simulação montada no software e provar que as hipóteses e simplificações assumidas são coerentes para o estudo.

Em seguida são apresentados e discutidos os quatro cenários de polimerização do poliestireno expandido para avaliar as diferentes rotas de produção propostas. Os resultados avaliados foram:

1. perfil conversão em função do tempo: fornece informação sobre a eficiência do processo e permite avaliar pontos importantes como teor de monômero residual, que é regulamentado por legislação;
2. massa molar média e numérica em função da conversão: traz informações sobre o transcorrer da reação, como o efeito da concentração de iniciador em relação aos tamanhos de cadeia polimérica;
3. distribuição de massas molares ao final da reação: dado importante que permite a previsão de propriedades mecânicas do polímero e sua aplicação final;
4. polidispersão e massa molar média final: diz respeito à uniformidade das propriedades e resistência mecânica do produto final.

4.1 VALIDAÇÃO DA SIMULAÇÃO

Para avaliar a simulação construída e a validade das hipóteses e simplificações assumidas foi realizada a reprodução de parte do trabalho de Villalobos et al., (1993). Os resultados obtidos com a simulação foram comparados com os dados experimentais publicados na literatura.

Na

Tabela 3 são apresentados os dados do tratamento estatístico para cada situação reproduzida no simulador. Analisando os resultados é possível concluir que a melhor situação simulada foi na presença de 7,5% em massa de nP5, pois apresenta o menor DQM e EM (5,8%).

No trabalho de Tefera et al., (1996a) – a respeito da seleção de modelos matemáticos – foram avaliados quatro modelos para polimerização via radicais livres, e todos apresentaram erros de até 10% nas simulações empregadas para a estimação de parâmetros. Deste modo, os demais casos do presente trabalho foram considerados aceitáveis, pois apresentaram EM menor que 10%.

Na Figura 2, os resultados experimentais apresentados mostram que na ausência de nP5 o início do efeito gel ocorreu por volta de 50% de conversão e a redução da taxa de conversão nos estágios finais da reação devido ao efeito vítreo também é percebido pela curvatura. Pela análise gráfica pode-se concluir que nos dois casos na presença de nP5 foram observadas duas principais diferenças com relação ao caso na ausência de nP5: primeiro, um leve decréscimo na taxa inicial de conversão; e segundo, não houve ocorrência dos efeitos gel e vítreo.

O decréscimo na taxa de conversão obtido nos dados simulados pode ser explicado pela menor concentração de monômero e iniciador devido à presença do nP5 que, conseqüentemente, acaba atuando também como um diluente. O efeito gel não ocorre, pois, como citado anteriormente, o nP5 tem um efeito plastificante que aumenta a difusão das cadeias de polímero em crescimento, o que impede o início da terminação controlada por difusão. O efeito vítreo não ocorreu na presença de n-pentano, uma vez que a T_g do poliestireno (PS) com 7,5% e 15% em massa de n-pentano (nP5) estão bem abaixo de 90°C ($T_g^{PS}=97^\circ\text{C}$, $T_g^{nP5}=-150^\circ\text{C}$).

Tabela 3 – Desvio quadrado, desvio quadrático médio, erro e erro médio obtidos entre os dados experimentais e simulados para a simulação de validação.

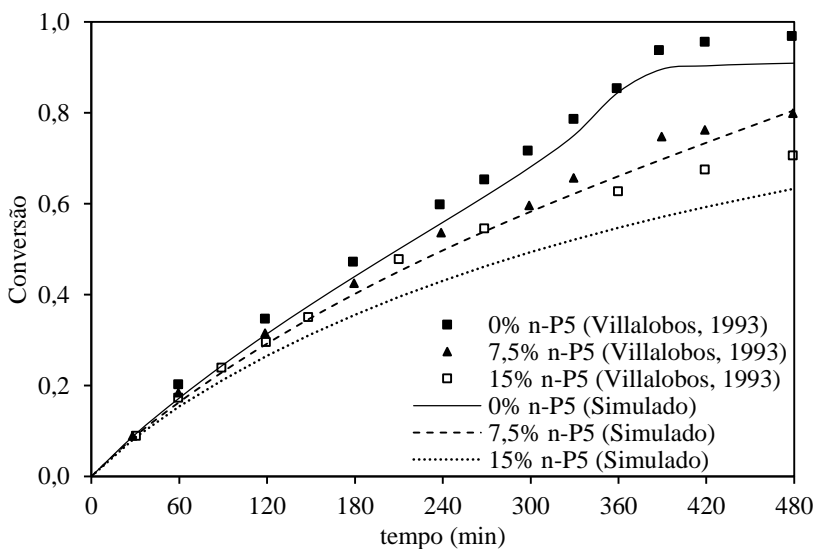
TEMPO (min)	Padrão		7,5% nP5		15% nP5	
	DQ	Erro	DQ	Erro	DQ	Erro
60	0,0010659	16,1%	0,0000061	2,8%	0,0000097	3,5%
120	0,0011862	9,9%	0,0003187	9,7%	0,0000662	4,7%
180	0,0011048	7,0%	0,0003959	6,3%	0,0001170	4,5%
240	0,0017216	6,9%	0,0003887	4,6%	0,0001395	4,0%
270	0,0013156	5,6%	0,0016061	7,5%	0,0003472	5,3%
300	0,0013960	5,2%	0,0003719	3,2%	0,0035213	12,4%
330	0,0011435	4,3%	0,0018003	6,5%	0,0036660	11,1%
390	0,0017436	4,5%	0,0042173	8,7%	0,0035822	9,5%
420	0,0027780	5,5%	0,0022415	6,2%	0,0042520	9,7%
480	0,0035717	6,2%	0,0005177	2,8%	0,0036253	8,5%
	DQM	EM	DQM	EM	DQM	EM
	0,0014189	7,1%	0,0010786	5,8%	0,0017569	7,3%

Fonte: Autor (2018).

Como pode ser observado na Figura 2, os modelos de usuário implementados para os efeitos gel e vítreo possibilitaram que as

simulações reproduzissem os efeitos observados experimentalmente e quantificassem a influência do plastificante no meio reacional em todos os casos. Contudo, o erro é maior quando o teor de nP5 no processo aumenta (15% de nP5). Isto ocorre, pois nos processos de polimerização por radicais livres os fenômenos controlados por difusão ocorrem simultaneamente às reações químicas e, apesar de levar em conta tais processos de difusão, a teoria do volume torna-se menos representativa em sistemas onde os processos de difusão predominam, que é o caso na alta concentração de agente de impregnação, pois sua presença intensifica o movimento das macromoléculas.

Figura 2 – Perfil de conversão da reação em relação ao tempo obtido para a simulação de validação considerando-se diferentes concentrações de n-pentano.



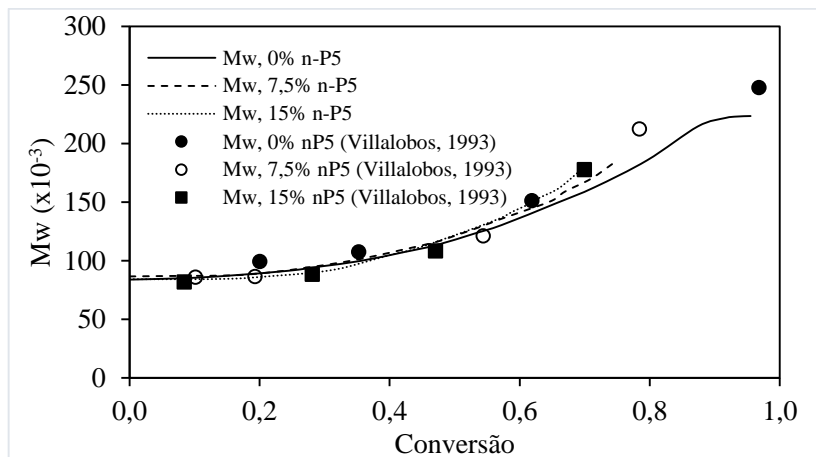
Fonte: Autor (2018).

Na Tabela 4 são apresentados os valores de Erro e EM entre pontos experimentais e simulados para o perfil de massa molar média em função da conversão para os casos estudados na validação.

Na Figura 3 são ilustrados os resultados e pontos experimentais obtidos para o perfil de massa molar média mássica em função da conversão. É possível observar na figura que, qualitativamente, foi seguido o comportamento esperado. Porém, os erros obtidos são relativamente altos, próximos ao limite (10%) definido como aceitável

para este trabalho. Os altos valores de EM encontrados, podem ser justificados pela técnica utilizada para a solução do modelo. Como explicado antes, o conjunto de EDOs é resolvido assumindo apenas 3 momentos, portanto não é possível obter um perfil completo para a distribuição de massa molar, o que leva a maiores erros.

