



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA E ALIMENTOS
LABORATÓRIO DE CONTROLE DE PROCESSOS

Desenvolvimento de Reator Tubular para a Produção de Polímeros em Suspensão

André Lourenço Nogueira

- **Orientador: Prof. Dr. Marinho Bastos Quadri**
- **Co-Orientador: Ricardo Antonio Francisco Machado**

Tese de Doutorado apresentada ao Departamento de Engenharia Química e Alimentos da UFSC como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de Doutor em Engenharia Química.

Florianópolis – Santa Catarina

Dezembro de 2007

Tese de Doutorado a ser defendida pelo aluno André Lourenço Nogueira para ser aprovada em 14/12/2007 pela banca examinadora constituída pelos seguintes Doutores:

Prof. Dr. Marinho Bastos Quadri (Universidade Federal de Santa Catarina)

Prof. Dr. Ricardo Antonio Francisco Machado (Universidade Federal de Santa Catarina)

Prof. Dr. Ariovaldo Bolzan (Universidade Federal de Santa Catarina)

Prof. Dr. Agenor Furigo Jr. (Universidade Federal de Santa Catarina)

Prof. Dr. Marcos Marcelino Mazzucco (Universidade do Sul de Santa Catarina)

Prof. Dr. Marcos Marques da Silva Paula (Univerisdade do Extremo Sul Catarinense)

Esta versão corresponde à redação final da Tese de Doutorado em Engenharia Química defendida pelo aluno André Lourenço Nogueira no dia 14 de Dezembro de 2007.

Prof. Dr. Marinho Bastos Quadri

DEDICATÓRIA

Este trabalho é dedicado especialmente aos meus pais, pessoas que me criaram e conceberam a possibilidade de estudar e me formar como Engenheiro Químico, sempre me apoiando, motivando e dando carinho. Dedico também a toda minha família, que sempre me deu força e carinho.

AGRADECIMENTOS

Meus sinceros e profundos agradecimentos aos meus queridos pais, Orlando e Margarida, ao meu orientador, Professor Doutor Marinho Bastos Quadri, da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), e ao meu amigo e co-orientador, Professor Doutor Ricardo Antonio Francisco Machado, também da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), pelas fundamentais colaborações que, de uma forma ou de outra, contribuíram para o desenvolvimento desta Tese de Doutorado e obtenção do título de Doutor. Agradeço também aos meus queridos avós, tios e primos pelo eterno incentivo, e a colaboração dos meus amigos Marco Antonio Vieira Sales, Marcelo Esposito e Carlos Alberto Claumann, doutorandos e integrantes do Laboratório de Controle de Processos (LCP) da UFSC, pelo grande auxílio nas partes de automação, controle, instrumentação e simulação numérica desenvolvidas neste estudo. Agradeço ainda aos meus bolsistas de iniciação científica, em especial meu grande amigo Diego Mendes, e aos amigos do Laboratório de Controle de Processos (LCP), pelos auxílios prestados, de uma forma ou de outra, no desenvolvimento deste trabalho. Finalmente, agradeço à FEESC, ao CNPQ e ao PRH-ANP / MCT nº 34 (Programa de Formação de Recursos Humanos da Agência Nacional do Petróleo na Área de Automação, Controle e Instrumentação aplicada nas Indústria do Setor de Petróleo e Gás) pelo suporte financeiro fornecido em diferentes períodos ao longo do desenvolvimento desta tese de doutorado.

RESUMO

Desenvolvimento de Reator Tubular para a Produção de Polímeros em Suspensão

Atualmente, a produção comercial de resinas vinílicas por meio de reações de polimerização em suspensão é realizada em processos descontínuos. Apesar das facilidades operacionais e da flexibilidade de produção que estes processos apresentam, eles possuem capacidade produtiva limitada quando comparados aos processos contínuos. Outras desvantagens inerentes aos processos descontínuos incluem a variabilidade na qualidade da resina produzida em cada batelada e o elevado tempo ocioso da planta produtiva.

De uma forma geral, os processos contínuos são capazes de aumentar a capacidade produtiva de uma planta industrial, melhorar a qualidade do produto final e reduzir as perdas de processo no caso de problemas operacionais. Apesar disso, não existe relatos sobre a utilização de processos contínuos na produção industrial de resinas em suspensão. Ademais, os estudos científicos sobre o tema são escassos. Desta forma, para superar esta falta de informação, contribuir com a engenharia das reações de polimerização e suprir as necessidades atuais das indústrias do setor, o presente estudo busca investigar formas para desenvolver um reator que seja capaz de produzir continuamente resinas vinílicas em suspensão. Para atingir este objetivo, uma unidade experimental foi construída e uma análise paramétrica com o reator operando em batelada foi realizada. O reator proposto é composto por um tubo agitado instalado na posição vertical, cujo princípio de operação baseia-se na sedimentação das partículas poliméricas. Estudos de simulação também foram desenvolvidos para avaliar o comportamento fluidodinâmico da fase contínua (água) no reator proposto e, com isso, contribuir com as explicações das razões que levaram à obtenção de partículas poliméricas com determinadas propriedades morfológicas.

Os resultados experimentais obtidos mostraram que o reator tubular proposto, na forma de uma torre de polimerização, mesmo que operando em regime batelada, foi capaz de fornecer partículas poliméricas em suspensão com boas características granulométricas (estreita distribuição dos tamanhos das partículas). Além disso, permitiu a constatação da ocorrência de um processo de sedimentação natural das partículas, característica esta que deverá futuramente viabilizar a operação do equipamento proposto em regime contínuo.

Palavras-Chave: processo contínuo, polimerização em suspensão, monômeros vinílicos, reator tubular.

ABSTRACT

Development of a Tubular Reactor to Produce Suspension Polymers

Nowadays, the commercial production of vinyl resins through suspension polymerization reactions are carried out in discontinuous processes. Although the operational facilities and production flexibility, batch processes have limited capacity of production when compared to continuous one. Besides, the variability of the resin quality produced in each batch and the high idler time of the production can be considered other disadvantages of batch processes.

Generally, continuous processes are capable to rise the production capacity of an industrial plant, improve final product quality and minimize process wastes in case of operating problems. Despite of that, there is no information regarding the use of continuous processes in the commercial production of suspension resins. Besides, the scientific studies about this subject are not common. In this way, to overcome the lack of information regarding continuous suspension polymerization processes, contribute to the development of the polymerization reaction engineering area and supply the actual industries requirements, the present work investigates ways to develop a chemical reactor capable to continuously produce suspension vinyl resins. To achieve this aim, an experimental reactor was constructed and a parametric analysis was accomplished operating the reactor in a batch way. The proposed reactor is composed by a vertical tube installed in the vertical position. Its principle of operation is based on the sedimentation of the suspension particles. Simulation studies were also developed to evaluate the fluid dynamic behavior of the continuous phase (water) inside the proposed reactor. The obtained results were used to contribute with the explanations for the obtaining of polymeric particles with certain morphological properties.

The obtained experimental results showed that the proposed tubular reactor, as a polymerization tower, even operating discontinuously, provided polymer particles with good granulometric characteristics (narrow particle size distribution). Besides, it permitted the observation of a natural sedimentation process of the particles, which is an essential characteristic to make feasible the continuous operation of the proposed reactor in further studies.

Keywords: continuous process, suspension polymerization, vinyl monomers, tubular reactor.

ÍNDICE

1 – Introdução.....	01
2 – Revisão Bibliográfica.....	06
2.1) Introdução às Técnicas de Polimerização.....	06
2.2) Polimerização em Massa.....	07
2.3) Polimerização em Suspensão.....	08
2.3.1) Mecanismos de Formação das Gotas e Partículas em Polimerizações em Suspensão.....	14
2.3.1.1) Introdução à Turbulência e seus Conceitos.....	15
2.3.1.2) O Quebramento e a Coalescência das Gotas.....	19
2.3.1.3) Os Mecanismos de Estabilização das Gotas em Polimerizações em Suspensão.....	30
2.4) Processos Contínuos de Polimerização.....	33
2.4.1) O Estado da Arte.....	35
2.5) Conclusões.....	55
3 – Procedimentos e Unidades Experimentais.....	56
3.1) Os Reagentes Químicos e os Aditivos Utilizados nas Reações.....	56
3.2) As Técnicas de Caracterização.....	58
3.3) Os Reatores Químicos e seus Acessórios.....	61
3.3.1) Reator Tipo Tanque Agitado.....	62
3.3.2) Sistema Reacional Proposto: Reator Tubular Vertical Agitado (Torre de Polimerização).....	63
3.3.2.1) O Sistema de Agitação.....	69
3.4) Conclusões.....	71
4 – Modelagem Matemática e Simulação Numérica.....	72
4.1) Modelo Matemático Fluidodinâmico e de Transferência de Calor.....	72
4.1.1) Introdução.....	72
4.1.2) O Sistema Reacional.....	74

4.1.3) Modelo Matemático Utilizado no <i>CFX</i>	75
4.1.3.1) Equações de Conservação.....	75
4.1.3.2) Condições de Contorno do Modelo Matemático.....	84
4.1.4) As Propriedades Físicas Consideradas.....	90
4.1.5) Validação do Modelo Matemático Fluidodinâmico e de Transferência de Calor.....	98
4.2) Conclusões.....	103
5 – Análise e Discussão dos Resultados.....	104
5.1) Reator Tipo Tanque Agitado Operando Em Regime Batelada.....	104
5.2) Reator Tubular Vertical Agitado (Torre de Polimerização).....	120
5.2.1) Análise Numérica da Fluidodinâmica e Transferência de Calor no Reator Tubular.....	120
5.2.1.1) Simulação para a Situação da Haste Curta com Um Impelidor.....	121
5.2.1.2) Simulação para a Situação da Haste Média com Dois Impelidores..	126
5.2.2) Análise e Discussão dos Resultados Experimentais.....	133
5.2.2.1) Variação da Fração Volumétrica de Monômero.....	133
5.2.2.2) Variação de Parâmetros Operacionais para Aumento do Diâmetro Médio das Partículas.....	140
5.2.2.3) Variação da Configuração do Reator e do Sistema de Agitação.....	148
5.3) Conclusões.....	173
6 – Conclusões e Sugestões para Trabalhos Futuros.....	174
6.1) Conclusões do Estudo Desenvolvido na Presente Tese de Doutorado.....	174
6.2) Sugestões para Trabalhos de Continuidade dos Estudos Desenvolvidos na Presente Tese de Doutorado.....	179
7 – Referências Bibliográficas.....	181
Apêndice A.....	194
Apêndice B.....	200
Apêndice C.....	207

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 – Esquema genérico da evolução do tamanho médio das partículas em uma polimerização em suspensão.....	21
Figura 2.2 – Ilustração dos mecanismos de estabilização das suspensões.....	32
Figura 2.3 – Classificação dos processos contínuos de polimerização em suspensão registrados em patentes.....	35
Figura 2.4 – Fluxograma do processo contínuo de polimerização em suspensão proposto por <i>Reichert et al.</i> (1983).....	45
Figura 2.5 – Variação esquemática dos padrões de mistura no tubo em função do número de Reynolds radial.....	45
Figura 2.6 – Reator proposto por <i>Shanta, P. L.</i> (1954) para a produção contínua de polímeros em suspensão.....	47
Figura 2.7 – Diferentes configurações do sistema reacional patenteado pela <i>Farbwerke Hoechst Aktiengesellschaft</i> (1955) para a produção contínua de polímeros em suspensão: a) sistema completo com três vasos, um de polimerização e dois de decantação; b) outra configuração do vaso de polimerização.....	48
Figura 2.8 – Sistema reacional proposto por <i>Stark, A. H.</i> (1961), através da <i>The Dow Chemical Company</i> , para produzir continuamente polímeros em suspensão a partir de monômeros etilênicos insaturados.....	49
Figura 2.9 – Reator em forma de torre desenvolvido pela <i>Union Carbide Corporation</i> (1961) para produzir continuamente polímeros em suspensão.....	50
Figura 2.10 – Reator desenvolvido por <i>Wolf, A.</i> e <i>Goetze, U.</i> (1976), pela <i>Wacker-Chemie GmbH</i> , para produzir continuamente reações de polimerização em suspensão: Fig. 1 – vista lateral; Fig. 2 – vista superior.....	52

Figura 2.11 – Sistema reacional proposto por <i>Klippert et al.</i> (1984), através da <i>Hoescht Aktiengesellschaft</i> , para conduzir continuamente a reação de polimerização em suspensão do cloreto de vinila.....	53
Figura 3.1 – Fórmula química dos reagentes e do aditivo empregados nas reações de polimerização em suspensão.....	58
Figura 3.2 – Esquema simplificado do reator tipo tanque agitado utilizado na primeira etapa do presente estudo.....	63
Figura 3.3 – Esquema do reator tubular vertical agitado (torre de polimerização) proposto: apresentação do sistema reacional e do sistema preliminar de controle da temperatura.....	68
Figura 3.4 – Fotografia com os detalhes do impelidor: a) pás inclinadas em 45°; b) pás inclinadas em 90°.....	69
Figura 3.5 – Fotografia das hastes pequena (a), média (b) e longa (c), com um, dois e três conjuntos de impelidores, respectivamente.....	70
Figura 3.6 – Fotografia do funil de alumínio utilizado para segregar o reator em zona de reação e sedimentação: a) vista lateral; b) vista superior.....	71
Figura 4.1 – Esquema das configurações do sistema de agitação e das regiões (fronteiras) do reator consideradas nas simulações.....	75
Figura 4.2 – Domínios de simulação: a) reator; b) impelidor na haste média; c) impelidor na haste curta.....	85
Figura 4.3 – Destaque da região do topo do reator tubular vertical agitado.....	85
Figura 4.4 – Destaque das regiões não isoladas do reator tubular vertical agitado.....	86
Figura 4.5 – Destaque das regiões isoladas do reator tubular vertical agitado.....	87
Figura 4.6 – Destaque da região da resistência do reator tubular vertical agitado.....	87
Figura 4.7 – Destaque da região do funil do reator tubular vertical agitado.....	88
Figura 4.8 – Destaque da região da base do reator tubular vertical agitado.....	88

Figura 4.9 – Destaque da região da haste (curta e média) do reator tubular vertical agitado...	89
Figura 4.10 – Destaque da região do impelidor nas hastes curta e média do reator tubular vertical.....	89
Figura 4.11 – Detalhes da malha empregada na simulação: os elementos tetraédricos e as cinco camadas de elementos prismáticos nas regiões de parede: a) ampliação na região do impelidor; b) região do topo, haste, impelidor e módulos superiores do reator; c) região final dos módulos do reator e funil (base).....	90
Figura 4.12 – Esquema da transferência real de calor global através da parede cilíndrica do reator.....	92
Figura 4.13 – Esquema da transferência de calor pelo topo do reator tubular vertical agitado (vista lateral).....	96
Figura 4.14 – Esquema da transferência de calor através das fronteiras não-isoladas do reator tubular vertical agitado (vista superior).....	96
Figura 4.15 – Esquema da transferência de calor através das fronteiras isoladas do reator tubular vertical agitado (vista superior).....	97
Figura 4.16 – Esquema da transferência de calor através das fronteiras do funil do reator tubular vertical agitado (vista superior).....	98
Figura 4.17 – Variações de U_n em função da temperatura interna do reator considerando a haste curta.....	99
Figura 4.18 – Variações de U_n em função da temperatura interna do reator considerando a haste média.....	100
Figura 4.19 – Validação do balanço de energia para a situação com a haste curta: a) 1º módulo (superior); b) 2º módulo; c) 3º módulo; d) 4º módulo (inferior).....	102
Figura 4.20 – Validação do balanço de energia para a situação com a haste média: a) 1º módulo (superior); b) 2º módulo; c) 3º módulo; d) 4º módulo (inferior).....	103

Figura 5.1 – Distribuição dos tamanhos das partículas em função da frequência de agitação (pás inclinadas em 90°).....	105
Figura 5.2 – Influência da frequência de agitação no diâmetro médio de <i>Sauter</i> (d_{32}) das partículas.....	107
Figura 5.3 – Influência da frequência de agitação na dispersão dos tamanhos das partículas.....	107
Figura 5.4 – Distribuição do tamanho das partículas variando a frequência de agitação: pás inclinadas em 45°.....	109
Figura 5.5 – Distribuição dos tamanhos das partículas em função da inclinação das pás: $N = 250$ RPM.....	109
Figura 5.6 – Distribuição dos tamanhos das partículas em função da inclinação das pás: $N = 350$ RPM.....	110
Figura 5.7 – Distribuição dos tamanhos das partículas em função da inclinação das pás: $N = 450$ RPM.....	110
Figura 5.8 – Influência da frequência de agitação no diâmetro médio de <i>Sauter</i> (d_{32}) das partículas para diferentes ângulos de inclinação das pás do impelidor.....	111
Figura 5.9 – Influência da frequência de agitação na dispersão dos tamanhos das partículas para diferentes ângulos de inclinação das pás do impelidor.....	111
Figura 5.10 – Influência da fração mássica de iniciador na distribuição dos tamanhos das partículas.....	114
Figura 5.11 – Microscopia óptica de uma reação conduzida com elevada concentração de iniciador (4,914% em massa): a) aumento de 18 x; b) aumento de 40 x.....	115
Figura 5.12 – Influência do <i>holdup</i> na distribuição dos tamanhos das partículas: $N = 250$ RPM.....	117
Figura 5.13 – Influência do <i>holdup</i> na distribuição dos tamanhos das partículas: $N = 350$ RPM.....	117

Figura 5.14 – Influência do <i>holdup</i> na distribuição dos tamanhos das partículas: $N = 450$ RPM.....	118
Figura 5.15 – Influência da frequência de agitação e do <i>holdup</i> no diâmetro médio de <i>Sauter</i> (d_{32}) das partículas.....	118
Figura 5.16 – Influência da frequência de agitação e do <i>holdup</i> na dispersão das partículas..	
Figura 5.17 – Resultados de simulação para a situação com a <i>haste curta</i> : a) campo de intensidades da velocidade de escoamento no plano yz ; b) campo de intensidades da velocidade de escoamento no plano xy ; c) campo de intensidades da temperatura no plano yz	122
Figura 5.18 – Detalhes dos resultados de simulação das intensidades do campo de velocidade ao longo do reator tubular vertical agitado (coordenada z), no plano transversal xy , considerando a situação com a <i>haste curta</i> : a) região do topo e módulo superior (primeiro módulo); b) segundo módulo; c) terceiro módulo; d) módulo inferior (quarto módulo); e) região da resistência e do funil.....	123
Figura 5.19 – Projeção tangencial do vetor velocidade em torno do eixo do agitador (eixo z).....	123
Figura 5.20 – Projeção tangencial do vetor velocidade no plano yz na região do impelidor da <i>haste curta</i>	124
Figura 5.21 – Projeção tangencial do vetor velocidade no plano yz ao longo do reator tubular vertical agitado (coordenada z), considerando a situação com a <i>haste curta</i> : a) região do topo e módulo superior (primeiro módulo); b) segundo módulo; c) terceiro módulo; d) módulo inferior (quarto módulo); e) região da resistência e do funil.....	125
Figura 5.22 – Resultados de simulação para a situação com a <i>haste média</i> : a) campo de intensidades da velocidade de escoamento no plano yz ; b) campo de intensidades da velocidade de escoamento no plano xy ; c) campo de intensidades da temperatura no plano yz	127

Figura 5.23 – Detalhes dos resultados de simulação das intensidades do campo de velocidade ao longo do reator tubular vertical agitado (coordenada z), no plano transversal xy , considerando a situação com a <i>haste média</i> : a) região do topo e módulo superior (primeiro módulo); b) segundo módulo; c) terceiro módulo; d) módulo inferior (quarto módulo); e) região da resistência e do funil.....	128
Figura 5.24 – Projeção tangencial do vetor velocidade no plano yz na região dos impelidores da <i>haste média</i> : a) impelidor superior; b) impelidor inferior.....	129
Figura 5.25 – Projeção tangencial do vetor velocidade no plano yz ao longo do reator tubular vertical agitado (coordenada z), considerando a situação com a <i>haste média</i> : a) região do topo e módulo superior (primeiro módulo); b) segundo módulo; c) terceiro módulo; d) módulo inferior (quarto módulo); e) região da resistência e do funil.....	131
Figura 5.26 – Projeção tangencial do vetor velocidade no plano yz entre os dois impelidores do reator tubular vertical agitado (coordenada z), considerando a situação com a <i>haste média</i>	132
Figura 5.27 – Distribuições dos tamanhos das partículas obtidas nas reações conduzidas na torre de polimerização operando em regime batelada: influência do <i>holdup</i> do sistema.....	134
Figura 5.28 – Efeito do <i>holdup</i> no diâmetro médio de <i>Sauter</i> das partículas obtidas nas reações conduzidas na torre de polimerização operando em regime batelada ($N=350$ RPM)..	135
Figura 5.29 – Efeito do <i>holdup</i> na dispersão dos tamanhos das partículas obtidas nas reações conduzidas na torre de polimerização operando em regime batelada ($N=350$ RPM)..	135
Figura 5.30 – Distribuições dos tamanhos das partículas obtidas na torre de polimerização operando em regime batelada, utilizando uma <i>haste média</i> com dois conjuntos de impelidores: influência do <i>holdup</i> do sistema.....	139
Figura 5.31 – Efeito da variação da $[PVP]$ na <i>DTP</i> considerando a <i>haste média</i> e $N=300$ RPM.....	142
Figura 5.32 – Efeito da variação da $[PVP]$ no diâmetro médio de <i>Sauter</i>	142
Figura 5.33 – Efeito da variação da $[PVP]$ na dispersão dos tamanhos das partículas.....	142

Figura 5.34 – Esquema simplificado do reator tubular vertical agitado e da configuração do sistema de agitação: a) posição inicial dos impelidores; b) nova posição dos impelidores, 7,0 cm acima da posição inicial.....	144
Figura 5.35 – Efeito da variação da $[PVP]$ na DTP considerando a haste média e $N=250$ RPM.....	144
Figura 5.36 – Efeito da variação da $[PVP]$ na DTP considerando a haste média e $N=200$ RPM.....	145
Figura 5.37 – Efeito da variação frequência de agitação na DTP considerando a $[PVP]=0,625$ g/L.....	147
Figura 5.38 – Esquema simplificado do reator tubular vertical agitado: instalação do funil de separação entre o primeiro e segundo módulo do reator.....	149
Figura 5.39 – DTP 's obtidas COM e SEM o funil considerando $[PVP]=0,625$ g/L e $N=300$ RPM.....	150
Figura 5.40 – DTP 's obtidas COM e SEM o funil considerando $[PVP]=1,25$ g/L e $N=300$ RPM.....	150
Figura 5.41 – Esquema dos padrões de escoamento verificados por <i>Platzer e Noll</i> (1988), <i>Kuncewicz</i> (1992) e <i>Brucato et al.</i> (2000) em tanques agitados com impelidores do tipo turbina radial.....	151
Figura 5.42 – Esquema simplificado do reator: a) instalação do funil de separação entre o segundo e terceiro módulo do reator; b) guia anti-vibração da haste longa.....	154
Figura 5.43 – DTP 's obtidas com a presença do funil entre o segundo e terceiro módulo do reator, variando-se o número de impelidores e considerando uma $[PVP]=0,0757$ g/L e $N=300$ RPM.....	155
Figura 5.44 – Esquema simplificado do reator: instalação do terceiro impelidor (pás a 45°) abaixo do funil de separação entre o segundo e terceiro módulo do reator.....	156

Figura 5.45 – Efeito da concentração de <i>PVP</i> na <i>DTP</i> obtida utilizando o funil entre o segundo e terceiro módulo do reator, haste longa com 03 impelidores (conforme esquema na Figura 5.44) e mantendo $N=300$ RPM.....	158
Figura 5.46 – Padrões de escoamento com um impelidor tipo turbina axial: a) obtido em um tanque agitado com baixa relação H/D (Aubin <i>et al.</i> , 2004); b) proposto para a região do funil com um impelidor com as pás inclinadas em 45° instalado abaixo do funil no reator tubular vertical agitado.....	159
Figura 5.47 – Comparação das <i>DTP</i> 's obtidas no reator tubular vertical agitado conforme as configurações apresentadas nas Figuras 5.38 (funil entre o 1º e 2º módulo) e 5.44 (funil entre o 2º e 3º módulo).....	161
Figura 5.48 – Efeito da presença do funil entre o segundo e terceiro módulo do reator, utilizando 03 impelidores (02 com as pás a 90° e 01 com as pás a 45°), $[PVP]=0,625$ g/L e $N=300$ RPM.....	164
Figura 5.49 – Efeito do número de impelidores considerando $[PVP]=0,625$ g/L e $N=300$ RPM (SEM funil).....	165
Figura 5.50 – Efeito da concentração de <i>PVP</i> na <i>DTP</i> obtida com a haste longa e 03 impelidores, SEM funil e considerando $N=300$ RPM.....	166
Figura 5.51 – Efeito da variação da inclinação das pás do impelidor inferior na <i>DTP</i> ($[PVP]=0,1513$ g/L, $N=300$ RPM e SEM funil).....	168
Figura 5.52 – Efeito do processo de amostragem pelo fundo do reator na <i>DTP</i> obtida sem o funil, considerando 03 impelidores, $N=300$ RPM e $[PVP]=0,1513$ g/L.....	169
Figura 5.53 – Comparação das <i>DTP</i> 's obtidas na tentativa de repetição da primeira reação com amostragem pelo fundo do reator, sem funil e com 03 impelidores, considerando $N=300$ RPM e $[PVP]=0,1513$ g/L.....	170
Figura 5.54 – Comparação das cinéticas de sedimentação das partículas de poliestireno obtidas no reator tubular vertical agitado operando sem funil, com 03 impelidores, $[PVP]=0,1513$ g/L e distintas configurações do sistema de agitação.....	172

LISTA DE TABELAS

Tabela 5.1 – Parâmetros operacionais utilizados em todas as reações conduzidas com o reator operando em batelada.....	104
Tabela 5.2 – Propriedades médias das partículas em função da fração mássica de iniciador..	114
Tabela 5.3 – Parâmetros operacionais utilizados nas reações iniciais conduzidas na torre de polimerização.....	134
Tabela 5.4 – Propriedades estatísticas calculadas a partir das <i>DTP's</i> apresentadas na Figura 5.30.....	140
Tabela 5.5 – Propriedades estatísticas calculadas a partir das <i>DTP's</i> apresentadas na Figura 5.35.....	145
Tabela 5.6 – Propriedades estatísticas calculadas a partir das <i>DTP's</i> apresentadas na Figura 5.36.....	146
Tabela 5.7 – Propriedades estatísticas calculadas a partir das <i>DTP's</i> apresentadas na Figura 5.37.....	147
Tabela 5.8 – Propriedades estatísticas calculadas a partir das <i>DTP's</i> apresentadas na Figura 5.39 e 5.40.....	150
Tabela 5.9 – Propriedades estatísticas calculadas a partir das <i>DTP's</i> apresentadas na Figura 5.43.....	155
Tabela 5.10 – Propriedades estatísticas calculadas a partir das <i>DTP's</i> apresentadas na Figura 5.45.....	158
Tabela 5.11 – Propriedades estatísticas calculadas a partir das <i>DTP's</i> apresentadas na Figura 5.48.....	164
Tabela 5.12 – Propriedades estatísticas calculadas a partir das <i>DTP's</i> apresentadas na Figura 5.49.....	165

Tabela 5.13 – Propriedades estatísticas calculadas a partir das <i>DTP's</i> apresentadas na Figura 5.50.....	166
Tabela 5.14 – Propriedades estatísticas calculadas a partir das <i>DTP's</i> apresentadas na Figura 5.51.....	168
Tabela 5.15 – Propriedades estatísticas calculadas a partir das <i>DTP's</i> apresentadas na Figura 5.52.....	170

NOMENCLATURA

<u>Símbolo</u>	<u>Descrição</u>	<u>Unidades</u>
Latino		
$a_{part.}$	Aceleração da partícula	m/s^2
$A_{part.}$	Área de seção transversal da partícula	m^2
A_e	Área externa	m^2
A_i	Área interna	m^2
Ca	Coefficiente de arraste	adimensional
C_D	Coefficiente do modelo de turbulência	$m.s/kg^{3/2}$
C_p	Capacidade calorífica	J/kg.K
c_μ	Constante utilizada no cálculo da viscosidade turbulenta	adimensional
$c_{\epsilon 1}$	Constante utilizada no modelo $k-\varpi$	adimensional
$c_{\epsilon 2}$	Constante utilizada no modelo $k-\varpi$	adimensional
d	Diâmetro da gota	μm
dy	Elemento infinitesimal do tubo na direção axial	m
d_{32}	Diâmetro médio de <i>Sauter</i>	μm
D	Diâmetro do reator tubular agitado	m
$D_{part.}$	Diâmetro da partícula	m
D_{reator}	Diâmetro do reator	m
d_{32}	Diâmetro médio de <i>Sauter</i>	μm
$d_{m\acute{a}x}$	Diâmetro máximo estável acima do qual ocorre o quebraamento	μm
$d_{m\acute{i}n}$	Diâmetro mínimo estável abaixo do qual ocorre a coalescência	μm
$E(k)$	Função do espectro de energia	m^3/s^2
$E_{alum\acute{i}nio}$	Espessura do alumínio	m
$E_{sup.}$	Energia superficial	m^2/s^2
E_{tampa}	Espessura da tampa do reator	m
E_{turb}	Energia turbulenta	m^2/s^2
$E_{vidro\ borosilic.}$	Espessura do vidro borosilicato	m
$E_{fibra\ cer\acute{a}mica}$	Espessura da fibra cerâmica	m
$E_{manta\ PE\ exp.}$	Espessura da manta de PE expandido	m
g	Aceleração gravitacional	m/s^2