Figura 3 – Evolução da massa molar média e mássica em função da conversão obtida para as simulações de validação.



Fonte: Autor (2018).

Tabela 4 – Erro e erro médio obtidos entre os dados experimentais e simulados para as simulações de validação.

Ponto	Padrão	7,5% nP5	15% nP5
1	10,0%	8,9%	8,5%
2	7,4%	7,5%	9,6%
3	6,9%	3,6%	4,7%
4	9,7%	21,4%	12,1%
	EM	EM	EM
	8,5%	10,3%	8,7%

Fonte: Autor (2018).

Apesar de ser recomendado cautela no uso do modelo para a predição da massa molar média – por conta dos erros inerentes – os dados

apresentados mostram que a simulação foi capaz de captar o comportamento do sistema, o que justifica sua aplicação no estudo de casos.

Para os dados de conversão, em conjunto com a análise gráfica, o DQM da ordem de 10^{-3} e EM inferior a 10% permitem concluir-se que há uma concordância substancial tanto qualitativa quanto quantitativa entre dados simulados e experimentais.

Portanto a simulação implementada no software Aspen Polymers é representativa, mostrando-se uma ferramenta eficaz para o estudo de casos na ausência ou presença do agente de expansão durante a polimerização do estireno.

4.2 COMPARATIVO ENTRE MODELOS

Nesta seção é apresentado o comparativo entre os dados experimentais para 7,5% de nP5 com as simulações sem correlação para efeito gel, com a correlação padrão do software expressa pela Equação (44) e com a correlação de usuário do modelo validado na seção anterior. Os valores de DQM e EM são apresentados na Tabela 5, para o modelo com a correlação de usuário os mesmos foram apresentados na Tabela 3.

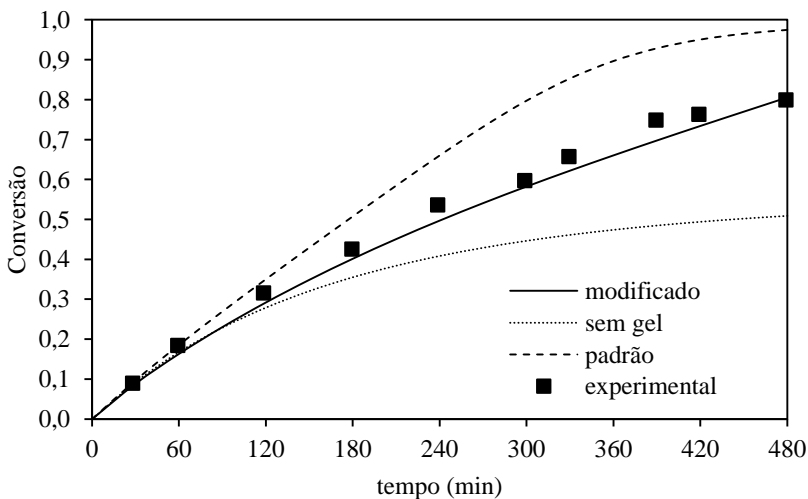
Tabela 5 - Desvio quadrado, desvio quadrático médio, erro e erro médio obtidos entre os dados experimentais para 7,5% de nP5 e simulados sem correlação para efeito gel e com a correlação padrão do Aspen Polymers.

TEMPO (min)	SEM GEL		PADRÃO	
	DQ	Erro	DQ	Erro
28	0,000006	2,8%	0,000002	1,6%
59	0,000359	10,3%	0,000002	0,8%
119	0,001454	12,1%	0,001020	10,1%
180	0,004892	16,4%	0,006790	19,4%
239	0,016587	24,0%	0,014713	22,6%
299	0,022769	25,3%	0,039578	33,3%
329	0,038509	29,9%	0,037961	29,7%
389	0,069667	35,3%	0,032371	24,0%
419	0,072480	35,3%	0,035132	24,6%
479	0,084570	36,4%	0,030752	21,9%
	DQM 0,031129	EM 22,8%	DQM 0,019832	EM 18,8%

Fonte: Autor (2018).

Na Figura 4 são mostrados os perfis de conversão para os casos simulados e os pontos experimentais. A simples análise gráfica permite concluir-se que o modelo modificado é mais representativo que os demais modelos testados.

Figura 4 - Perfil de conversão da reação em relação ao tempo para o comparativo dos dados experimentais com o modelo sem efeito gel, com a correlação padrão do software e com o modelo modificado pelo usuário.



Fonte: Autor (2018).

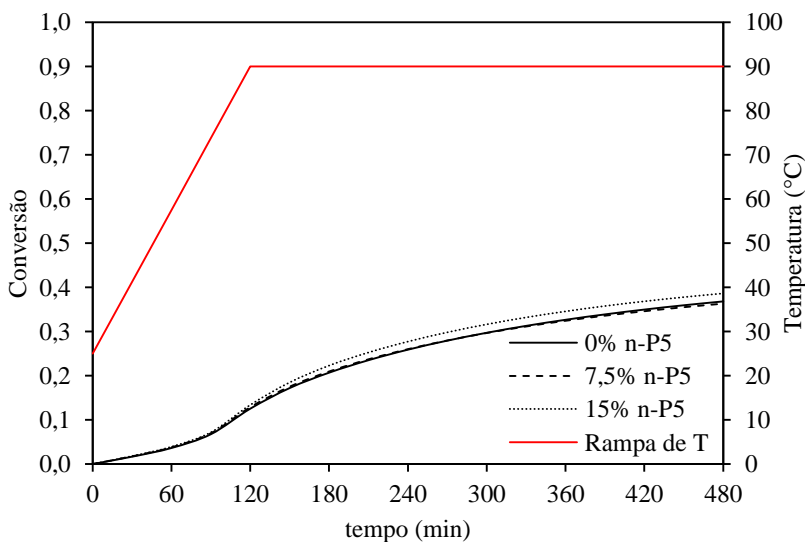
O EM das predições do modelo modificado é, em média, cinco vezes menor que o EM para os outros modelos da comparação, além do mais o DQM é da ordem de 10 vezes menor em relação aos modelos sem efeito gel e padrão, o que sustenta afirmar-se que o modelo com correlação de usuário é o estimador mais eficiente, portanto este será o modelo aplicado nos estudos de casos dos cenários 1 a 4.

4.3 CENÁRIO 1

Na Figura 5 são apresentadas as curvas de conversão para as simulações do cenário 1. Pode-se observar um comportamento semelhante nos três casos e que a taxa de reação nos 60 minutos iniciais é em torno de 80% menor quando comparada com as simulações de teste apresentadas na seção 4.1. A reação tem um incremento de 37% na taxa

de conversão após 90 minutos de reação quando a temperatura já é superior aos 70°C. Comparado aos casos sem rampa de temperatura usados na validação, as conversões finais são muito baixas, atenuando num valor inferior a 40% para o melhor caso. Nos primeiros 120 minutos da reação – período não isotérmico – a cinética é completamente diferente em relação ao caso isotérmico estudado na validação, isto mostra o efeito não isotérmico sobre a dinâmica de conversão. Mesmo após os 120 minutos – período isotérmico – a velocidade de conversão não atinge os níveis obtidos nas simulações de validação, isto mostra que – mesmo que aplicada apenas por um período (120 min) – a rampa de temperatura exerce influência ao longo de toda a reação.

Figura 5 – Perfil de conversão e temperatura da reação em relação ao tempo obtido para o cenário 1.



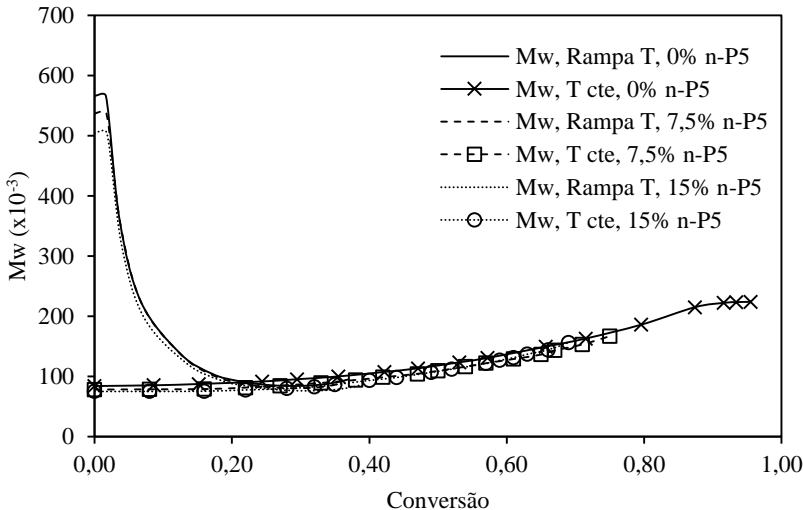
Fonte: Autor (2018).