Gr	Número adimensional de Grashof	adimensional
H	Altura do reator	m
h	Coefficiente convectivo de troca térmica	$J/m^2.s.K$
h_e	Coefficiente convectivo externo de troca térmica	$J/m^2.s.K$
h_i	Coefficiente convectivo interno de troca térmica	$J/m^2.s.K$
i	Corrente elétrica	mA
k	Energia cinética turbulenta	$kg.m^2/s^2$
k	Condutividade térmica	$J/m.s.K$
$k_{aço\ inox\ 316}$	Condutividade térmica do aço inox 316	$J/m.s.K$
k_{ar}	Condutividade térmica do ar	$J/m.s.K$
$k_{vidro\ borosilic.}$	Condutividade térmica do vidro borossilicato	$J/m.s.K$
$k_{fibra\ cerâmica}$	Condutividade térmica da fibra cerâmica	$J/m.s.K$
$k_{manta\ PE\ exp.}$	Condutividade térmica da manta de PE expandido	$J/m.s.K$
k_w	Número de onda	m^{-1}
L	Comprimento do reator tubular agitado	m
$m_{part.}$	Massa da partícula	kg
N	Frequência da agitação	RPM
Np	Número de partículas	adimensional
Nu	Número adimensional de Nusselt	adimensional
P^u	Pressão na direção x	$kg/m.s^2$
P^v	Pressão na direção v	$kg/m.s^2$
P^w	Pressão na direção z	$kg/m.s^2$
Pr	Número adimensional de Prandtl	adimensional
Q	Vazão volumétrica	m^3/s
$Q_{conv.}$	Energia térmica transferida por convecção natural	J
Q_{in}	Energia térmica na corrente de entrada	J
Q_{out}	Energia térmica na corrente de saída	J
R	Resistência elétrica	ohm
$R1$	Linha de reciclo 1	adimensional
$R2$	Linha de reciclo 2	adimensional
$R3$	Linha de reciclo 3	adimensional
Ra	Número adimensional de Rayleigh	adimensional
$R_{aço\ inox\ 316}$	Resistência da tampa do reator à transferência de calor	$m^2.s.K/J$
$R_{alumínio}$	Resistência do alumínio à transferência de calor	$m^2.s.K/J$
R_{ar}	Resistência do ar à transferência de calor	$m^2.s.K/J$

R_c	Resistência do cilindro à transferência de calor	$m^2.s.K/J$
Re	Número adimensional de <i>Reynolds</i>	adimensional
$R_{externa}$	Resistência externa à transferência de calor	$m^2.s.K/J$
$R_{fibra\ cerâmica}$	Resistência da fibra cerâmica à transferência de calor	$m^2.s.K/J$
$R_{interna}$	Resistência interna à transferência de calor	$m^2.s.K/J$
$R_{manta\ PE\ exp.}$	Resistência da manta de PE expandido à transferência de calor	$m^2.s.K/J$
R_{parede}	Resistência da parede do reator à transferência de calor	$m^2.s.K/J$
$R_{vidro\ borosilic.}$	Resistência do vidro borosilicato à transferência de calor	$m^2.s.K/J$
r_{cext}	Raio externo do cilindro	m
r_{cint}	Raio interno do cilindro	m
r_{fcext}	Raio externo da fibra cerâmica	m
r_{fcint}	Raio interno da fibra cerâmica	m
r_{mPEext}	Raio externo da manta de PE expandido	m
r_{mPEint}	Raio interno da manta de PE expandido	m
r_{vint}	Raio interno do vidro do reator	m
S_E	Termo fonte do balanço de energia	$J.kg/m^3.s$
S^u	Termo fonte do balanço de quantidade de movimento na direção x	$kg/m^2.s^2$
S^v	Termo fonte do balanço de quantidade de movimento na direção y	$kg/m^2.s^2$
S^w	Termo fonte do balanço de quantidade de movimento na direção z	$kg/m^2.s^2$
t	Tempo	s
T	Temperatura	K
$T_{ambiente}$	Temperatura ambiente	K
T_{in}	Temperatura de entrada	K
T_f	Temperatura de filme	K
$T_{fibra\ cerâmica}$	Temperatura da fibra cerâmica	K
$T_{manta\ PE\ exp.}$	Temperatura da manta de PE expandido	K
T_{out}	Temperatura de saída	K
$Tp_{interna}$	Temperatura interna da parede do reator	K
$Tp_{interna}$	Temperatura interna da parede do reator	K
T_R	Temperatura do reator	K
T_{R1}	Temperatura da linha de reciclo R1	K
T_{R2}	Temperatura da linha de reciclo R2	K
T_{R3}	Temperatura da linha de reciclo R3	K
T_{∞}	Temperatura ambiente	K

u	Velocidade no eixo x	m/s
U	Tensão elétrica	mV
U_{topo}	Coefficiente global de troca térmica no topo do reator	W/m ² .k
$U_{n\grave{a}o-isol}$	Coefficiente global de troca térmica nas regiões não isoladas do reator	W/m ² .k
U_{isol}	Coefficiente global de troca térmica nas regiões isoladas do reator	W/m ² .k
U_{resist}	Coefficiente global de troca térmica na região da resistência	W/m ² .k
U_{funil}	Coefficiente global de troca térmica na região do funil	W/m ² .k
v	Velocidade no eixo y	m/s
$V_{part.}$	Volume da gota ou partícula ao longo da reação	m ³
$V_{part.0}$	Volume da gota ou partícula no início da reação	m ³
$V_{part.sub.}$	Volume da gota ou partícula submersa ao longo da reação	m ³
x	Direção x	adimensional
X_{cr1}	Conversão crítica de monômero que representa o final do 1º estágio de uma polimerização em suspensão	adimensional
X_{cr2}	Conversão crítica de monômero que representa o final do 2º estágio de uma polimerização em suspensão	adimensional
X_M	Conversão de monômero	adimensional
y	Direção y	adimensional
z	Direção z	adimensional
$w_{part.}$	Velocidade de sedimentação da partícula no eixo Z	m/s
$w_{part.term.}$	Velocidade de sedimentação limite ou terminal da partícula em Z	m/s
w	Velocidade no eixo z	m/s
We	Número de Weber	adimensional
$We_{crit.}$	Número de Weber Crítico	adimensional
Grego		
α	Constante do modelo $k-\varpi$	adimensional
α_{ar}	Expansividade térmica	m ² /s
β	Coefficiente de expansão volumétrica	K ⁻¹
β_k	Constante do modelo $k-\varpi$	adimensional
β_{ϖ}	Constante do modelo $k-\varpi$	adimensional
ϵ	Taxa local de dissipação de energia por unidade de massa da fase cont.	m ² /s ³
ϵ	Energia turbulenta transferida por unidade de massa da fase contínua	m ² /s ²
ϵ_R	Fator de contração da reação	adimensional

ϕ_M	Fração volumétrica de monômero	adimensional
ϕ_P	Fração volumétrica de polímero	adimensional
η	Tamanho da micro-escala de turbulência	μm
φ	Fração mássica retida na peneira	Adimensional
μ	Viscosidade	kg/m.s
ρ	Densidade	kg/m^3
ρ_c	Densidade da fase aquosa	kg/m^3
$\rho_{\text{liq.}}$	Densidade do líquido	kg/m^3
ρ_M	Densidade do monômero	kg/m^3
ρ_P	Densidade do polímero	kg/m^3
$\rho_{\text{part.}}$	Densidade da partícula	kg/m^3
σ	Desvio padrão	Mm
$\sigma_{\text{int.}}$	Tensão interfacial	dinas/cm^2
τ_{ij}	Tensões viscosas	kg/m.s^2
ν_{ar}	Viscosidade cinemática do ar	m^2/s
ϖ	Taxa de dissipação da energia cinética turbulenta	$\text{kg.m}^2/\text{s}^3$
Ω	Dispersão dos tamanhos das partículas	Adimensional

CAPÍTULO 1

Introdução

Atualmente, a produção comercial de materiais poliméricos por meio de reações de polimerização em suspensão é realizada apenas em processos descontínuos. De uma forma geral, as indústrias de polimerização preferem os reatores tipo tanque agitado (autoclaves), operando em regime batelada, ao invés dos reatores de fluxo contínuo tipo tubular ou tanque agitado (*CSTR* – *Continuous Stirred Tank Reactor*), principalmente devido às facilidades de operação que os reatores batelada apresentam. Estes equipamentos permitem um controle relativamente fácil das condições operacionais e, conseqüentemente, das propriedades finais do polímero produzido.

Sistemas operando em regime batelada garantem que todas as partículas tenham o mesmo tempo de residência dentro do reator e, com isso, estejam sujeitas às mesmas perturbações ao longo da reação, caso estas venham a ocorrer. Deste modo, a mesma conversão é alcançada em cada uma das partículas, fornecendo um polímero com propriedades bastante homogêneas a cada carga. De uma forma geral, a utilização de reatores operando em regime batelada é preferível quando se deseja produzir polímeros com uma ampla faixa de variação de pesos moleculares, usualmente conhecidos como *grades* (Pinto, 1990.a).

Apesar das facilidades operacionais e da boa flexibilidade de produção que os processos descontínuos apresentam, eles possuem capacidade de produção limitada quando comparados aos processos contínuos. Isto se deve ao elevado tempo ocioso das autoclaves no dia a dia de uma produção, identificado nas etapas de limpeza e carregamento do reator, aquecimento da massa reacional, além do resfriamento e descarregamento da carga produzida. Outras desvantagens inerentes aos processos descontínuos são a variabilidade na qualidade da resina produzida a cada batelada (Paquet Jr. e Ray, 1994.I), assim como a grande quantidade de material desperdiçado no caso de perda de uma carga, com o subseqüente problema de disposição da batelada perdida (Dowding et al., 2000).

Mesmo quando comparados aos processos semi-contínuos, os descontínuos podem ser considerados bastante limitados. Operações em regime semi-batelada apresentam uma grande

flexibilidade de produção (Penlidis *et al.*, 1989) que não pode ser atingida nas operações em batelada. Estudos e aplicações práticas de operação em regime semi-batelada de sistemas heterogêneos são comumente encontrados nos sistemas de polimerização em emulsão. Nestes casos, diferentes estratégias de operação em regime semi-batelada podem ser empregadas para controlar a composição de copolímeros (Dubé *et al.*, 1997), a taxa da reação (Zeaiter *et al.*, 2002), a massa molar média do polímero e a forma da curva de distribuição dos tamanhos das cadeias poliméricas (Lenzi *et al.*, 2003), o tamanho médio e a forma da curva de distribuição dos tamanhos das partículas produzidas (Immanuel e Doyle III, 2002), além do controle da morfologia das partículas, como é o caso da produção de partículas tipo casca-núcleo, também conhecidas como *core-shell* (Jönsson *et al.*, 1991, Lenzi *et al.*, 2003, Gonçalves, 2006). Apesar das vantagens em se conduzir polimerizações em emulsão em reatores operando em regime semi-batelada, os trabalhos que aplicam esta estratégia a sistemas de polimerização em suspensão são escassos (Lenzi *et al.*, 2003, Nogueira *et al.*, 2004.b, Lenzi *et al.*, 2004, Silva *et al.*, 2004.a, Silva *et al.*, 2004.b, Gonçalves, 2006). Quando comparados aos processos contínuos, os semi-batelada também possuem capacidade de produção limitada, assim como os clássicos processos em batelada.

Em função do crescente aumento na demanda mundial por materiais poliméricos e devido à alta competitividade de mercado, consideráveis esforços vêm sendo realizados pelas indústrias de polímeros nas últimas décadas para otimizar seus atuais processos descontínuos ou semi-contínuos de produção. Com isso, estas indústrias buscam reduzir custos de processo, ampliar a capacidade de produção da planta instalada e, se possível, melhorar a qualidade do polímero para, desta forma, aumentar o lucro associado ao produto final. A utilização de perfis de temperatura, de iniciadores multifuncionais, de coquetéis de iniciadores mono e multifuncionais (Arioli, 2003), ou até mesmo a utilização de reatores com elevado volume reacional, são alguns exemplos de tecnologias empregadas na otimização de processos descontínuos de polimerização em suspensão.

Tendo em vista este cenário mundial e as limitações dos processos empregados atualmente (batelada e semi-batelada), os processos contínuos passaram a ter uma atenção especial, pois são capazes de oferecer características específicas para que as indústrias de polímeros atinjam seus objetivos financeiros e de comprometimento com a qualidade do produto, ou seja, elevada taxa de produção de um material polimérico com propriedades homogêneas

(Mayer *et al.*, 1994, Abad *et al.*, 1995). De uma forma geral, os processos contínuos são capazes de aumentar a capacidade produtiva de uma planta industrial, oferecer um custo fixo e operacional reduzido, melhorar a capacidade de troca térmica (Penlidis *et al.*, 1989, Iabbadène e Bataille, 1994, Nogueira *et al.*, 2004.a), além de aumentar a qualidade do produto final, uma vez que as variações existentes entre bateladas são eliminadas (Paquet Jr. e Ray, 1994.I, Kataoka *et al.*, 1995, Palma e Giudici, 2003). Os processos contínuos ainda são capazes de reduzir as perdas de processo no caso de problemas operacionais ou quando houver a necessidade de interrupção da linha de produção (etapas de partida, também chamada de *start-up*, e parada, também dita *shut-down*).

Apesar dos grandes esforços realizados nas últimas três décadas para desenvolver e otimizar os processos contínuos de produção de resinas em emulsão (Lee e Poehlein, 1986, Penlidis *et al.*, 1989, Lee *et al.*, 1990, Lee *et al.*, 1992, Iabbadène e Bataille, 1994, Mayer *et al.*, 1994, Paquet Jr. e Ray, 1994.I, Paquet Jr. e Ray, 1994.II, Abad *et al.*, 1995, Kataoka *et al.*, 1995, Van Den Boomen *et al.*, 1996, Araújo *et al.*, 2001, Palma e Giudici, 2003), como é o caso de alguns homopolímeros (PVAc - poliacetato de vinila, PS - poliestireno), copolímeros (acetato de vinila – acrilato de butila, estireno – metacrilato de metila) e elastômeros (SBR, ABR, Neoprene e alguns produtos de PVC), pouco tem sido feito para a produção contínua de resinas em suspensão, Hatate *et al.*, 1981.a, Hatate *et al.*, 1981.b, Reichert *et al.*, 1983, Hatate *et al.*, 1984, Pinto, 1990.a, Pinto, 1990.b, Hosogai e Tanaka, 1992.a, Hosogai e Tanaka, 1992.b, Dowding *et al.*, 2000, Dowding e Vincent, 2000, Dowding *et al.*, 2001 e Qiu *et al.*, 2001).

Normalmente, os trabalhos encontrados na literatura sobre processos contínuos de polimerização em emulsão abordam a problemática do surgimento de oscilações, também chamadas de ciclos limitados (Penlidis *et al.*, 1989, Araújo *et al.*, 2001). Para compreender este fenômeno e buscar maneiras para evitar seu surgimento nos processos contínuos de polimerização em emulsão, diferentes tipos de sistemas reacionais foram estudados nas últimas décadas. Dentre eles, podemos destacar os reatores tipo *CSTR* (apenas um ou série de *CSTR*'s) (Penlidis *et al.*, 1989, Mayer *et al.*, 1994, Paquet Jr. e Ray, 1994.I, Abad *et al.*, 1995) os reatores tubulares com e sem misturadores estáticos, com e sem *loop* de recirculação, com e sem pulsação (Lee *et al.*, 1990, Lee *et al.*, 1992, Iabbadène e Bataille, 1994, Paquet Jr. e Ray, 1994.I, Abad *et al.*, 1995, Araújo *et al.*, 2001, Fan e Alpay, 2004), as colunas de pulsação empacotadas ou com pratos perfurados (Mayer *et al.*, 1994, Palma e Giudici, 2003), a combinação de reatores

tubulares ou colunas de pulsação com *CSTR's* (Lee e Poehlein, 1986, Van Den Boomen et al., 1996), além dos reatores com escoamentos do tipo *Couette-Taylor* (Imamura et al., 1993) e vórtex de *Taylor* (Kataoka et al., 1995).

Por questões comerciais, polímeros obtidos através da técnica de polimerização em suspensão são muitas vezes preferíveis frente aos produzidos por emulsão. Os polímeros gerados em reações em suspensão apresentam características específicas e tamanhos de partículas distintos aos obtidos com a técnica da emulsão, o que influencia fortemente o tipo e as condições de processamento do material polimérico, além das propriedades e aplicações finais do mesmo. Polímeros em suspensão ainda possuem a vantagem de conter menos impurezas e apresentarem menores custos de produção quando comparados aos polímeros obtidos em emulsão.

Infelizmente, em função das características cinéticas inerentes apenas aos sistemas de polimerização em emulsão, as técnicas de operação e os reatores desenvolvidos para os processos contínuos destes sistemas reacionais não podem ser aplicados aos sistemas de polimerização em suspensão. Desta forma, além de não haverem relatos sobre a aplicação de processos contínuos na produção comercial de polímeros em suspensão, muito pouca informação sobre este assunto encontra-se disponível na literatura (Yuan et al., 1991). Portanto, para superar esta falta de dados e conhecimento, suprir a crescente demanda de mercado na área de resinas poliméricas e contribuir com o desenvolvimento da área de engenharia das reações de polimerização, a presente tese de doutorado busca investigar formas para desenvolver um reator de polimerização que seja capaz de produzir continuamente resinas vinílicas em suspensão.

Para atingir o objetivo principal deste estudo, um reator automatizado em escala piloto foi construído com base em algumas patentes internacionais que abordam a produção contínua de polímeros em suspensão (Hutchinson e Staudinger, 1951, Shanta, 1954, Faberwerk Hoechst Aktiengesellschaft, 1955, Union Carbide Corporation, 1961, Stark, 1961, Bingham, 1964, Brown et al., 1965, Krause e Wolf, 1966, Imperial Chemical Industries Limited (1967), Michelin & Cie (1967), Lanthier, 1970, Wolf e Goetze, 1976, Warner e Leng, 1978, Engelmann et al., 1984, Klippert et al., 1984, Vairetti et al., 1984, Craig e Klingensmith, 1999, Lay et al., 1999 e Willeke, 2000). Na presente tese de doutorado, a polimerização do estireno foi utilizada para estudar o comportamento do reator proposto durante a condução desta reação em suspensão, mesmo que em regime batelada, e para avaliar os efeitos da variação de parâmetros operacionais e da

configuração do sistema de agitação sobre as características finais das partículas poliméricas produzidas. Nos estudos experimentais com o reator proposto, avaliou-se a influência da variação da frequência de agitação, da concentração de agente estabilizante, do *holdup* do sistema (fração volumétrica de monômero), além da configuração do próprio reator (presença de um funil de separação em distintas posições) e de seu sistema de agitação (número e posicionamento dos impelidores, além da inclinação de suas pás) sobre algumas propriedades das partículas, como o diâmetro médio e a dispersão dos tamanhos das partículas produzidas. Estudos de simulação numérica foram realizados paralelamente aos experimentos para auxiliar na compreensão do comportamento fluidodinâmico do reator proposto e, com isso, contribuir com as explicações dos motivos que levaram à obtenção de partículas com determinadas propriedades morfológicas.

O presente documento está estruturado de forma a conceber ao leitor todas as informações necessárias para a compreensão dos estudos nele apresentados. Inicialmente, no Capítulo 2, é apresentada uma revisão teórica bastante detalhada sobre a técnica da polimerização em suspensão. Ainda no segundo capítulo, é apresentada uma revisão bibliográfica dos artigos e patentes que contemplam o desenvolvimento e uso de sistemas reacionais para a produção contínua de polímeros em suspensão, mostrando assim o real estado da arte do assunto abordado no presente estudo. Os procedimentos e as unidades experimentais utilizadas estão minuciosamente descritos no Capítulo 3. No capítulo posterior (Capítulo 4) é apresentado o modelo matemático utilizado no estudo de simulação para auxiliar na compreensão dos resultados experimentais obtidos. No Capítulo 5 são apresentados e discutidos os resultados experimentais e de simulação obtidos no estudo. Posteriormente, no Capítulo 6, o trabalho é concluído e as etapas previstas para continuidade do projeto em futuros trabalhos são expostas. Finalmente, nos anexos, são apresentadas as particularidades do projeto do reator proposto, seu princípio de funcionamento, e os detalhes do projeto de instrumentação e automação deste equipamento.

CAPÍTULO 2

Revisão Bibliográfica

Na primeira parte deste capítulo será realizada uma breve introdução sobre as técnicas de polimerização empregadas industrialmente. Posteriormente, será apresentada de forma sucinta, a teoria associada à técnica da polimerização em massa e, detalhadamente, a da polimerização em suspensão. Para cada uma destas técnicas, serão comentadas as vantagens e desvantagens, os aspectos cinéticos relevantes e os tipos de reatores comumente utilizados. Desta forma, pretende-se abordar detalhadamente as particularidades de um sistema de polimerização em suspensão, conferindo ao leitor um conhecimento teórico suficiente que o permita compreender o estudo apresentado neste documento sem maiores dificuldades. Vale ressaltar ainda que o conteúdo apresentado nesta primeira parte da revisão bibliográfica é válido apenas para as polimerizações radicalares por crescimento em cadeia.

Já na segunda parte do presente capítulo, busca-se reunir o máximo de informações possíveis sobre o estado da arte dos processos contínuos de polimerização em suspensão que foram propostos e estudados até o presente momento. Uma avaliação minuciosa deste assunto levou à constatação de que não há relatos de aplicação industrial de tais processos. Além disso, os processos utilizados atualmente na produção industrial de resinas vinílicas em suspensão estão restritos a sistemas que operam em regime batelada. Porém, é possível encontrar algumas patentes e uma quantidade reduzida de artigos publicados em periódicos científicos sobre processos contínuos de polimerização em suspensão. As informações adquiridas nestas patentes e artigos pesquisados, e que são apresentados neste capítulo, foram fundamentais para conceber o projeto de um reator que visa produzir continuamente partículas poliméricas em suspensão.

2.1 – Introdução às Técnicas de Polimerização

Diferentes técnicas de polimerização são utilizadas industrialmente na obtenção de polímeros com diferentes características físico-químicas. As principais técnicas utilizadas na

produção comercial de resinas poliméricas são as polimerizações em massa, solução, emulsão e suspensão (Mano, 1985). Estas técnicas podem ser utilizadas de forma isolada ou combinadas a outras técnicas, como por exemplo, a associação da polimerização em massa com a suspensão nos processos em semi-suspensão, ou ainda a combinação da polimerização em suspensão com a emulsão na produção de partículas do tipo casca-núcleo, também conhecidas como *core-shell* (Jönsson *et al.*, 1991, Lenzi *et al.*, 2003, Lenzi *et al.*, 2004, Golçalves, 2006).

Dependendo da técnica empregada e o tipo de equipamento utilizado para conduzir uma reação de polimerização, um mesmo polímero pode ser obtido com propriedades e aplicações completamente diferentes. Portanto, na hora de especificar um material polimérico, não basta apenas especificar suas propriedades físicas. Deve-se também especificar o tipo de processo através do qual o material polimérico será manufaturado. Por este motivo, costuma-se dizer que os polímeros são produtos do processo (McGreavy, 1994). Tendo em vista o foco da presente tese e a ausência de relação da técnica de polimerização em suspensão com as em solução e emulsão, estas últimas não serão apresentadas neste documento.

2.2 – Polimerização em Massa

A técnica de *polimerização em massa* (*bulk polymerization*) nada mais é do que uma reação homogênea onde o monômero é o próprio solvente do polímero formado. Estas reações podem ser iniciadas quimicamente (Wallis *et al.*, 1975.a, Wallis *et al.*, 1975.b), termicamente (Husain e Hamielec, 1978, Tien *et al.*, 1983, Chen e Nauman, 1989, Makawana *et al.*, 1997), ou ainda por meio de radiações ionizantes de alta ou baixa energia (O dian, 1970, Billmeyer, 1984). Uma polimerização em massa, iniciada quimicamente, apresenta como desvantagem a dificuldade de remoção dos vestígios de iniciador, além de fornecer um polímero com um grau de pureza um pouco inferior, se comparado com um polímero obtido com quaisquer uma das outras formas de iniciação (térmica ou com radiação). Para estas outras formas de iniciação, tem-se no sistema apenas a presença do monômero e do polímero.

O processo de polimerização em massa é uma técnica que produz polímeros com elevado grau de pureza e possui baixo custo de operação. Devido à alta exotermicidade da reação, característica de grande parte das reações de polimerização, pode haver uma grande dificuldade no controle da temperatura do meio reacional. À medida que a conversão aumenta, ocorre a

formação de uma mistura viscosa formada por monômero e polímero, tornando cada vez mais difícil manter uma agitação suficiente para homogeneizar o sistema. Caso a viscosidade aumente o suficiente para que a agitação seja comprometida, a troca térmica fica severamente prejudicada, gerando os chamados “pontos quentes” (*hot spots* → diferentes temperaturas em diferentes pontos do reator), podendo até ocorrer o disparo da reação (*thermal runaway*) (Billmeyer, 1984). O disparo térmico de uma reação ocorre quando o processo perde a capacidade de troca térmica, ou seja, quando o calor gerado não consegue mais ser retirado do meio reacional, causando uma reação autocatalítica que compromete a qualidade do produto final (amarelamento da resina e alargamento da distribuição dos pesos moleculares).

Geralmente, as reações de polimerização em massa são conduzidas em batelada. Reatores tubulares com misturadores estáticos também podem ser utilizados para conduzir tais reações, desde que a temperatura do sistema seja alta o suficiente para permitir que a mistura monômero-polímero escoe através do equipamento (exemplo: polimerização do etileno a altas pressões). Reatores tipo *CSTR* ainda podem ser utilizados como pré-polimerizadores associados em série a reatores tubulares (exemplo: polimerização do estireno para produção do poliestireno cristal). Também é muito comum que reações de polimerização em massa sejam realizadas dentro de um molde, sendo que ao final da reação o produto é retirado do molde pronto para o uso (exemplo: polimerização do metacrilato de metila). Desta forma não há a necessidade de uma etapa posterior de transformação (O'dian, 1970).

2.3 – Polimerização em Suspensão

Assim como nas polimerizações em emulsão, uma *polimerização em suspensão* também é conduzida em um meio heterogêneo. Nestes sistemas, um ou mais monômeros são adicionados a um meio de baixíssima miscibilidade, geralmente água. Através de um sistema eficiente de agitação, a fase monomérica, também dita orgânica, se dispersa na fase aquosa contínua sob a forma de gotículas esféricas que podem variar de 100 a 5000 μm (O'dian, 1970, Billmeyer, 1984). Durante uma polimerização em suspensão, as gotas individuais se submetem continuamente aos mecanismos de quebramento e coalescência, que serão abordados detalhadamente mais adiante, ainda neste capítulo. Como produto destas reações, tem-se partículas esféricas rígidas, também ditas pérolas, com um determinado tamanho médio e uma curva específica de distribuição dos tamanhos destas partículas.

Polímeros na forma particulada encontram aplicação em diversas tecnologias, como por exemplo, a dos plásticos moldáveis. Contudo, sua maior aplicação está na área das separações cromatográficas, como as resinas de troca iônica e os suportes para imobilização ou ancoragem de enzimas e de outros substratos biológicos. Além disso, polímeros em suspensão podem ser usados em separações enantiométricas de isômeros e, mediante modificação química, podem ser utilizados em colunas cromatográficas para separação de misturas racêmicas (*Dowding e Vincent, 2000*).

Para que uma reação de polimerização em suspensão possa ser conduzida de forma estável, agentes estabilizantes, também conhecidos como agentes de suspensão, devem ser empregados no sistema reacional. Portanto, a utilização de um ou mais agentes estabilizantes, juntamente com uma forte agitação, deve promover uma suspensão estável. Desta forma, evita-se uma aglomeração desastrosa das gotas de monômero-polímero durante a reação, o que poderia levar a separação das fases e, conseqüentemente, resultar na perda da reação.

Além do agente estabilizante, outros aditivos também podem ser adicionados em uma polimerização em suspensão, conferindo características específicas ao meio reacional. Neste caso, eletrólitos podem ser utilizados para modificar a tensão interfacial do sistema água-monômero e, desta forma, melhorar a estabilidade da suspensão. Uma solução tampão ainda pode ser empregada para manter o pH da reação em um valor desejado, contribuindo para a estabilização da suspensão. Quando o monômero apresentar alguma solubilidade na fase aquosa (contínua), eletrólitos devem ser utilizados para reduzir a solubilidade deste monômero nesta fase. Com isso, evita-se qualquer polimerização que não seja na fase orgânica (emulsão ou solução) e, conseqüentemente, a formação de uma fração de aglomerados poliméricos com pesos moleculares e estruturas indesejáveis (*Zhang et al., 1997, Lazrak et al., 1998, Nogueira et al., 2004.c*). Neste caso, além de sais, ainda pode-se utilizar inibidores que sejam solúveis apenas na fase aquosa para coibir qualquer reação de polimerização nesta fase (*Yuan et al., 2001, Munzer e Trommsdorff, 1977*).

Assim como nas reações de polimerização em massa ou em solução, uma polimerização em suspensão pode ser iniciada quimicamente, termicamente ou utilizando-se radiações de baixa ou alta energia. A produção comercial de resinas em suspensão usualmente emprega iniciadores químicos, normalmente peróxidos ou compostos do tipo azo, que podem ser mono (*Machado, 2000, Gonçalves, 2003, Neves, 2003*) ou multifuncionais (*Villalobos, 1989, Arioli, 2003*). Misturas destes iniciadores (coquetéis) também podem ser utilizadas para iniciar uma polimerização em suspensão (*Arioli, 2003*). Independente do tipo de iniciador químico

empregado, é imprescindível que o mesmo seja solúvel apenas na fase orgânica para evitar qualquer reação de polimerização na fase aquosa que leve à formação de uma fração de aglomerados poliméricos com pesos moleculares e estruturas indesejáveis que podem afetar a estabilidade da suspensão.