Conforme apresentado por Odian (2004) o tempo de meia-vida do BPO é de apenas 19,8 minutos a 100°C e para 70°C este valor já sobe para 438 minutos, ou seja, com uma redução de apenas 30°C o tempo de meia-vida aumenta mais de 20 vezes. Tendo isto em vista, é coerente que a taxa de conversão tenha reduzido tanto nos primeiros 120 minutos de reação, pois a decomposição do iniciador é extremamente lenta em

temperaturas inferiores a 90°C. Por estes motivos, não foi possível atingir uma alta conversão ao final do tempo definido para a reação.

Na Figura 6 é mostrado a evolução da massa molar média com a conversão para os três casos do cenário 1 (Rampa T) em comparação com os casos de validação (T cte). Observa-se que há a formação de cadeias poliméricas de maior massa molar no início da reação quando a temperatura ainda é baixa e as reações de propagação de cadeia são favorecidas. No entanto, as médias diminuem no decorrer da reação até atingir um mínimo pois com o aumento da temperatura há uma elevação na taxa de terminação e são formadas cadeias de menor massa molar média, se comparado com o início da reação. Este comportamento é completamente diferente do que foi observado nas simulações de validação com temperatura constante.

Figura 6 - Evolução das massas molares médias numérica e mássica em função da conversão obtidas para as simulações do cenário 1.



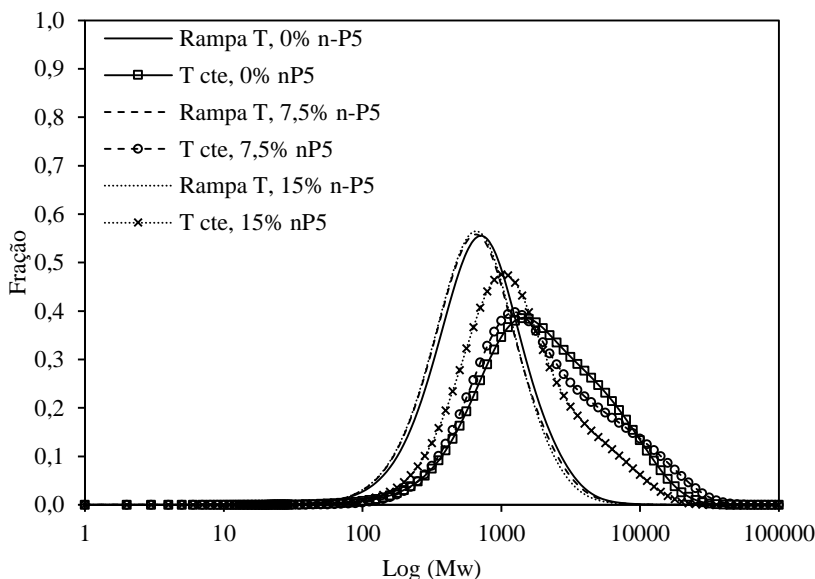
Fonte: Autor (2018).

Na Figura 7 é mostrada a concordância existente e discutida a partir dos resultados da Figura 6, ou seja, a dinâmica do processo foi completamente diferente, o que levou, conseqüentemente, a produtos finais diferentes.

Os resultados ilustrados na Figura 7 em conjunto com os dados apresentados na Tabela 6 dizem respeito às características do produto

final. As curvas de distribuição de massa molar estreitas, os valores de polidispersão e massa molar média final permitem concluir que a aplicação da taxa de aquecimento admite a síntese de polímeros de menor massa molar e mais homogêneos em comparação com os dados da validação.

Figura 7 - Distribuição de massa molar ao final da reação obtida para a simulação do cenário 1.



Fonte: Autor (2018).

Tabela 6 - PDI calculada para as reação sem e com presença de nP5 nas simulações com rampa e temperatura constante.

		Padrão	7,5% nP5	15% nP5
T cte	PDI	2,83	2,94	2,30
	Mw (Da)	224x10 ⁻³	168 x10 ⁻³	157 x10 ⁻³
Rampa T	PDI	2,70	1,81	1,77
	Mw (Da)	95 x10 ⁻³	90 x10 ⁻³	86 x10 ⁻³

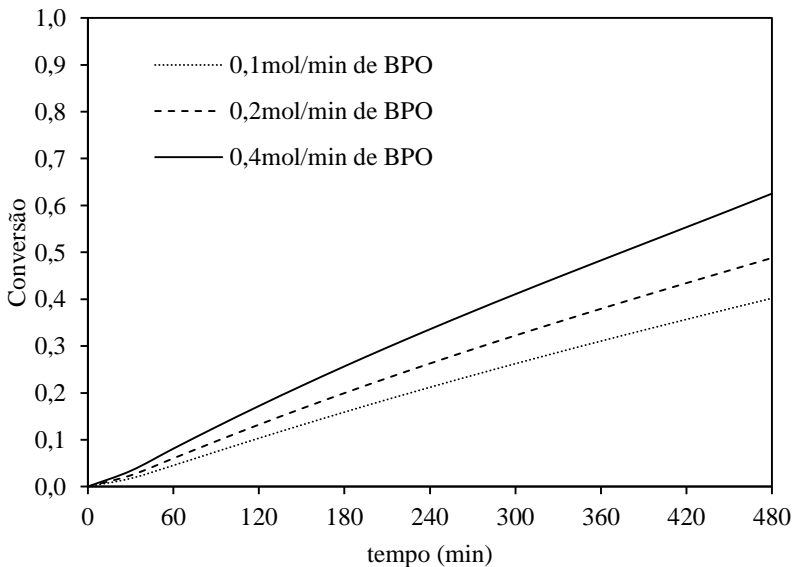
Fonte: Autor (2018).

Apesar da rampa de aquecimento ter se mostrado como um bom artifício para o controle das propriedades finais do poliestireno, uma reação com 40% em conversão não traz vantagens econômicas. Além de ser ineficiente, não há como descarregar um reator com conversão abaixo do PIP. Portanto, a aplicação deste artifício requer cuidado e justifica a manipulação de outras variáveis de processos que possam garantir melhor controle da reação.

4.4 CENÁRIO 2

Na Figura 8 são mostradas as curvas de evolução da conversão para os três casos simulados no cenário 2. Em todos foram atingidas conversões inferiores a 65% ao final do tempo de reação, valor baixo quando se trata de reações de polimerização do estireno. Um comportamento mais linear da conversão já era esperado pois a adição de iniciador controla a taxa de conversão.

Figura 8 - Perfil de conversão da reação em relação ao tempo obtido para as simulações do cenário 2.



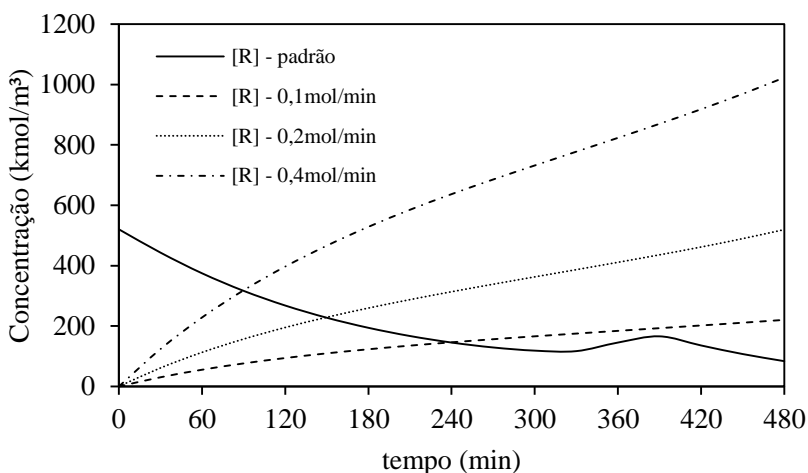
Fonte: Autor (2018).

Como já esperado, maiores taxas de dosagem de iniciador levaram à maiores conversões. A simulação com menor taxa de dosagem

de BPO (0,1mol/min) atingiu uma conversão final 55% menor que a conversão atingida na simulação de validação padrão, enquanto que para a reação com maior taxa de dosagem de BPO (0,4mol/min) o valor foi 31% menor, se comparado ao mesmo caso. Portanto, considerando apenas a eficiência de conversão nenhum dos casos trouxe melhorias de processo.

Conforme pode ser observado na Figura 9 – apesar da elevada temperatura e dos possíveis inconvenientes gerados pela adição única do iniciador (ver seção 3.3.2) – a concentração de iniciador no começo da dosagem não forneceu a quantidade suficiente de radicais livres para que fossem obtidas conversões da mesma ordem que as alcançadas na simulação de validação.

Figura 9 – perfis de concentração de radicais livres nas simulações de validação (ausência de nP5) e para o cenário 2.



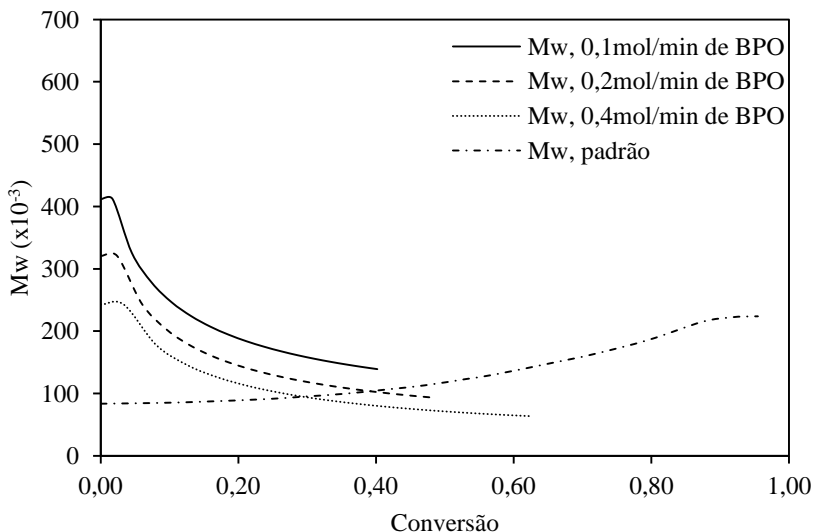
Fonte: Autor (2018).

Na Figura 10 são mostradas as curvas de massa molar média em função da conversão para os três casos do cenário 2. A redução da massa molar média no decorrer da reação já era esperada para todos os casos, pois o aumento da concentração de iniciador favorece a formação de polímeros de menor massa molar.

O caso com a menor taxa de dosagem de BPO teve massa molar média final 50% maior em comparação com a maior taxa de dosagem, ou seja, quanto maior a taxa de dosagem menor é a massa molar média, pois

maiores concentrações de iniciador favorecem as reações de terminação gerando cadeias poliméricas menores.

Figura 10 - Evolução das massas molares médias numérica e mássica em função da conversão obtidas para as simulações do cenário 2 e padrão.



Fonte: Autor (2018).

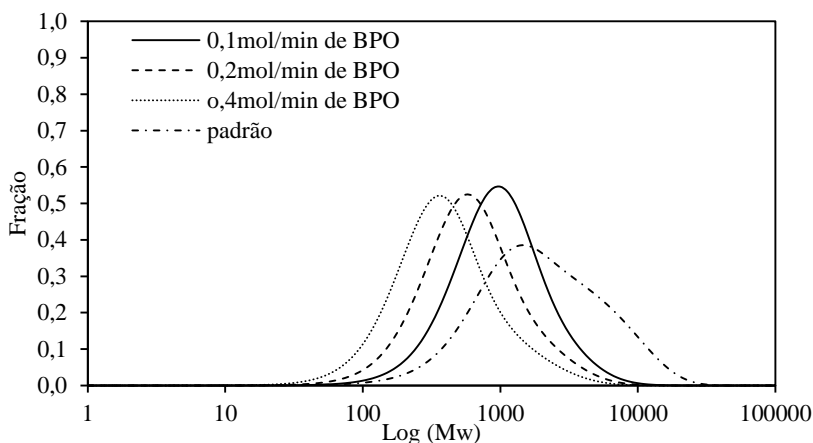
Os resultados ilustrados na Figura 11 permitem a corroboração do que foi interpretado a partir da Figura 10. Ou seja, maiores taxas de dosagem de iniciador levam a menores massas molares médias. A análise gráfica destas figuras juntamente com os valores de PDI e Mw apontados na Tabela 7 indicam que – em comparação com o padrão – a dosagem de iniciador também tem influência nas características do produto final levando à produção de polímero mais homogêneo e de menor massa molar média.

Tabela 7 - PDI ao final da reação obtidos para as simulações do cenário 2.

	0,1 mol/min	0,2 mol/min	0,4 mol/min
PDI	1,92	2,05	2,17
Mw (Da)	140 x10 ⁻³	94 x10 ⁻³	58 x10 ⁻³

Fonte: Autor (2018).

Figura 11 - Distribuição de massa molar ao final da reação obtida para a simulação do cenário 2.



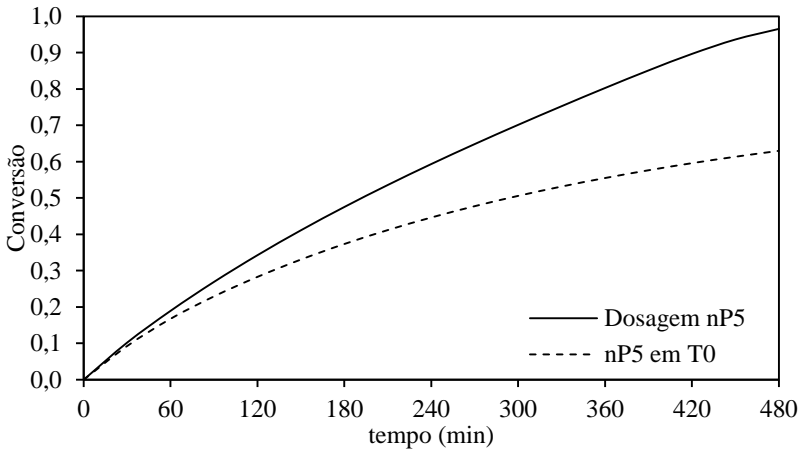
Fonte: Autor (2018).

Do mesmo modo que observado antes no estudo da rampa de aquecimento, a dosagem de iniciador também pode ser aplicada como meio de controle das características do poliestireno, porém o efeito sobre a conversão deve ser ponderado, pois os valores de conversão obtidos não são aceitáveis para aplicações industriais.

4.5 CENÁRIO 3

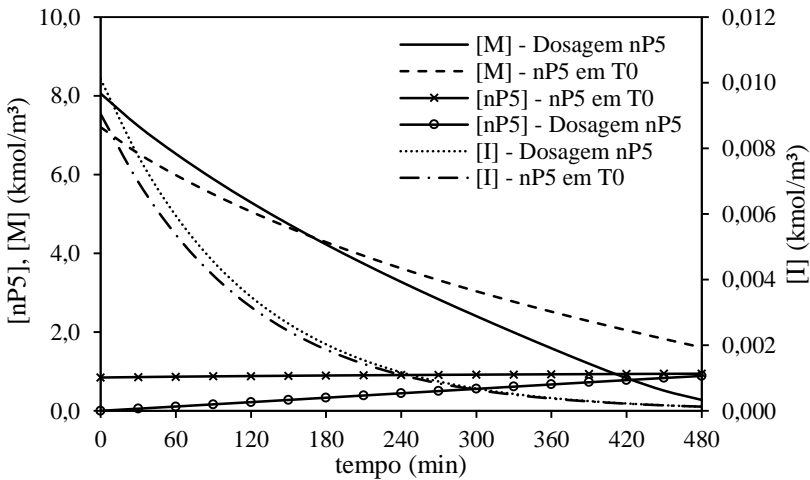
Na Figura 12 é mostrada a curva de conversão ao longo do tempo para a simulação do cenário 3. Ao contrário do que foi observado na seção 4.1, quando todo nP5 é adicionado ao início da reação, no presente cenário o nP5 não afeta a taxa inicial de reação nem tem forte efeito sobre o desenvolvimento global da reação, que chega a mais de 95% de conversão. Isto pode ser explicado pela baixa concentração de nP5 no início da reação (Figura 13), o que garante menor diluição do sistema e não reduz as concentrações de monômero e iniciador, que ficaram 10% maior no início da reação em relação ao caso em comparação. Na Figura 13 são ilustrados os perfis de concentração de monômero, iniciador e agente de expansão. Ao final da reação o teor de nP5 foi alcançado e a taxa de dosagem foi suficiente para inibir os efeitos gel e vítreo, o que pode ser benéfico para o controle da reação.

Figura 12 – Perfis de conversão das reações em relação ao tempo obtidos para as simulações de validação com 7,5% de nP5 e cenário 3.



Fonte: Autor (2018).