Após o início de uma polimerização em suspensão, todas as reações químicas inerentes a este sistema ocorrem estritamente na fase orgânica, ou seja, nas gotas dispersas. Desta forma, considera-se que cada uma das gotas presentes no meio reacional comportam-se como se fossem pequenos reatores em batelada (*Dowding et al.*, 2001), envoltos pela fase contínua que atua como um sistema de refrigeração (*McGreavy*, 1994). Além disso, é muito comum assumir que dentro destas gotas dispersas a cinética da reação se comporta como se fosse à de uma polimerização em massa (*Odian*, 1970, *Hatate et al.*, 1981.a, *Billmeyer*, 1984, *Brooks*, 1990, *Yuan et al.*, 1991, *Kricheldorf et al.*, 1992, *Dowding et al.*, 2001). Considera-se ainda que o comportamento global do reator é o somatório do comportamento de cada gotícula presente no sistema reacional (*Machado*, 2000). Porém, em sistemas de copolimerização em suspensão, onde um dos monômeros apresenta uma elevada solubilidade na fase contínua, a cinética no interior das gotas deve ser diferente da cinética da mesma copolimerização conduzida em massa (*Brooks*, 1990).

Assim como nas outras técnicas de polimerização, o controle do peso molecular médio e da curva de distribuição dos tamanhos das cadeias poliméricas é uma operação de fundamental importância para definição das propriedades, aplicação e qualidade final das resinas produzidas em suspensão. Porém, nestes sistemas reacionais, assim como nas polimerizações em emulsão, ainda é imprescindível que haja um rigoroso controle das características morfológicas das partículas produzidas, como o diâmetro médio e a curva de distribuição dos tamanhos das partículas. Estas propriedades influenciam diretamente o armazenamento e o transporte das partículas, além da sua aplicação, das condições de processamento do material e qualidades finais da peça conformada. No caso do poliestireno expansível, o controle destas propriedades morfológicas ainda influencia a impregnabilidade do agente expensor pelas partículas, a morfologia após a expansão, a aplicação e qualidade da peça moldada, Além da capacidade de isolamento do material expandido (*Yang et al.*, 2000). Em alguns casos, a porosidade da partícula é outra propriedade que deve ser rigorosamente controlada, como é o caso do poli(cloreto de vinila) e do copolímero de estireno-divinilbenzeno. O grande desafio da engenharia das reações de polimerização em suspensão é controlar, de maneira eficaz, além das propriedades

moleculares, as propriedades morfológicas das partículas poliméricas. Na maioria das vezes, é desejável produzir partículas com tamanhos uniformes, ou seja, uma curva de distribuição de tamanhos estreita. Segundo *Dowding e Vincent (2000)*, o controle das taxas de quebraamento e coalescência é uma operação crítica para a produção de partículas poliméricas com uniformidade de tamanhos.

Diferentes estratégias podem ser empregadas para controlar as propriedades moleculares e morfológicas das partículas dentro de uma faixa de interesse. Basicamente, o tamanho médio e a forma da curva de distribuição dos tamanhos das partículas são afetados por fatores geométricos, parâmetros operacionais e características físicas do meio de suspensão (*Yuan et al., 1991*):

- *Fatores geométricos:*
 - Reator → tipo, tamanho, razão entre sua altura e diâmetro;
 - Agitador → tipo, localização, razão entre o diâmetro do agitador e do reator;
 - Chicanas → presença ou ausência, tipo, localização, tamanho e número.

- *Parâmetros operacionais:*
 - Processo batelada ou contínuo;
 - Tempo de polimerização, se for batelada;
 - Tempo de residência, se for contínuo;
 - Frequência de agitação;
 - Razão volumétrica entre a fase orgânica (monomérica) e aquosa, chamada de *holdup*;
 - Temperatura de polimerização;
 - Tempo para adição do agente estabilizante;
 - Tipo de agente estabilizante:
 - ✓ orgânico (por exemplo: *PVP, PVA*) → peso molecular, grau de hidrólise (no caso do *PVA*), razão entre os componentes;
 - ✓ inorgânico (por exemplo: $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$) → razão entre os componentes e entre o agente estabilizante e o surfactante;
 - ✓ Eletrólitos → tipo e concentração;
 - ✓ Íons metálicos → tipo e concentração.

- *Características físicas:*

- Tensão interfacial entre a fase dispersa (orgânica) e contínua (geralmente aquosa);
- Densidade da fase dispersa e contínua;
- Viscosidade da fase dispersa e contínua;
- pH do sistema.

Na prática, os fatores geométricos do reator e do agitador são determinados pela produtividade requerida, enquanto que os parâmetros operacionais são determinados, a princípio, pela cinética da reação de polimerização. Conseqüentemente, os fatores remanescentes, como o tipo e a intensidade da agitação, além do tipo e concentração do agente estabilizante, são utilizados no controle das propriedades morfológicas das partículas.

Normalmente, uma polimerização em suspensão pode ser classificada segundo três diferentes processos (*Yuan et al.*, 1991):

- *Polimerização em Pérolas* – neste processo, o polímero produzido no interior das gotas é solubilizado pelo próprio monômero. Ao longo de uma polimerização em suspensão em pérolas, as gotas de monômero-polímero, inicialmente pouco viscosas, se transformam em partículas esféricas rígidas, podendo ser transparentes ou não, dependendo do sistema. Quando isto acontece, costuma-se dizer que foi atingido o ponto de identificação da partícula (*PIP*). Neste momento, tanto o fenômeno de quebraamento quanto o de coalescência são nulos. A partir do *PIP*, as gotas possuem uma viscosidade tão elevada que já podem ser chamadas de partículas. Alguns exemplos de aplicação do processo de polimerização em suspensão em pérolas são a produção do poliestireno expansível (*EPS*) e de propósito geral (*GPPS*), do poli(metacrilato de metila), do poli(acetato de vinila) e do copolímero de estireno-divinilbenzeno.
- *Polimerização em Pó* – neste processo, o polímero formado dentro das gotas não é solubilizado pelo próprio monômero. Portanto, à medida que o polímero vai sendo formado, o mesmo precipita dentro das gotas, resultando, no final da reação, em grãos irregulares e opacos. A produção do poli(cloreto de vinila) é um exemplo de polimerização em suspensão em pó.
- *Polimerização em Massa-Suspensão* – este processo também é conhecido como semi-suspensão e se divide em duas etapas. Na primeira etapa, a polimerização é conduzida em massa. Quando a conversão atinge entre 25 e 30%, a massa viscosa é transferida para um reator agitado contendo água e agente estabilizante (*Reichert et al.*, 1983, *Mahabadi e Wright*, 1996). Neste

reator, a reação é conduzida até que a conversão desejada seja atingida. A produção do poliestireno expansível (*Mahabadi e Wright, 1996*), do poli(acetato de vinila) (*Reichert et al., 1983*), do poliestireno de alto impacto (*HIPS*) e do terpolímero de acrilonitrila-butadieno-estireno (*ABS*) são exemplos de aplicação do processo de polimerização em massa-suspensão.

Além dos exemplos de polímeros obtidos por polimerizações em suspensão, citados anteriormente, outros polímeros também podem ser obtidos através desta técnica, como é o caso de alguns polímeros de compostos vinílicos fluorados, dos copolímeros de estireno-metacrilato de metila (*SMMA*), estireno-anidrido maléico (*SMA*) e estireno-acrilonitrila (*SAN*) (*Kricheldorf, 1992*).

Reações de polimerização conduzidas em suspensão apresentam algumas importantes vantagens sobre as outras técnicas de polimerização. Comparando com as reações conduzidas em meio homogêneo (massa e solução), a viscosidade global de um sistema reacional em suspensão é relativamente baixa, o que permite um excelente grau de mistura do meio. Conseqüentemente, estes sistemas são capazes de transferir facilmente o calor gerado para a camisa de resfriamento do reator durante todo o curso da reação. Desta forma, é possível ter um eficiente controle da temperatura da reação e, conseqüentemente, das propriedades moleculares do polímero formado (*Brooks, 1990*). Além disso, o produto final já apresenta a forma particulada, eliminando do processo as etapas de extrusão e *pelletização*.

Comparando com os sistemas reacionais em emulsão, as polimerizações em suspensão geram um polímero com menor índice de impurezas, e o custo para separação do polímero da fase aquosa é bastante inferior (*Yuan et al., 1991*). Polímeros em suspensão que não apresentam porosidade podem ser facilmente separados com simples operações de centrifugação, como é o caso do poliestireno e do poli(metacrilato de metila). Se o polímero apresentar porosidade, ainda é necessário passá-lo por secadores tipo leito-fluidizado, como é o caso do poli(cloreto de vinila), também dito *PVC*. Polímeros em emulsão, como o *PVC*, necessitam ser filtrados, secos em grandes secadores do tipo *spray-dry* (atomizadores) e, finalmente, britados para separação dos aglomerados de partículas, também chamados de cenosferas. De uma forma geral, o custo global de processo de um polímero obtido em suspensão é inferior ao de um polímero obtido em emulsão, principalmente pelo custo da operação de secagem.

Sistemas reacionais de polimerização em suspensão também apresentam algumas

desvantagens quando comparados às outras técnicas de polimerização. Quando comparados aos sistemas homogêneos, possuem produtividade inferior para a mesma capacidade de um determinado reator, pois cerca de 50% desta capacidade é composta pela fase aquosa. Além disso, ainda é necessário tratar a água residual da fase contínua e lidar com os constantes problemas de formação de incrustações nas paredes do reator, chicanas, agitadores e outras superfícies internas que por ventura estejam em contato com o meio reacional. Copolímeros produzidos em suspensão, em processos descontínuos, apresentam sérios problemas de controle da composição do material produzido, sendo necessário operar o reator de forma semi-contínua (Lenzi *et al.*, 2004, Silva *et al.*, 2004.a, Silva *et al.*, 2004.b). Ao contrário das polimerizações em massa, solução e emulsão, é extremamente difícil produzir polímeros em suspensão de forma contínua, razão pela qual não há nenhum relato de aplicação deste tipo de processo na produção comercial de resinas em suspensão (Yuan *et al.*, 1991). Portanto, as reações de polimerização em suspensão são industrialmente conduzidas em reatores tipo tanques agitados que operam de forma descontínua (reatores batelada).

De acordo com Dowding e Vincent (2000), o maior desafio envolvido na produção de polímeros em suspensão é, sem dúvida nenhuma, o controle do tamanho das partículas e da distribuição dos tamanhos das mesmas, que por sua vez são indelindavelmente associados à estabilidade das gotas de monômero-polímero suspensas na fase aquosa.

2.3.1) Mecanismos de Formação das Gotas e Partículas em Polimerizações em Suspensão:

Reações de polimerização em suspensão são usualmente conduzidas em reatores tipo tanque agitado, operando em regime descontínuo. Para que uma dispersão estável seja estabelecida e mantida ao longo da reação, são necessárias uma agitação turbulenta e a adição de um ou mais agentes estabilizantes. Quando o monômero é disperso sob a forma de gotas esféricas na fase aquosa agitada e começa a reagir, o tamanho médio e a forma da curva de distribuição do tamanho das gotas são fortemente dependentes dos mecanismos de quebraamento e coalescência, que por sua vez são uma consequência direta da fluidodinâmica do sistema, estabelecida pelo processo de mistura turbulenta. Ao final da reação, partículas esféricas rígidas são obtidas. As propriedades morfológicas destas partículas são uma consequência das propriedades físicas do sistema e da manifestação dos fenômenos mencionados ao longo da reação. Segundo Yuan *et al.* (1991), apesar dos esforços realizados para compreender os mecanismos de formação das

partículas poliméricas, bem como o relacionamento entre as propriedades destas partículas e os parâmetros operacionais, o sucesso alcançado até o momento ainda é bastante limitado.

Portanto, antes de explicar os mecanismos de quebraamento e coalescência das gotas de monômero no início da reação, bem como o comportamento destes fenômenos à medida que o polímero vai sendo formado, é necessário introduzir e definir alguns conceitos inerentes à teoria da turbulência. Com base nestes conceitos, torna-se possível uma compreensão mais clara dos fenômenos de quebraamento e coalescência das gotas ao longo de uma polimerização em suspensão, além do relacionamento entre os parâmetros operacionais e algumas propriedades morfológicas das partículas produzidas (tamanho médio e curva de distribuição dos tamanhos).

2.3.1.1) Introdução à Turbulência e seus Conceitos:

A movimentação turbulenta de um fluido é definida como sendo uma condição irregular de escoamento, na qual as componentes do vetor velocidade apresentam uma variação aleatória com as coordenadas espaciais e temporal. Assim, diferentes valores médios podem ser identificados estatisticamente (*Hinze, 1959*).

Para que esta condição irregular de escoamento seja alcançada, uma quantidade suficiente de energia deve ser fornecida ao sistema. Nos sistemas convencionais de polimerização em suspensão, a energia elétrica alimentada ao motor do agitador, se transfere ao mesmo na forma de energia mecânica rotacional, fazendo com que este gire em torno de seu eixo. Esta energia mecânica, por sua vez, se transfere para o fluido na forma de energia cinética.

No caso de fluidos viscosos reais, os efeitos da viscosidade resultam na conversão da energia cinética do escoamento em calor. Desta forma, pode-se dizer que os escoamentos turbulentos são de natureza dissipativa. Se nenhuma força externa contínua de energia for aplicada a um sistema para gerar uma movimentação turbulenta, esta cessará em algum momento. A viscosidade ainda torna a turbulência mais homogênea e menos dependente da direção.

Nos casos mais extremos, em determinados sistemas, a turbulência possui a mesma estrutura em todos os campos de escoamento. Neste caso, a turbulência é tratada como sendo homogênea, e denominada isotrópica se suas características estatísticas forem independentes da direção, ou seja, forem regidas por uma desordem perfeita. Um escoamento turbulento isotrópico

não apresenta nenhum valor médio de tensão cisalhante e, conseqüentemente, nenhum gradiente de velocidade média. Isto significa que uma velocidade média constante pode ser assumida em todo o campo de escoamento. Em todos os outros casos, nos quais ocorre uma tensão cisalhante média e, conseqüentemente, o surgimento de gradientes da velocidade média, a turbulência é dita não-isotrópica ou anisotrópica.

Se compararmos diferentes movimentos turbulentos onde, em cada um, padrões distintos podem ser identificados, observa-se, por exemplo, diferenças nos tamanhos destes padrões. Isto significa que, para descrever quantitativamente uma movimentação turbulenta, é necessário introduzir a noção de escala de turbulência (no tempo e espaço). A magnitude destas escalas deve ser determinada pela dimensão e velocidades desenvolvidas no interior do equipamento onde ocorre o escoamento turbulento.

Quando uma energia mecânica rotacional suficiente se transfere ao fluido na forma de energia cinética, um escoamento turbulento é gerado. A turbulência se manifesta no fluido sob a forma de vórtices de diferentes tamanhos (escalas) e velocidades de escoamento. Então, a energia cedida ao fluido se transfere dos vórtices de maior tamanho (macro-escala de turbulência) para os de menor tamanho (micro-escala de turbulência), até se dissipar na forma de calor (*Villalobos, 1989*). Em função da natureza dissipativa e estocástica dos escoamentos turbulentos, estes vórtices surgem e desaparecem em diferentes posições e instantes de tempo, causando flutuações na velocidade. Cada um dos vórtices de diferentes tamanhos possui uma determinada energia cinética, determinada pela vorticidade ou pela intensidade das flutuações na velocidade e suas respectivas freqüências de surgimento. Portanto, em um campo de escoamento turbulento, tem-se uma distribuição de energia entre estas freqüências, usualmente denominada de espectro de energia.