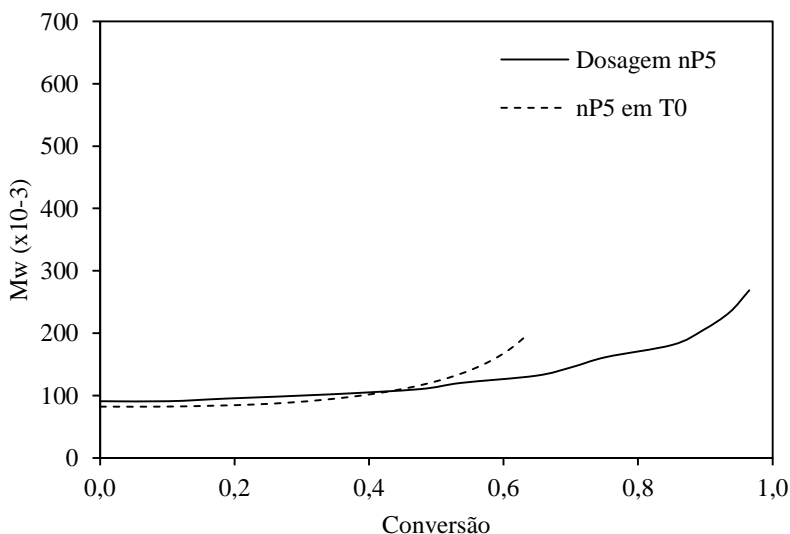
Figura 13 – Perfis de concentração de monômero iniciador e nP5 das reações em relação ao tempo obtidos para as simulações de validação com 7,5% de nP5 e cenário 3.



Fonte: Autor (2018).

Na Figura 14 é mostrado um comportamento semelhante entre a simulação do cenário 3 e o caso com 7,5% de nP5 dos testes de validação. Porém, como neste caso com dosagem de nP5 a extensão da reação é maior – cerca de 30% maior que a simulação em comparação – a massa molar média final também termina num valor mais elevado, mais de duas vezes superior.

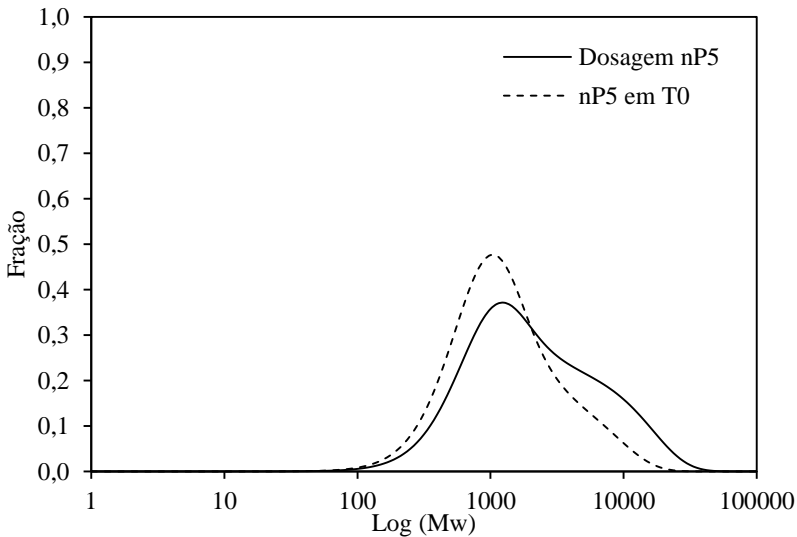
Figura 14 - Evolução das massas molares médias numérica e mássica em função da conversão obtidas para as simulações de validação com 7,5% de nP5 e cenário 3.



Fonte: Autor (2018).

Na Figura 15 é mostrado um deslocamento e alargamento da curva de distribuição de massa molar no sentido das maiores massas molares, que comprova o que foi discutido antes para a Figura 14 com relação à extensão da reação. O alargamento da curva também indica que o EPS resultante desta reação é mais disperso em relação ao polímero da simulação de validação com 7,5% de nP5, isso pode ser comprovado pela PDI de 3,43 obtida para a simulação do cenário 3. Também pode-se destacar a maior massa molar atingida (269×10^{-3} Da), o que indica a produção de EPS de maior resistência mecânica.

Figura 15 – Comparativo entre as distribuições de massa molar ao final da reação obtidas para as simulações do cenário 3 e validação com 15% de nP5.



Fonte: Autor (2018).

A análise global do cenário 3 indica que a dosagem contínua de nP5 é vantajosa em termos de processo, afinal foi atingida alta conversão e o agente de expansão foi dosado ao longo da reação, descartando a necessidade de mais um período de adição de nP5 ao final da reação.

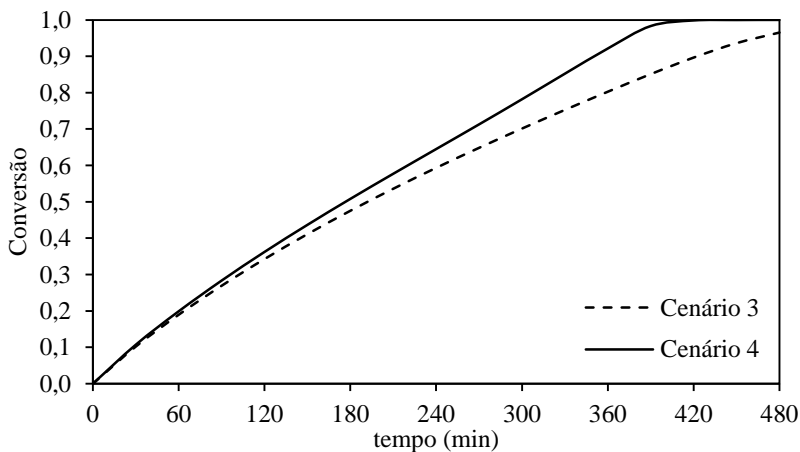
4.6 CENÁRIO 4

Na Figura 16 é realizado um comparativo do caso estudado neste cenário com a simulação do cenário 3. Fica claro que o aumento de temperatura somado à adição de mais iniciador ao final da reação eleva a conversão. Foi alcançada conversão total para este caso. A rampa de temperatura e dosagem de iniciador tardios contornaram os problemas de baixa conversão observados nos cenários 1 e 2, quando estas manipulações foram realizadas no início da reação.

Neste cenário a rampa de aquecimento e adição intermediária de iniciador foi realizada aos 360 minutos, quando a conversão já era superior a 70%, ou seja, acima do PIP, o que confere menor risco de perda da estabilidade da reação. Além do mais, como a adição do nP5 ainda

ocorria durante a dosagem do iniciador a migração deste para o interior das partículas foi garantido, pois o nP5 é solvente do PS.

Figura 16 - Perfis de conversão das reações em relação ao tempo obtidos para as simulações dos cenários 3 e 4.

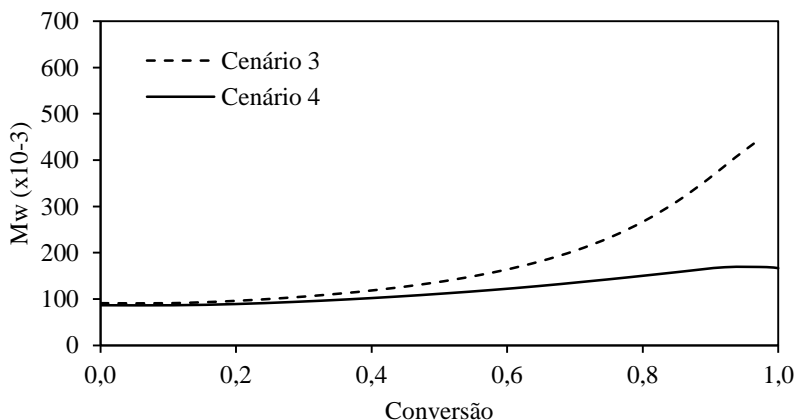


Fonte: Autor (2018).

A taxa de aquecimento de $0,5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ foi escolhida para atingir 120°C pois as taxas de reação aumentam com a temperatura, além do mais a 120°C a iniciação térmica já passa a ter influência considerável (HUI; HAMIELEC, 1972), e a adição de mais iniciador garante o consumo total do monômero.

Na Figura 17 são mostradas as massas molares médias no decorrer da reação, foram observados comportamento distintos para os casos estudados, principalmente após 50% de conversão, o que mostra a influência das alterações implementadas sobre as propriedades dos polímeros produzidos. A elevação da temperatura nas últimas horas de reação causa um aumento nas taxas de reação pois há um acréscimo no movimento das macromoléculas, este fato somado à contribuição da iniciação térmica mais a adição de intermediária de iniciador favorecem as reações de terminação, que resulta no perfil suave do cenário 3 observado na Figura 17, diferente da acentuação da curva para a reação do cenário 3.

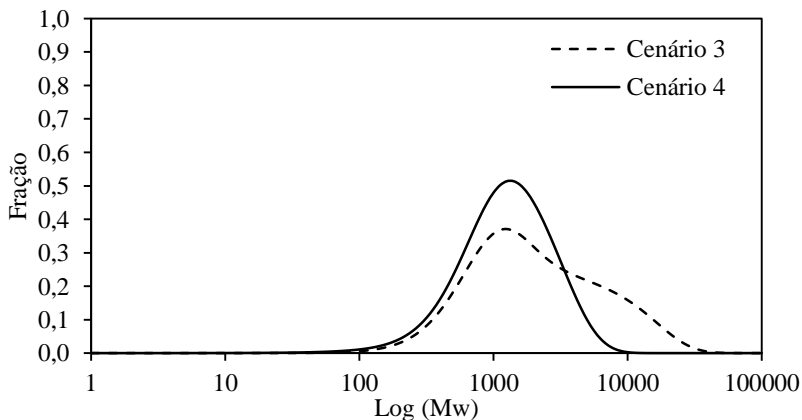
Figura 17 - Evolução das massas molares médias numérica e mássica em função da conversão obtidas para as simulações do cenário 4.



Fonte: Autor (2018).

Na Figura 18 pode-se verificar que o perfil monótono observado na Figura 17 é coerente com a distribuição mais estreita no cenário 4, que indica a produção de EPS mais homogêneo e de menor molar média, em relação ao cenário 3. As informações da Tabela 8 confirmam estas conclusões.

Figura 18 - Comparativo entre as distribuições de massa molar ao final da reação obtidas para as simulações do cenário 4.



Fonte: Autor (2018).

Tabela 8 - PDI e Mw ao final da reação obtidos para as simulações dos cenários 3 e 4.

	Cenário 3	Cenário 4
PDI	3,43	2,02
Mw (Da)	269×10^{-3}	168×10^{-3}

Fonte: Autor (2018).

Portanto, este conjunto de manipulação de variáveis de processo – rampa de temperatura tardia, dosagem de agente de expansão e dosagem intermediária de iniciador – mostrou-se como um artifício eficaz para o controle da reação e das propriedades do EPS sintetizado. Sendo assim, o cenário 4 pode ser interpretado como uma proposta de rota de produção promissora, embasada na modelagem matemática. Acima de tudo, estas conclusões foram obtidas por meio da simulação com o modelo validado, o que permitiu enorme economia de tempo e recursos.

CAPÍTULO V – CONCLUSÕES

A simulação do processo de polimerização e impregnação do EPS foi construída utilizando o software Aspen Polymers. O modelo padrão do software foi modificado com rotinas de usuário, com isto a simulação foi capaz de representar o efeito do agente de expansão na dinâmica do processo.

A simulação com o modelo modificado foi validada utilizando-se dados experimentais obtidos na literatura. Erros inferiores a 10% e análise gráfica comprovaram a representatividade do modelo. Foi realizado o comparativo entre os modelos modificado, padrão do software e sem efeito gel, demonstrado que a simulação foi eficiente qualitativa e quantitativamente.

O modelo modificado e validado foi aplicado na simulação de cenários de síntese do EPS. A aplicação de rampa de temperatura e dosagem intermediária de iniciador – após 70% de conversão – se mostraram eficientes para a produção de EPS de propriedades mais homogêneas e com alta conversão, o que garante um produto dentro dos padrões comerciais e sem monômero residual. A dosagem contínua do nP5 desde o início da reação se mostrou eficaz na minimização dos efeitos gel e vítreo, além de eliminar a etapa de adição do nP5, o que gera redução no ciclo de batelada.

Concluiu-se, portanto, que simuladores comerciais são uma ferramenta versátil e eficiente para o estudo de processos de síntese de EPS. O aplicativo permitiu que o modelo matemático fosse adequado para a aplicação específica e tornou possível a investigação e manipulação de variáveis de processo. Os cenários estudados levaram a uma proposta de rota de produção que reduz o tempo do lote com recursos que inibem efeitos que podem ser nocivos ao processo e garantem alta conversão.

O desenvolvimento de trabalhos experimentais que comprovem os benefícios sugeridos pela simulação e o estudo do efeito térmico da rampa de aquecimento sob a qualidade e características do produto final, ficam como sugestões para trabalhos futuros, assim como a validação experimental da rota de produção proposta.

5 REFERÊNCIAS

ALMEIDA, A. S.; WADA, K.; SECCHI, A. R. Simulation of Styrene Polymerization Reactors: Kinetic and Thermodynamic Modeling. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 25, n. 2, p. 337–349, 2008.

ASPEN TECHNOLOGY. Aspen Plus User Models Version Number: V8.4. p. 370, 2013.

ASPENTECH. Aspen Polymers User Guide. **Aspen Technology, Inc.**, v. 2, n. Version Number V7.3, p. 250, 2011.

BÁRKÁNYI, Á.; NÉMETH, S.; LAKATOS, B. G. Effects of Mixing on the Formation of Polymer Particles in Suspension Polymerization. 2012.

BERGER, K. C.; DEB, P. C.; MEYERHOFF, G. Radical Vinyl Polymerization. Reactions of Benzoyl Peroxide during Bulk Polymerization of Styrene with Labeled Initiator. **Macromolecules**, v. 10, n. 5, p. 1075–1080, set. 1977.

BROOKS, B. W. Why Are Polymerization Reactors Special? **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 36, p. 1158–1162, 1997.

CAMPBELL, G. A. Plastic foams, part I, K. C. Frisch and J. H. Saunders, Eds., Marcel Dekker, New York, 1972, 450 pp. **Journal of Polymer Science: Polymer Letters Edition**, v. 13, n. 10, p. 630–630, 1 out. 1972.

CHOI, K. Y.; LIANG, W. R.; LEI, G. D. Kinetics of bulk styrene polymerization catalyzed by symmetrical bifunctional initiators. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 35, n. 6, p. 1547–1562, 5 maio 1988.

CURTEANU, S. Modeling and Simulation of Free Radical Polymerization of Styrene under Semibatch Reactor Conditions. **Central European Journal of Chemistry**, v. 1, n. 69, p. 69–90, 2003.

D’HOOGE, D. R.; REYNIERS, M.-F.; MARIN, G. B. Methodology for Kinetic Modeling of Atom Transfer Radical Polymerization. **Macromolecular Reaction Engineering**, v. 3, p. 185–209, 2009.

DE MACHADO, P. F. M. P. B.; LONA, L. M. F. Polystyrene Produced by a Multifunctional Initiator. In: [s.l.: s.n.]p. 1077–1081.

DOTSON, N. A. **Polymerization process modeling**. [s.l.] Wiley-VCH, 1996.

HORIE, K.; MITA, I.; KAMBE, H. Calorimetric investigation of polymerization reactions. I. Diffusion-controlled polymerization of methyl methacrylate and styrene. **Journal of Polymer Science Part A-1: Polymer Chemistry**, v. 6, n. 9, p. 2663–2676, 1 set. 1968.

HUI, A. W.; HAMIELEC, A. E. Thermal Polymerization of Styrene at High Conversions and Temperatures. An Experimental Study. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 16, p. 749–769, 1972.

KIPARISSIDES, C. Polymerization reactor modeling: A review of recent developments and future directions. **Chemical Engineering Science**, v. 51, n. 10, p. 1637–1659, 1 maio 1996.

LOBRY, E. **Batch to Continuous Vinyl Chloride Suspension Polymerization Process: A Feasibility Study**. 2012. Université de Toulouse, 2012.

LOBRY, E.; LASUYE, T.; GOURDON, C.; XUEREB, C. Liquid-Liquid Dispersion in a Continuous Oscillatory Baffled Reactor - Application to Suspension Polymerization. **Chemical Engineering Journal**, v. 259, p. 505–518, 2015.

MACHADO, F.; LIMA, E. L.; PINTO, J. C. Uma Revisão sobre os Processos de Polimerização em Suspensão. **Polímeros**, v. 17, n. 2, p. 166–179, 2007.

MACHADO, R. A. F.; PINTO, J. C.; ARAÚJO, P. H. H.; BOLZAN, A. Mathematical modeling of polystyrene particle size distribution produced by suspension polymerization. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 17, n. 4, p. 395–405, dez. 2000.

MAHABADI, H. K.; O'DRISCOLL, K. F. Concentration Dependence of the Termination Rate Constant During the Initial Stages of Free Radical Polymerization. **Macromolecules**, v. 10, n. February, p. 55–58, 1977.