Uma movimentação turbulenta consiste na superposição de vórtices ou redemoinhos de vários tamanhos e vorticidades com limites máximos e mínimos definidos. O limite máximo dos vórtices (o tamanho da macro-escala) é determinado principalmente pelo tamanho do equipamento, enquanto que o limite mínimo dos vórtices (o tamanho da micro-escala) é determinado pelos efeitos viscosos, e diminui com o aumento da velocidade do fluxo médio. Dentro dos menores vórtices, o fluxo é considerado viscoso ao invés de turbulento, e os efeitos moleculares são dominantes.

Normalmente, os estudos que contemplam de alguma forma a modelagem de dispersões líquido-líquido (*Shinnar, 1961, Chen e Middleman, 1967, Coualaloglou e Tavlarides, 1976, Arai et al., 1977, Coualaloglou e Tavlarides, 1977, Braginskii e Belevitsakya, 1992*), de polimerizações em suspensão (*Machado, 2000*), ou ainda de reações de cristalização (*Marchisio et al., 2001*), onde as propriedades morfológicas da fase dispersa são fortemente influenciadas pelas características fluidodinâmicas da agitação, costumam assumir a hipótese de isotropia local para estes escoamentos turbulentos (Teoria de *Kolmogorov*). Segundo esta hipótese, a energia transferida pelo agitador ao fluido, se manifesta na forma de vórtices de tamanhos grandes e pequenos. Os vórtices grandes são resultantes dos gradientes de velocidade média nas diferentes posições no tanque. Já os vórtices de pequeno tamanho surgem devido às flutuações instantâneas da velocidade do fluido. As forças inerciais do sistema se transferem aos vórtices menores, onde se dissipam por efeitos viscosos, gerando calor. À medida que a energia cinética é transferida dos vórtices maiores aos menores, a natureza direcional da turbulência desaparece devido à transferência desta energia em todas as direções. Desta forma, pode-se considerar o movimento turbulento dos vórtices como sendo localmente isotrópico.

Kolmogorov afirma que a isotropia local pode ser frequentemente encontrada em tanques agitados se o número de *Reynolds* for suficientemente alto (maior que 10.000), e se as propriedades estatísticas do escoamento turbulento em um pequeno volume de fluido puderem ser estimadas de acordo com o campo isotrópico local (*Church e Shinnar, 1961*). Basicamente, a teoria do campo isotrópico de *Kolmogorov* assume a hipótese de que em qualquer escoamento turbulento, com um número de *Reynolds* suficientemente alto, as componentes das flutuações da velocidade turbulenta da pequena escala são estatisticamente independentes do fluxo principal e do mecanismo que gera a turbulência. Neste caso, as flutuações da velocidade na pequena escala são determinadas pela taxa de dissipação local de energia por unidade de massa do fluido, além da viscosidade cinemática. Normalmente, não é fácil medir diretamente as flutuações da velocidade turbulenta em sistemas líquidos, porém algumas evidências experimentais indiretas podem ser conseguidas através da medição da distribuição de tamanho das gotas em sistemas agitados de dispersão de líquidos imiscíveis.

Nos estudos de modelagem que levam em consideração a fluidodinâmica do processo de mistura turbulenta, como nos sistemas de dispersão líquido-líquido, polimerizações em suspensão e reações de precipitação, um parâmetro de fundamental importância é a taxa de dissipação de

energia por unidade de massa do fluido. Nestes sistemas, a utilização de um valor constante para este parâmetro no interior do vaso agitado, ou seja, a consideração da hipótese de mistura perfeita é inapropriada para fins de modelagem devido às reais características anisotrópicas dos escoamentos turbulentos. Portanto, é muito comum tratar o vaso agitado como um sistema fluidodinâmico compartimentado, contendo duas ou mais zonas de mistura (modelos de mistura compartimentados). Nestes modelos, utiliza-se uma taxa de dissipação constante para cada uma das zonas de mistura. Por questões de praticidade e por fornecer bons resultados, costuma-se utilizar o modelo de duas zonas, onde uma destas zonas se refere à região do impelidor (alto cisalhamento e muita dissipação de energia), enquanto a outra se refere à região externa à do impelidor (região de baixo cisalhamento e pouca dissipação de energia) (*Vivaldo-Lima et al.*, 1997).

Nos sistemas de polimerização em suspensão, assume-se que a cinética da reação não é afetada pelo processo de mistura turbulenta da dispersão, a não ser nos casos em que o monômero apresenta uma solubilidade relativamente alta na fase contínua. Nestes casos, a transferência de massa do monômero solubilizado para fase dispersa depende das características morfológicas da dispersão e, conseqüentemente, a agitação influenciará a cinética da reação. (*Munzer e Trommsdorff*, 1977).

Os fenômenos de quebraamento e coalescência são altamente dependentes das características fluidodinâmicas da agitação. Desta forma, as diferentes taxas de dissipação de energia em função da posição no interior de um tanque agitado, resultam em diferentes taxas de quebraamento e coalescência nas distintas zonas do reator e, conseqüentemente, são responsáveis pelo tamanho médio e forma final da curva de distribuição dos tamanhos das partículas poliméricas formadas. A seção seguinte apresenta os mecanismos responsáveis pela dispersão das gotas (dispersão líquido-líquido) e formação das partículas em reações de polimerização em suspensão, explicando detalhadamente os fenômenos de quebraamento e coalescência ao longo destas reações.

2.3.1.2) *O Quebraamento e a Coalescência das Gotas*

Em uma polimerização em suspensão, uma fase monomérica se dispersa na fase aquosa, mediante uma agitação contínua e turbulenta, sob a forma de gotas esféricas devido à ação da tensão interfacial do sistema (*Yang et al.* 2000). Quando o monômero é disperso na fase aquosa

agitada e começa a reagir, gotas esféricas de diversos tamanhos são formadas devido à ação contínua e simultânea dos mecanismos de quebramento e coalescência destas gotas. Estes fenômenos são uma consequência direta das propriedades físicas dos fluidos e da fluidodinâmica local do sistema, estabelecida pelo processo de mistura turbulenta (*Coulaloglou e Tavlarides, 1976*). Ainda pode-se dizer que o quebramento e a coalescência dependem do tipo e da velocidade do impelidor, da fração volumétrica da fase dispersa (*holdup*), além do tipo e da concentração do agente estabilizante empregado (*Dowding e Vincent, 2000*). Um ou mais agentes estabilizantes são adicionados antes ou no decorrer da reação para aumentar a estabilidade da dispersão e controlar as propriedades morfológicas das gotas. Durante a reação, as gotas passam de um estado líquido de baixa viscosidade e alta mobilidade molecular, para um estado de altíssima viscosidade e baixíssima ou nenhuma mobilidade molecular (estado sólido ou vitrificado). Ao longo desta transformação, as gotas passam por diferentes etapas que dependem da cinética da reação.

Desta forma, é muito comum dividir os processos de polimerização em suspensão em três estágios diferentes (*Yuan et al., 1991, Machado, 2000, Villalobos, 1989, Yang et al., 2000*). No primeiro estágio, uma dispersão estável do tipo líquido-líquido é produzida devido à ação conjunta de uma agitação turbulenta e da presença de um ou mais agentes estabilizantes. A baixa viscosidade da fase dispersa nesta fase inicial da reação permite que o sistema possa ser tratado como uma dispersão do tipo líquido-líquido, na qual as gotas se submetem contínua e simultaneamente aos fenômenos de quebramento e coalescência. Durante este estágio, um determinado equilíbrio entre estes fenômenos é atingido e, a partir deste momento, as gotas sofrem apenas uma pequena variação em seu tamanho médio.

No segundo estágio, apesar do quebramento e a coalescência das gotas ocorrer de forma contínua e simultânea, o suposto equilíbrio atingido entre estes fenômenos no primeiro estágio é rompido, e as gotas de monômero-polímero começam a crescer. Durante este período, o considerável aumento na viscosidade da fase dispersa faz com que as gotas se tornem pegajosas e apresentem grande tendência a se aglomerarem (aumento do processo de coalescência). O segundo estágio, também denominado de estágio viscoso, coincide com o surgimento, a evolução e o término do efeito gel, também conhecido como efeito *Trommsdorff* ou efeito *Norrish-Smith*. Durante este estágio, pelo fato das gotas ficarem altamente pegajosas, apenas uma agitação vigorosa e turbulenta não é suficiente para manter a suspensão estável. Assim, um ou mais

agentes estabilizantes devem estar presentes no meio reacional para evitar que as gotas grudem umas nas outras e instabilizem a suspensão, levando a perda completa da reação. Os mecanismos de estabilização através do uso de agentes estabilizantes serão abordados na próxima seção.

O estágio viscoso termina quando a viscosidade da fase dispersa é suficientemente alta para cessar de uma vez por todas os fenômenos de quebramento e a coalescência das gotas, dando origem a partículas esféricas rígidas. Então, a partir deste momento, também conhecido como ponto de identificação da partícula (*PIP*), tem-se o início do terceiro e último estágio. Neste estágio, as propriedades das partículas, como o tamanho médio e a distribuição de tamanhos, já se encontram definidas e permanecem praticamente constantes até o final da reação. A pequena variação de tamanho sofrida pelas partículas neste estágio se deve à contração de volume da fase orgânica devido às diferenças entre a densidade do monômero e do polímero que está sendo formado (*Villalobos*, 1989).

Portanto, a variação do tamanho médio das gotas ao longo dos dois primeiros estágios de uma polimerização em suspensão se deve às diferentes frequências de quebramento e coalescência das gotas, que por sua vez são uma consequência direta da variação das propriedades físicas da fase dispersa e das características fluidodinâmicas da agitação turbulenta. Na Figura 2.1 é apresentado um esquema genérico da evolução do diâmetro médio de *Sauter* (d_{32}) em função da conversão de monômero em uma polimerização em suspensão (*Yang et al.*, 2000).

Segundo *Yang et al.* (2000), em dispersões turbulentas do tipo líquido-líquido existem quatro tipos diferentes de energia: turbulenta, interfacial, viscosa e elástica. Além disso, a divisão do processo de polimerização em suspensão em três estágios está vinculada à diferença de intensidade entre estas energias ao longo da reação. A energia turbulenta é determinada pela intensidade da agitação e, usualmente, não varia se a frequência de agitação não for alterada durante o processo de polimerização. Já as energias interfacial, viscosa e elástica variam continuamente com o decorrer da polimerização devido às variações nas propriedades físicas da fase dispersa. Desta forma, as quantidades relativas entre estas energias também devem variar ao longo da reação. No primeiro estágio (conversão entre 0 % e X_{cr1} , conforme a Figura 2.1), as gotas de monômero são formadas e a energia interfacial domina o processo. No segundo estágio (conversão entre X_{cr1} e X_{cr2}), as gotas coalescem e o processo é dominado pela energia viscosa.

Finalmente, no terceiro estágio (conversão entre X_{cr2} e 100 %), a energia elástica supera as outras formas de energia, dominando o processo.

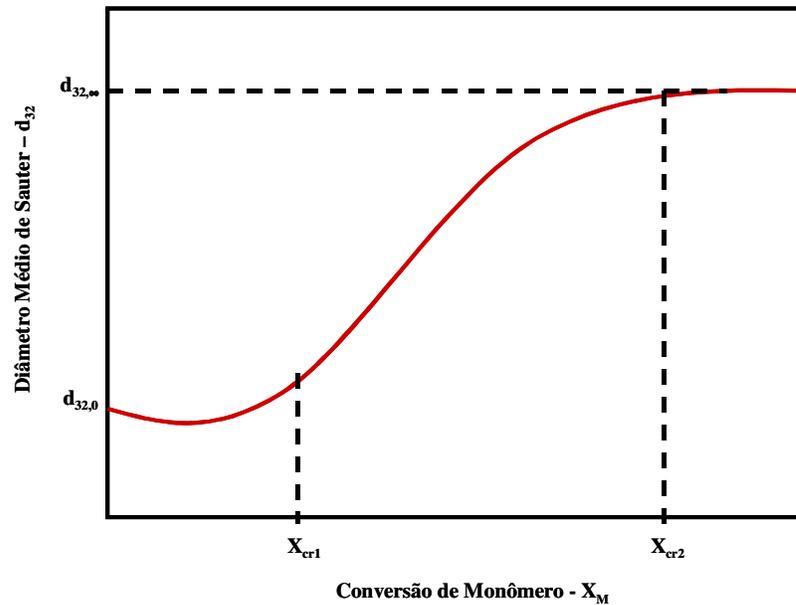


Figura 2.1 – Esquema genérico da evolução do tamanho médio das partículas em uma polimerização em suspensão.

Na ausência de reação, se a dispersão permanecer em um campo de escoamento turbulento *quasi*-estacionário por um tempo suficiente, um equilíbrio dinâmico entre o quebramento e a coalescência deve ser estabelecido (Shinnar, 1961, Yang *et al.*, 2000). Desta forma, em função das propriedades físicas dos fluidos e da taxa de dissipação de energia por unidade de massa, as gotas devem assumir um determinado tamanho médio e uma certa distribuição de tamanhos, que devem permanecer constantes por um tempo indefinido se nenhuma alteração na frequência de agitação ou temperatura do sistema for realizada. Se uma nova frequência de agitação for estabelecida e mantida constante por um período de tempo suficiente, um novo equilíbrio dinâmico deve ser atingido (Church e Shinnar, 1961). Segundo Yuan *et al.* (1991), na maioria dos sistemas reais de dispersões do tipo líquido-líquido, onde o quebramento e a coalescência estiverem presentes, o tamanho médio das gotas será determinado pelo equilíbrio dinâmico entre estes dois fenômenos. Porém, em um sistema de polimerização em suspensão, as propriedades físicas da fase dispersa (densidade, viscosidade e tensão interfacial) variam consideravelmente durante o curso da reação, impedindo que o equilíbrio dinâmico seja efetivamente atingido.

Chen e Middleman (1967) realizaram medidas de transmissão de luz para determinar o tempo necessário para que diferentes sistemas líquido-líquido, bastante diluídos (baixo *holdup*), atingissem o equilíbrio dinâmico. Com o uso de um galvanômetro, os autores consideram que o equilíbrio era atingido quando o instrumento indicava uma leitura constante por um período de aproximadamente 15,0 minutos. Pelo fato destes resultados não serem o foco do estudo, os mesmos não foram apresentados no artigo citado, apenas a técnica empregada para a determinação do tempo necessário para o sistema atingir o equilíbrio dinâmico.

Lazrak et al. (1998) determinaram o tempo para que o sistema disperso água-metacrilato de metila atingisse o equilíbrio dinâmico em diferentes condições de agitação. Os resultados obtidos pelos autores mostraram que, para um sistema com um *holdup* de 0,1, o tempo para o que o equilíbrio dinâmico fosse atingido foi praticamente independente da frequência de agitação empregada. Então, em todos os experimentos, considerando um *holdup* de 0,1, uma concentração de poli(álcool vinílico) (*PVA* – grau de hidrólise de 88,0 %) de 0,5 g/l, e mantendo a temperatura em 70°C, o sistema levou cerca de 30,0 minutos para que o diâmetro médio de *Sauter* estabilizasse em um determinado valor.

Conforme foi visto no início desta seção, a formação da dispersão monômero-água no início da reação pode ser tratada de forma semelhante a qualquer outra dispersão do tipo líquido-líquido (*Machado*, 2000). Desta forma, os pesquisadores sempre buscaram subsídios nos estudos de dispersões do tipo líquido-líquido, em sistemas sem reação química, para compreender o processo de formação da suspensão nos processos de polimerização heterogêneos. Na literatura, é possível encontrar uma grande quantidade de trabalhos que abordam de alguma forma o estudo do comportamento de dispersões líquido-líquido em tanques de mistura (*Shinnar*, 1961, *Chen e Middleman*, 1967, *Sprow*, 1967, *Coulaloglou e Tavlarides*, 1976, *Arai et al.*, 1977, *Coulaloglou e Tavlarides*, 1977, *Braginskii e Belevitsakya*, 1992), e que auxiliam na compreensão do processo de formação das gotas e partículas em polimerizações em suspensão.

O único problema destes estudos é que suas conclusões são válidas apenas para sistemas com baixa fração volumétrica da fase dispersa (*holdup*). Isto não permite que as mesmas conclusões possam ser extrapoladas diretamente aos processos de polimerização em suspensão, nas quais um *holdup* geralmente alto (acima de 40%) é empregado. Nos sistemas com baixo *holdup*, a influência da coalescência nas características morfológicas da dispersão é

insignificante. Já nos processos industriais de polimerização em suspensão, o *holdup* normalmente é alto (aproximadamente 0,5) e a coalescência não pode ser desprezada, pois tem papel fundamental na determinação das características finais das partículas. Contudo, os estudos mencionados são fundamentais para compreender como o fenômeno do quebraamento das gotas ocorre em um tanque de mistura turbulenta. Segundo *Arai et al.* (1977), o conhecimento do quebraamento de uma gota em um meio turbulento é essencial para determinar os tamanhos das partículas.

Quando dois líquidos imiscíveis são agitados em um tanque, forma-se uma dispersão de um dos fluidos no outro. Conforme foi mencionado anteriormente, as características morfológicas desta dispersão, como o tamanho médio e a distribuição do tamanho das gotas, dependem das condições da agitação e das propriedades físicas dos dois fluidos. Assumindo a hipótese de isotropia local na mistura turbulenta, o tamanho médio das gotas deve ser determinado pelos acontecimentos ao redor de cada uma destas gotas, em um volume de fluido muito pequeno (*Shinnar*, 1961).

Assim, qualquer uma das gotas presentes neste pequeno volume de fluido, ou seja, em uma escala de turbulência suficientemente pequena, estarão expostas a forças inerciais, devido às flutuações da velocidade, e de cisalhamento viscoso. Se as gotas tiverem um tamanho muito maior que a micro-escala de turbulência (η), as forças viscosas podem ser desprezadas e as gotas ficam sujeitas ao regime dinâmico do subintervalo inercial. Neste caso, as flutuações de velocidade no pequeno volume que envolve uma gota tendem a causar uma oscilação na forma esférica estável da mesma. Se a deformação sofrida pela gota for suficientemente grande, então a gota se tornará instável e quebrará em dois ou mais fragmentos (*Shinnar*, 1961).

Sob condições de elevada energia turbulenta, ou seja, em frequências de agitação consideravelmente altas, é possível produzir gotas menores que a micro-escala de turbulência. Neste caso, as gotas encontram-se submetidas ao regime dinâmico do subintervalo viscoso, e a probabilidade de ocorrer o quebraamento destas gotas é muito pequena. Normalmente, as gotas são consideradas muito pequenas quando comparadas com a macro-escala de turbulência, porém, quando comparadas à micro-escala dissipativa, elas passam a ser consideradas muito grandes (*Chen e Middleman*, 1967).

Segundo *Chen e Middleman* (1967), em uma dispersão mantida sob vigorosa agitação, o

campo de escoamento turbulento pode ser descrito por uma função que representa o espectro de energia do sistema $E(k_w)$, sendo que o termo $E(k_w).dk_w$ representa a energia transferida por unidade de massa da fase contínua (ε). Sabe-se ainda que esta energia está associada às flutuações do número de onda da mistura turbulenta, desde k_w até k_w+dk_w , e depende diretamente da taxa de dissipação de energia (ε). Quando uma gota é formada em um sistema como este, a mesma é estabilizada por sua energia superficial $E_{sup.}$, que se opõe à energia turbulenta do sistema. Estas energias são representadas, respectivamente, pelas seguintes equações:

$$E_{sup.} = 4 \cdot \pi \cdot d^2 \cdot \sigma_{int.} \quad (2.1)$$

$$E_{urb.} = \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot d^3 \cdot \varepsilon \quad (2.2)$$

onde:

$$\varepsilon = \int_{1/d}^{\infty} E(k_w) dk_w \quad (2.3)$$

A Equação (2.3) indica que apenas a energia associada às flutuações das escalas menores que $k_w=1/d$ são consideradas, pois os vórtices maiores que este valor não devem causar o quebraamento das gotas, mas apenas transportá-las através da mistura turbulenta.

Então, para que uma gota se torne instável, a energia cinética das oscilações da mesma, devido às flutuações turbulentas, deve superar sua energia superficial devido à tensão interfacial do sistema. A razão entre estas duas energias é conhecida como número de *Weber* (We), representado pela Equação 2.4. A maioria dos autores sugere que o quebraamento da gota ocorre apenas quando o número de *Weber* crítico ($We_{crit.}$) é atingido. As primeiras aproximações para modelar o quebraamento das gotas em suspensões líquido-líquido assumem que existe um diâmetro mínimo e máximo, entre os quais as gotas dispersas são estáveis (*Vivaldo-Lima et al.*, 1997). Portanto, assume-se que deva existir um diâmetro máximo ($d_{máx.}$) para o qual a gota ainda é estável. Acima deste tamanho, a gota deve quebrar-se em dois ou mais fragmentos.

$$We = \frac{\rho_c \cdot N^2 \cdot d^3}{\sigma_{int.}} \quad (2.4)$$

O número de *Weber* crítico pode ser calculado substituindo-se o diâmetro da gota (d) pelo seu máximo valor estável ($d_{máx.}$) na Equação 2.4. De acordo com *Arai et al.* (1977), o

conhecimento do diâmetro máximo estável é especialmente importante para elucidar o mecanismo de quebra de uma gota, e permitir o correto tratamento teórico deste fenômeno.

Na literatura, é possível encontrar um grande número de estudos de dispersões líquido-líquido, em que os autores propõem diferentes correlações para estimar o diâmetro médio mínimo e máximo das gotas. A revisão sobre polimerização em suspensão publicada por *Yuan et al.* (1991) apresenta uma lista com um grande número de referências relacionadas a este assunto.

Shinnar (1961) estabeleceu que o tamanho médio das gotas em uma dispersão do tipo líquido-líquido em tanques agitados, após o sistema atingir o equilíbrio dinâmico, depende fortemente das condições da agitação. Desta forma, o autor considera que as gotas quebram em regiões de alto cisalhamento, muito próximas ao agitador (processo a). Além disso, as gotas também devem quebrar devido às variações de pressão e da velocidade turbulenta na superfície de cada uma delas (processo b). Finalmente, o escoamento turbulento ainda pode causar o aumento ou a diminuição da frequência de coalescência das gotas (processo c). Em uma dispersão do tipo líquido-líquido, todos estes processos ocorrem simultaneamente, porém em diferentes escalas de turbulência. O processo de quebra na região do agitador (a) ocorre na macro-escala de turbulência, enquanto que os outros dois processos (b e c) ocorrem na micro-escala de turbulência.

Os experimentos conduzidos por *Sproy* (1967), em um tanque agitado operando em regime batelada, mostraram que o tamanho das partículas é fortemente dependente da posição no tanque, sendo menor na região próxima à extremidade do impelidor, e maior no fundo do tanque. O autor ainda verificou que o aumento da frequência de agitação aumenta a predominância do quebra na região do impelidor, e que o controle da coalescência apenas poderia ser realizado em outras localidades do tanque.

Coulaloglou e Tavlarides (1976) afirmaram que a taxa de dissipação de energia e os parâmetros da turbulência local do campo de escoamento variam com a distância a partir da extremidade do impelidor. Apesar desta variação ser contínua, costuma-se dividir o tanque agitado em duas regiões que diferem substancialmente em termos das características macroscópicas e microscópicas do escoamento. Próximo ao impelidor, verifica-se uma alta taxa de dissipação de energia, enquanto que em regiões mais afastadas, ou seja, na região de circulação, esta taxa é baixa. Os autores reportam que na região do impelidor, o diâmetro médio

das gotas deve ser sete vezes menor do que na região de circulação, caso o tempo de residência da fase dispersa em cada região seja suficiente para que condições de equilíbrio sejam atingidas.

Dowding e Vincent (2000) corroboraram com as conclusões de *Coulaloglou e Tavlarides (1976)*, ressaltando que em um reator tipo tanque agitado, operando em regime batelada, o quebraamento e a coalescência ocorrem em regiões diferentes do equipamento. A coalescência ocorre predominantemente na região de circulação do escoamento, onde a tensão de cisalhamento é baixa, enquanto o quebraamento deve ocorrer principalmente nas regiões de elevado cisalhamento, como as vizinhanças do agitador.

Pelo fato do cisalhamento na região do impelidor ser diferente e consideravelmente maior do que no resto do tanque, *Villalobos (1989)* relata que o mecanismo de quebraamento das gotas ocorre de forma diferente nestas duas regiões do tanque. Na região do impelidor, o quebraamento das gotas deve ocorrer por estiramento e pela fragmentação turbulenta, enquanto que no resto do tanque, o quebraamento deve ocorrer devido aos distúrbios de pressão e pelo cisalhamento viscoso.

Na zona de alta taxa de dissipação de energia (elevado cisalhamento), o mecanismo de *quebraamento por estiramento* compõe-se de duas etapas seqüenciais, após a gota adentrar a região de vórtice causado pelo agitador. Primeiro, o gradiente de velocidade entre o vórtice e o líquido que o circunda causa um estiramento na gota, deixando-a com uma forma alongada. Depois, se o estiramento for suficientemente grande para criar uma condição interfacial instável, as gotas alongadas se fragmentam em gotas menores. Já o mecanismo de *quebraamento por fragmentação turbulenta* consiste na rápida desintegração de uma gota relativamente grande que adentra a região do vórtice, causada pela extremidade do impelidor.

Na região de circulação, onde a taxa de dissipação de energia é bem menor que na região do agitador, conforme foi mencionado, as gotas podem quebrar por distúrbios de pressão ou por cisalhamento viscoso. No mecanismo de *quebraamento por distúrbios de pressão*, quando as gotas estão suspensas em um escoamento turbulento, elas estão expostas a distúrbios de pressão devido às flutuações na velocidade do campo de escoamento. Então, as gotas oscilam com o fluido que as circunda devido às flutuações da pressão local, assumindo que a densidade e a viscosidade da fase dispersa sejam semelhantes à da fase contínua. As flutuações de pressão produzem uma energia cinética turbulenta nas gotas, que provavelmente quebrarão quando esta energia superar

sua energia superficial devido à tensão interfacial do sistema.

Finalmente, o *quebramento por cisalhamento viscoso* ocorre quando o diâmetro da gota é consideravelmente menor que a micro-escala de turbulência, ou seja, menor que tamanho dos vórtices (redemoinhos) dissipativos. Isto significa que a gota encontra-se sujeita à dinâmica do subintervalo viscoso da turbulência, e que a força cinética para seu quebramento depende da viscosidade da fase contínua. Desta forma, a força resultante para o quebramento da gota nestas condições será exclusivamente devido aos efeitos do cisalhamento viscoso.

Em um tanque agitado, se a fração volumétrica da fase dispersa for suficientemente grande, o que é o caso das reações de polimerização em suspensão conduzidas industrialmente, a coalescência das gotas é significativa e não pode ser desprezada (Yuan *et al.*, 1991). Considerando ainda a primeira fase de uma reação de polimerização em suspensão, onde a viscosidade da fase dispersa é semelhante à da fase contínua, juntamente com todos os mecanismos de quebramento descritos anteriormente, ocorre também a coalescência das gotas.

Segundo Villalobos (1989), a coalescência pode ser inteiramente descrita pela colisão entre as gotas. Vivaldo-Lima *et al.* (1997) relata que as gotas se movem aleatoriamente e que o mecanismo de colisão das mesmas é similar ao das moléculas de um gás ideal, conforme a teoria cinética dos gases. De acordo com (Shinnar, 1961), nem todas as colisões resultam em coalescência imediata. Isto se deve à presença de um filme líquido que se forma entre as gotas no momento da colisão. Este filme, constituído pela fase contínua, age como se fosse um amortecedor elástico, podendo causar o recuo das gotas em rota de colisão. Então, à medida que duas ou mais gotas se aproximam, a fase contínua existente entre elas sofre uma diminuição em sua espessura, sendo gradualmente drenada, devido a efeitos difusivos. Logo, se a energia de adesão entre as gotas for suficiente para mantê-las juntas até que o filme atinja uma espessura limite, a fronteira existente entre elas se rompe e as gotas coalescem.

Na ausência de estabilizantes químicos, a taxa de coalescência das gotas depende das condições da turbulência (Brooks, 1990). As flutuações na velocidade turbulenta local podem tanto aumentar a frequência das colisões, como também diminuí-la. Quando a intensidade da turbulência é aumentada (aumento na taxa dissipativa de energia por unidade de massa da fase contínua – ϵ), a coalescência aumenta devido ao aumento na frequência de colisões e da energia cinética das colisões. Porém, esta energia turbulenta pode ser aplicada de tal forma sobre as

gotas, que elas podem se separar novamente antes da coalescência ocorrer. Quando a energia cinética de duas gotas em rota de colisão for maior que a energia de adesão das mesmas, então poderá ocorrer a separação destas gotas. Caso contrário, as gotas coalescem. Desta forma, dependendo das propriedades físicas do sistema, a taxa de coalescência pode ser acelerada ou retardada pela turbulência do meio.

Se agentes estabilizantes (protetores coloidais) forem adicionados a uma dispersão do tipo líquido-líquido, a taxa de coalescência pode ser reduzida, pois estes compostos causam um aumento no tempo de drenagem do filme líquido protetor presente entre as gotas durante uma colisão, além de atuarem como uma barreira mecânica. Os mecanismos de estabilização de dispersões do tipo líquido-líquido e de polimerizações em suspensão serão vistos detalhadamente na próxima seção.