MARTEN, F. L.; HAMIELEC, A. E. High Conversion Diffusion-Controlled Polymerization. **American Chemical Society, Symposium Series**, v. 104, p. 43–70, 1979.

MARTEN, F. L.; HAMIELEC, A. E. High-Conversion Diffusion-Controlled Polymerization of Styrene. I. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 27, n. 1, p. 489–505, 1982.

MASTAN, E.; ZHU, S. Method of Moments: A Versatile Tool for Deterministic Modeling of Polymerization Kinetics. **European Polymer Journal**, v. 68, p. 139–160, 2015.

MISHRA, M. K.; YAGCI, Y.; MISHRA, M. K.; CRC PRESS. **Handbook of vinyl polymers: radical polymerization, process, and technology**. [s.l.] Taylor & Francis, 2008.

ODIAN, G. **Principles of Polymerization**. 4. ed. [s.l: s.n.]

PALLAY, J.; KELEMEN, P.; BERGHMANS, H.; VAN DOMMELEN, D. Expansion of polystyrene using water as the blowing agent. **Macromolecular Materials and Engineering**, v. 275, n. 1, p. 18–25, 1 fev. 2000.

PLATZER, N. Principles of polymerization engineering, J. A. Biesenberger and D. H. Sebastian, Wiley, New York, 1983, 744 pp. Price: \$54.50. **Journal of Polymer Science: Polymer Letters Edition**, v. 22, n. 1, p. 49–49, 1 jan. 1984.

PRYOR, W. A.; COCO, J. H. Computer Simulation of the Polymerization of Styrene. The Mechanism of Thermal Initiation and the Importance of Primary Radical Termination. **Macromolecules**, v. 3, n. 5, p. 500–508, set. 1970.

PRYOR, W. A.; FISKE, T. R. Studies of Primary Radical Termination in Vinyl Polymerization. The Polymerization of Styrene Initiated by Tritium-Labeled Azobisisobutyronitrile. Measurement of the Transfer Constant of Azobisisobutyronitrile. **Macromolecules**, v. 2, n. 1, p. 62–70, jan. 1969.

SCHEIRS, J.; PRIDDY, D. B. (ed.). **Modern Styrenic Polymers: Polystyrenes and Styrenic Copolymers**. Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd, 2003.

SCORAH, M. J.; DHIB, R.; PENLIDIS, A. Modelling of free radical polymerization of styrene and methyl methacrylate by a tetrafunctional initiator. **Chemical Engineering Science**, v. 61, n. 15, p. 4827–4859, 2006.

SNIJDERS, E. A. Water expandable polystyrene (WEPS) : computational and experimental analysis of bubble growth. 2003.

SOH, S. K.; SUNDBERG, D. C. Diffusion-controlled vinyl polymerization. I. The gel effect. **Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition**, v. 20, n. 5, p. 1299–1313, 1982a.

SOH, S. K.; SUNDBERG, D. C. Diffusion-controlled vinyl polymerization. II. Limitations on the Gel Effect. **Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition**, v. 20, p. 1315–1329, 1982b.

SRIVASTAVA, A.; GHOSH, S. Evaluating the Glass Transition Temperature of Polystyrene by an Experimentally Validated Molecular Dynamics Model. **International Journal for Multiscale Computational Engineering**, v. 8, n. 5, p. 535–547, 2010.

VIEIRA, R. P.; LONA, L. M. F.; VIEIRA, R. P.; LONA, L. M. F. Simulation of temperature effect on the structure control of polystyrene obtained by atom-transfer radical polymerization. **Polímeros**, v. 26, n. 4, p. 313–319, 8 dez. 2016.

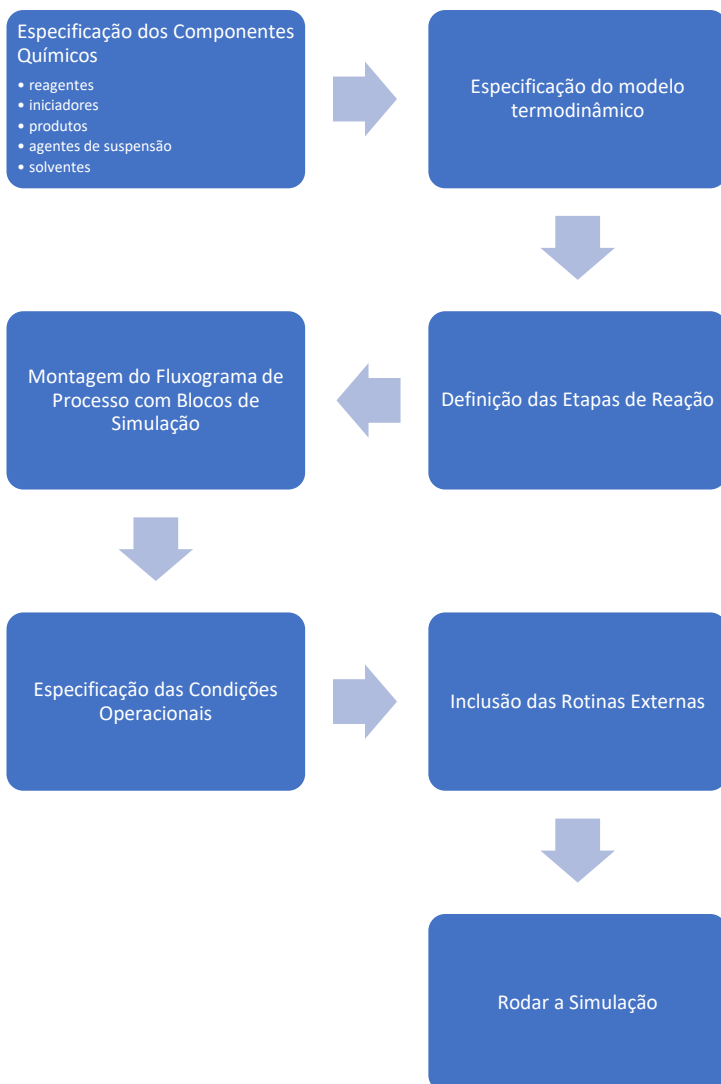
VILLALOBOS, M. A.; HAMIELEC, A. E.; WOOD, P. E. Kinetic model for short-cycle bulk styrene polymerization through bifunctional initiators. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 42, n. 3, p. 629–641, 5 fev. 1991.

VILLALOBOS, M. A.; HAMIELEC, A. E.; WOOD, P. E. Bulk and suspension polymerization of styrene in the presence of n-pentane. An evaluation of monofunctional and bifunctional initiation. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 50, n. 2, p. 327–343, 10 out. 1993.

WILLIAMS, M. L.; LANDEL, R. F.; FERRY, J. D. The Temperature Dependence of Relaxation Mechanisms in Amorphous Polymers and Other Glass-forming Liquids. **Journal of American chemical society**, v. 77, n. 14, p. 3701–3707, 1955.

YUAN, H. G.; KALFAS, G.; RAY, W. H. Suspension Polymerization. **Journal of Macromolecular Science**, v. 31, n. 2–3, p. 215–299, 1981.

APÊNDICE A – SIMULAÇÃO NO ASPEN POLYMERS®



ANEXO A – CÓDIGO FONTE

```

SUBROUTINE USRGEL ( ICORR, MAXGP, GPAR, WTRFRP, GF,
+       SOUT ,NSUBS ,IDXSUB,ITYPE ,
+       NINTK ,INTK ,NREALK,REALK ,
+       NPO ,NBOPST,IDS ,NCK ,
+       NITG ,ITG ,NREA ,REA )
C  DECLARE VARIABLES USED IN DIMENSIONING
C
  INTEGER MAXGP, NSUBS, NINTK, NREALK,NPO,
+   NITG, NREA
C
#include "dms_ncomp.cmn"
#include "dms_rglob.cmn"
#include "dms_global.cmn"
#include "ppexec_user.cmn"
#include "dms_ipoff1.cmn"
#include "dms_errout.cmn"
#include "dms_plex.cmn"
  EQUIVALENCE (IB(1), B(1))
  REAL*8 B(1)
C
  INTEGER IDXSUB(NSUBS),ITYPE(NSUBS),
+   INTK(NINTK), IDS(2,1),  NBOPST(3,NPO),
+   ITG(NITG),  ICORR, NCK
  REAL*8 SOUT(1),  REALK(NREALK),REA(NREA),
+   GPAR(MAXGP), WTRFRP, GF,  TK
C
C  DECLARE SYSTEM FUNCTIONS
C
  INTEGER SHS_LCATT
C  DECLARE LOCAL VARIABLES
C
  INTEGER IPROG(2),  KFRRCS,KCIDBS,KPREBS,
+   KACEBS,KACVBS,KFRRBS,KCI1TD,KCI2TD,
+   KPRETD,KACETD,KACVTD,KFRRTD,KCI1TC,
+   KCI2TC,KPRETC,KACETC,KACVTC,KFRRTC,
+   KCI1IH,KCI2IH,KPREIH,KACEIH,KACVIH
  INTEGER KFRRIH,KCI1SB,KCI2SB,KPRESB,KACESB,
+   KACVSB,KFRRSB,KCIISE,KCOEFA,KCOEFB,
+   KCOEFC,KGETYP,KCORRN,KMAXPA,KGEPAR,

```



```

C-----
C  DIMENSION STATEMENTS
C
C  DATA STATEMENTS
C
  DATA IPROG /'USRG', 'EL ' /
  PARAMETER
+ ( IDPN = 1, IDPW = 2, IDPZ = 3, IPDI = 4,
+  IMWN = 5, IMWW = 6, IMWZ = 7, IMWSEG = 8,
+  IZMOM = 9, IFMOM = 10, ISMOM = 11, ITMOM = 12,
+  ISFLOW = 13, ISFRAC = 14, IEFAC = 15, ISEQL = 16,
+  ILCB = 17, IFLCB = 18, ISCB = 19, IFSCB = 20,
+  ILDPN = 21, ILDPW = 22, ILPDI = 23, ILMWN = 24,
+  ILMWW = 25, ILMWSE = 26, ILZMOM = 27, ILMFOM = 28,
+  ILSMOM = 29, ILSFLO = 30, ILSFRA = 31, ILEFLO = 32,
+  ILEFRA = 33, ILSEQL = 34, ILPFRA = 35 )
C  DATA ICATYP CONTAINS ALL ATTRIBUTES TO BE
REFERENCED HERE...
C
  DATA ((ICATYP(I,J), I=1,2), J=1,35)
+ / 'DPN',' ', 'DPW',' ', 'DPZ',' ', 'PDI',' ',
+ 'MWN',' ', 'MWW',' ', 'MWZ',' ', 'MWSE','G ',
+ 'ZMOM',' ', 'FMOM',' ', 'SMOM',' ', 'TMOM',' ',
+ 'SFLO','W ', 'SFRA','C ', 'EFRA','C ', 'SEQL',' ',
+ 'LCB',' ', 'FLCB',' ', 'SCB',' ', 'FSCB',' ',
+ 'LDPN',' ', 'LDPW',' ', 'LPDI',' ', 'LMWN',' ',
+ 'LMWW',' ', 'LMWS','EG ', 'LZMO','M ', 'LFMO','M ',
+ 'LSMO','M ', 'LSFL','OW ', 'LSFR','AC ', 'LEFL','OW ',
+ 'LEFR','AC ', 'LSEQ','L ', 'LPFR','AC ' /

C
C  FORMAT STATEMENTS
C=====
C  EXECUTABLE CODE
C
C.....FIND OUT GLOBAL PHYSICAL PROPERTY DATA
C  XMW(I) = LMW + I
C  LMW = IPOFF1(306)
      Loc_MW(i) = MWoffset + i
      MWoffset = DMS_IFCMNC('MW  ')

```

```

C
  TK = SOUT(NCK+2)

C  INITIALIZE GF
C
  GF = 1.D0

C-----
C  Get monomer, polymer and n-pentane component indices
  INC5 = DMS_KCCIDC('NPENTANE')
    IMON = DMS_KCCIDC('STY  ')
    IPOL = DMS_KCCIDC('PS   ')
  IF(ICORR.EQ.3)THEN
C
C      EFFECT OF N-PENTANE ON CHAIN TRANSFER TO
MONOMER
C
    WTFRAC      =      SOUT(INC5)      *B(Loc_MW(INC5))/(
SOUT(NCOMP_NCC+1)
    +          * SOUT(NCOMP_NCC+9))
    IF(WTFRAC.GT.0.0001)THEN
      DPOL = (1249.25575 - 0.605*TK)/B(Loc_MW(IPOL))
!9.53712792 kmol/m3
      DMON = (1174.7517 - 0.918*TK)/B(Loc_MW(IMON))
!7.9773185 kmol/m3
      DNC5 = (953.56225 - 1.115*TK)/B(Loc_MW(INC5))
!7.58583569 kmol/m3
      VMON = SOUT(IMON)/DMON
      VPOL = SOUT(IPOL)/DPOL
      VNC5 = SOUT(INC5)/DNC5
      VTOT = VMON + VPOL + VNC5
      VFNC5 = (0.025+0.00079*(TK-123))*VNC5/VTOT
      ZD = GPAR(1)
      GF = DEXP (-(ZD*VFNC5))
    ENDIF
  ELSEIF(ICORR.EQ.4)THEN
C
C      DIFFUSION LIMITED TERMINATION (GEL EFFECT)
C

```

```

      WTFRAC      =      SOUT(IPOL)      *B(Loc_MW(IPOL))/(
SOUT(NCOMP_NCC+1)
      +
      * SOUT(NCOMP_NCC+9))
      IF(WTFRAC.GT.0.01)THEN
      DPOL      =      (1249.25575      -      0.605*TK)/B(Loc_MW(IPOL))
!9.53712792 kmol/m3
      DMON      =      (1174.7517      -      0.918*TK)/B(Loc_MW(IMON))
!7.9773185 kmol/m3
      DNC5      =      (953.56225      -      1.115*TK)/B(Loc_MW(INC5))
!7.58583569 kmol/m3
      VMON = SOUT(IMON)/DMON
      VPOL = SOUT(IPOL)/DPOL
      VNC5 = SOUT(INC5)/DNC5
      VTOT = VMON + VPOL + VNC5
      VFMON = (0.025+0.001*(TK-185))*VMON/VTOT
      VFPOL = (0.025+0.00048*(TK-370))*VPOL/VTOT
      VFNC5 = (0.025+0.00079*(TK-123))*VNC5/VTOT
      VFTOT = VFMON + VFPOL + VFNC5
      ZKCRIT = 9.44*DEXP(1929/TK)
      LMWW      =      SHS_LCATT( 1, IPOL, ICATYP( 1, IMWW      ) )
      ZM = GPAR(1)
      ZA = GPAR(2)
      ZN = GPAR(3)
      ZK = (SOUT(LMWW+1))*ZM*DEXP(ZA/VFTOT)
      IF (ZK.GE.ZKCRIT) THEN
      IF (ICRIT.NE.123) THEN
      ICRIT = 123
      MWCRIT = SOUT(LMWW+1)
      VFCRIT = VFTOT
      ENDIF
      GF = (MWCRIT/(SOUT(LMWW+1)))*ZN
      +
      *DEXP(-ZA*(1/VFTOT-1/VFCRIT))
      ENDIF
      ENDIF
      ELSEIF(ICORR.EQ.5)THEN
C
C      DIFFUSION LIMITED PROPAGATION(GLASS EFFECT)
C
      WTFRAC      =      SOUT(IPOL)      *B(Loc_MW(IPOL))/(
SOUT(NCOMP_NCC+1)

```

```

+
      * SOUT(NCOMP_NCC+9))
      IF(WTFRAC.GT.0.01)THEN
          DPOL = (1249.25575 - 0.605*TK)/B(Loc_MW(IPOL))
!9.53712792 kmol/m3
          DMON = (1174.7517 - 0.918*TK)/B(Loc_MW(IMON))
!7.9773185 kmol/m3
          DNC5 = (953.56225 - 1.115*TK)/B(Loc_MW(INC5))
!7.58583569 kmol/m3
          VMON = SOUT(IMON)/DMON
          VPOL = SOUT(IPOL)/DPOL
          VNC5 = SOUT(INC5)/DNC5
          VTOT = VMON + VPOL + VNC5
          VFMON = (0.025+0.001*(TK-185))*VMON/VTOT
          VFPOL = (0.025+0.00048*(TK-370))*VPOL/VTOT
          VFNC5 = (0.025+0.00079*(TK-123))*VNC5/VTOT
          VFTOT = VFMON + VFPOL + VFNC5
          ZB = GPAR(1)
          VFCRIT2 = GPAR(2)
          IF(VFTOT.LE.VFCRIT2) THEN
              GF = DEXP(-ZB*(1/VFTOT-1/VFCRIT2))
          ENDIF
C      WRITE (USER_NHSTRY, *) 'GF=',GF
      ENDIF
      ENDIF

C ***** END OF USER SPECIFIED CORRELATION *****
C
C EXIT ROUTINE
C
C ***** END OF USER SPECIFIED CORRELATION *****
C-----
C
C EXIT ROUTINE
C
C 999 CONTINUE
      RETURN
#undef P_NPOFF1
      END

```