Villalobos (1989) afirma que a energia cinética da colisão de uma gota determina sua energia de adesão e, conseqüentemente, a frequência de colisões desta gota. Para *Shinnar* (1961), a eficiência para prevenção da coalescência depende do diâmetro de cada uma das gotas, uma vez que as forças inerciais e de adesão destas gotas são diferentes funções do diâmetro destas gotas. Assim, para gotas muito pequenas, a energia turbulenta aplicada a um par de gotas deve ser insuficiente para superar sua energia de adesão. Portanto, dependendo das propriedades físicas do sistema e da intensidade da agitação, haverá um diâmetro mínimo da gota ($d_{min.}$) acima do qual as flutuações da velocidade turbulenta conseguem eficientemente prevenir a coalescência. Abaixo deste diâmetro, as gotas saem do intervalo de estabilidade e ficam sujeitas apenas ao mecanismo de coalescência, pois além da energia de adesão ser maior que energia cinética turbulenta, as gotas são muito pequenas para sofrerem qualquer um dos mecanismos de quebramento citados anteriormente.

Então, em uma dispersão do tipo líquido-líquido, os mecanismos descritos para o quebramento e coalescência das gotas ocorrem de forma contínua e simultânea, competindo um com o outro até que um equilíbrio dinâmico entre eles seja atingido. Quando isto ocorrer, a distribuição dos tamanhos e o tamanho médio das gotas serão definidos. Porém, em uma reação de polimerização, as propriedades físicas da fase dispersa, como a densidade, a viscosidade e a tensão interfacial, variam com o avanço da reação. Isto faz com que os mecanismos de quebramento e coalescência se manifestem de forma diferente durante os três diferentes estágios

caracterizados em uma polimerização em suspensão em pérolas. Com isso, o equilíbrio entre o quebramento e a coalescência é constantemente alterado e as partículas sofrem alteração de tamanho.

De acordo com *Shinnar* (1961), no primeiro estágio de uma reação de polimerização em suspensão, os efeitos da energia elástica e viscosa podem ser praticamente desprezados devido à baixa viscosidade da fase dispersa. Então, a dispersão das gotas é dominada pela ação da energia interfacial do sistema e independente da viscosidade da fase dispersa. Neste processo, a tensão interfacial é reduzida devido à adição de agentes estabilizantes, o que causa um aumento no quebramento das gotas e uma diminuição da coalescência das mesmas. Desta forma, o quebramento das gotas predomina sobre a coalescência no primeiro estágio da reação, e o tamanho médio das gotas não deve aumentar muito. Neste estágio, o processo é dominado pela energia interfacial do sistema.

À medida que a conversão aumenta, a viscosidade da fase dispersa também aumenta e cada vez mais rapidamente, se opondo às forças relacionadas ao quebramento das gotas. Em determinado momento, a energia viscosa se torna maior que a energia interfacial, interferindo no comportamento do quebramento e da coalescência das gotas. Com isso, ocorre um aumento na resistência ao quebramento, que ocorre cada vez com menor frequência. Quando a viscosidade da fase dispersa atinge um valor crítico, o primeiro estágio termina e inicia-se o segundo. Neste momento, o quebramento tende a cessar, enquanto a coalescência continua de maneira predominante. Desta forma, as gotas tendem apenas a coalescer, aumentando consideravelmente seu tamanho médio durante este estágio. Por este motivo, é extremamente importante a presença de um ou mais agentes estabilizantes neste estágio da reação para prevenir uma coalescência desastrosa que leve à instabilidade e perda da suspensão. No segundo estágio, o processo é dominado pela energia viscosa da fase dispersa.

Com o aumento contínuo da conversão, a viscoelasticidade das gotas aumenta tão rapidamente quanto a viscosidade da fase dispersa, fazendo com que as gotas se tornam partículas rígidas. O aumento da elasticidade reduz a coalescência das gotas e, conseqüentemente, o crescimento delas. Em determinado momento, a energia elástica supera a energia viscosa. Quando isto acontece, as gotas já estão tão duras que são incapazes de coalescerem umas com as outras. A partir deste momento, inicia-se o terceiro estágio, onde não há mais o pronunciamento

de nenhum dos dois fenômenos estudados nesta seção, o quebramento e a coalescência das gotas. Conseqüentemente, as gotas não mudam mais suas características morfológicas, a não ser pela contração de volume característica das reações polimerização, e passam a ser chamadas de partículas. Então, o sistema passa a se comportar como se fosse uma suspensão do tipo sólido-líquido. Quando isto ocorre, significa que o ponto de identificação das partículas (*PIP*) foi atingido. Neste último estágio, a energia elástica domina o processo de polimerização em suspensão.

2.3.1.3) Os Mecanismos de Estabilização das Gotas em Polimerizações em Suspensão

Os agentes estabilizantes, também denominados de agentes de suspensão ou dispersantes, são fatores chave em uma polimerização em suspensão, pois são capazes de controlar a grande tendência a coalescência das gotas na fase crítica da reação, ou seja, durante o pronunciamento do efeito gel. Conseqüentemente, possuem uma influência direta nas características morfológicas das partículas obtidas no final da reação. Um grande número de agentes estabilizantes e suas aplicações estão relatadas em diversas patentes na literatura ou retidas como segredo industrial.

Os três principais tipos de agentes estabilizantes são:

- *Polímeros orgânicos solúveis em água*: são polímeros naturais, polímeros naturais modificados ou polímeros sintéticos;
- *Pós inorgânicos insolúveis em água*: Mg, Ca, sais de Al.
- *Mistura de estabilizantes*: são polímeros orgânicos com pós inorgânicos, ou pós inorgânicos com surfactantes.

Os estabilizantes poliméricos, mais especificamente os polímeros orgânicos solúveis em água), agem de duas formas. Primeiramente, diminuem a tensão interfacial entre as gotas de monômero e a água para promover uma melhor dispersão das gotas. Segundo, as moléculas do estabilizante são adsorvidas na superfície das gotas de monômero, produzindo um filme protetor capaz de prevenir a coalescência quando uma colisão ocorre.

As vantagens dos pós inorgânicos, quando comparados aos polímeros orgânicos, são as seguintes: o estabilizante inorgânico pode ser facilmente removido com ácido diluído; a quantidade de depósito de polímero nas paredes do reator decresce, favorecendo a taxa de

transferência de calor; pós inorgânicos são usualmente mais baratos; a poluição ambiental também é menor (porém, existe a necessidade de instalação de uma unidade de decantação, para retirada do pó, e outra de equalização do pH para a neutralização do ácido).

Em um sistema agitado contendo água e óleo, os agentes estabilizantes agem nas superfícies das gotas, inibindo a coalescência através das forças de repulsão. Para uma dispersão de óleo (fase dispersa) em água (fase contínua) instável, as forças de atração das gotas de óleo levam a coalescência e, no pior caso, à separação das fases. A força de atração é inversamente proporcional ao tamanho das gotas e a distância entre elas, e diretamente proporcional a sua concentração.

Suspensões estáveis são obtidas quando as forças repulsivas entre as partículas excedem as forças de atração. Dois mecanismos básicos podem ocorrer para aumentar a estabilidade de uma suspensão, evitando a coalescência: a *estabilização eletrostática* e a *estabilização estérica*. Estes mecanismos ainda podem ser combinados, resultando em um terceiro mecanismo, conhecido como *estabilização eletroestérica*.

As forças de repulsão podem se originar basicamente através de três mecanismos: do desenvolvimento de cargas elétricas na gota, em decorrência da interação da sua superfície com o meio aquoso (estabilização eletrostática); da adsorção superficial de polímeros de cadeias longas, que dificultam a aproximação das gotas por impedimento mecânico (estabilização estérica); ou da adsorção específica de moléculas com grupos ionizáveis ou polieletrólitos na superfície das gotas (mecanismo eletroestérico), no qual os íons provenientes da dissociação desses grupos ionizáveis somam uma barreira eletrostática ao efeito estérico. Todos esses fenômenos alteram a interface água-óleo do sistema, promovendo a dispersão das gotas.

Na *estabilização eletrostática*, forma-se uma nuvem de íons ao redor de cada gota de óleo, conhecida como dupla camada elétrica. À medida que a gota se movimenta, a nuvem de íons é arrastada junto com ela, de modo que a repulsão eletrostática entre estas nuvens tende a manter as gotas afastadas.

Na *estabilização estérica*, ocorre a adsorção de moléculas poliméricas sobre a superfície das gotas de óleo, formando uma espécie de colóide protetor ao redor delas. Assim, as gotas são envolvidas por um protetor coloidal e ficam mecanicamente impedidas de se aproximarem o

suficiente para entrar no campo de atuação das forças de *Van der Waals* e, deste modo, a suspensão permanece estável.

A *estabilização eletroestérica* é uma combinação dos dois mecanismos anteriores. Neste caso, o polímero adsorvido sobre as gotas de óleo é um polieletrólito, que se dissocia na fase líquida. Além da barreira mecânica polimérica, há também uma barreira eletrostática devida aos íons provenientes da dissociação do polieletrólito.

Cada um destes mecanismos de estabilização, atuando em uma dispersão do tipo óleo em água, está ilustrado na Figura 2.2:

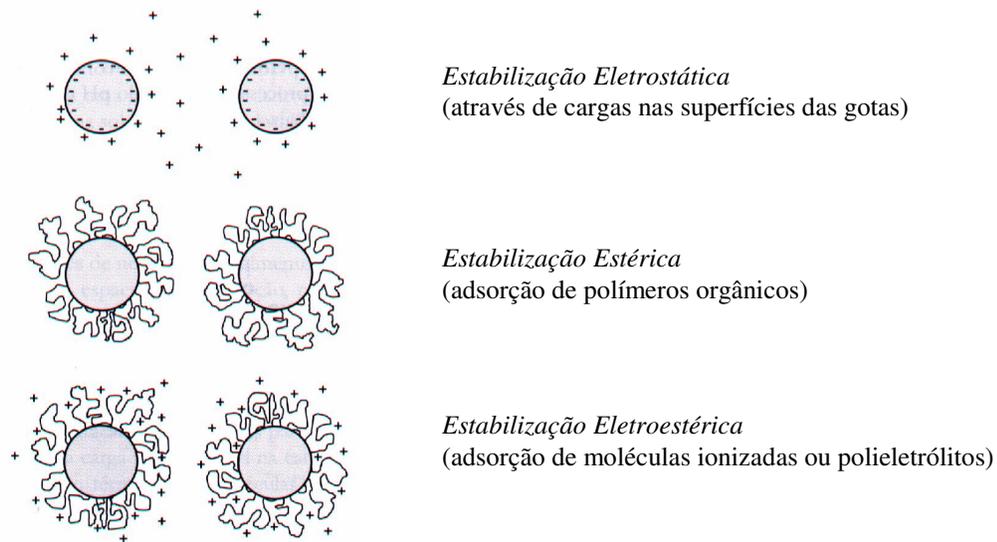


Figura 2.2 – Ilustração dos mecanismos de estabilização das suspensões.

Em uma polimerização em suspensão, o agente estabilizante deve inicialmente estabilizar a dispersão das gotas e, com o aumento da viscosidade, mais precisamente após o início do efeito gel, deve prevenir a coalescência das gotas, mantendo a suspensão estável até o final da reação.

2.4 – Processos Contínuos de Polimerização

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). Sistemas operando em batelada são vantajosos porque garantem que todas as partículas tenham o mesmo tempo de residência dentro do reator e, conseqüentemente, a mesma conversão é alcançada em cada uma das partículas, fornecendo um polímero com propriedades bastante homogêneas. Além disso, os reatores batelada são relativamente fáceis de serem operados e apresentam boa flexibilidade de produção.

Processos em batelada são preferíveis quando se deseja produzir polímeros com uma larga faixa de variação de pesos moleculares, usualmente conhecidos como *grades* (Pinto, 1990.a), porém apresentam capacidade de produção limitada quando comparados aos processos contínuos devido ao elevado tempo ocioso das autoclaves, resultante das operações de carregamento, aquecimento, resfriamento, descarregamento e limpeza do equipamento. Outra vantagem dos processos descontínuos é que os mesmos apresentam um controle relativamente fácil das condições da reação e das propriedades do polímero. As desvantagens deste tipo de processo incluem a variabilidade na qualidade do polímero produzido a cada batelada (Paquet e Ray, 1994.I), além da grande quantidade desperdiçada no caso da perda de uma carga, com o subsequente problema de disposição da batelada perdida (Dowding e Vincent, 2000).

Apesar dos processos em batelada serem amplamente utilizados na produção comercial de polímeros em suspensão, sua limitada capacidade de produção tem se tornado cada vez mais um obstáculo para as indústrias atenderem as necessidades atuais do mercado consumidor de plásticos. O crescente aumento no consumo mundial dos materiais poliméricos nas últimas décadas, além da alta competitividade de mercado existente entre as indústrias, fizeram com que as mesmas procurassem formas alternativas para aumentar suas capacidades de produção e reduzirem seus custos de processo, aumentando assim o lucro associado ao produto final. Neste cenário, os processos contínuos passaram a ter uma atenção especial, pois apresentavam as características ideais para que as indústrias alcançassem seus objetivos financeiros e de comprometimento com a qualidade do produto, ou seja, elevada taxa de produção de um polímero com propriedades constantes (Mayer et al., 1994, Abad et al., 1995).

De uma forma geral, os processos contínuos são capazes de aumentar a capacidade produtiva de uma planta industrial, oferecer um custo fixo e operacional reduzido, melhorar a capacidade de troca térmica (Penlidis *et al.*, 1989, Iabbadène e Bataille, 1994, Nogueira *et al.*, 2004.a), além de aumentar a qualidade do produto final, uma vez que as variações existentes entre as bateladas são eliminadas (Paquet e Ray, 1994.I, Kataoka *et al.*, 1995, Palma e Giudici, 2003). Os processos contínuos ainda são capazes de reduzir as perdas de processo no caso de problemas operacionais ou quando houver a necessidade de interrupção da linha de produção (etapas de partida, também dita *start-up*, e parada, também dita *shut-down*).

As desvantagens deste tipo de processo incluem a relativa lentidão apresentada quando se altera o *grade* (conjunto de propriedades) do polímero, e a limitação em se produzir polímeros com uma ampla faixa de variação de *grades*. Entretanto, estas desvantagens se tornam cada vez menos importantes quando se têm grandes projeções de vendas de um único tipo de polímero com propriedades específicas.

Contudo, como resultado da aplicação industrial ao longo de muitos anos, uma série de processos e melhorias daqueles já existentes é conhecida para a produção contínua de polímeros em emulsão. Em função das características inerentes a estes sistemas, não é possível aplicar as técnicas desenvolvidas para a produção contínua de polímeros em emulsão nos processos contínuos de polimerização em suspensão.

Por questões comerciais, polímeros obtidos através da técnica de polimerização em suspensão são muitas vezes preferíveis frente aos obtidos por emulsão devido à forma esférica das partículas produzidas. Os tamanhos distintos e características específicas apresentadas pelas partículas em suspensão influenciam fortemente as condições de processamento do material polimérico, as suas propriedades e a aplicação final do mesmo. Polímeros obtidos em suspensão ainda apresentam a vantagem de possuir menos impurezas e menores custos operacionais quando comparados aos polímeros obtidos em emulsão.

Desenvolvimentos técnicos para polimerizações em suspensão vêm sendo realizados com grande esforço para aumentar a capacidade de produção das plantas industriais que atualmente operam em batelada. A utilização de perfis de temperaturas, iniciadores multifuncionais, de coquetéis de iniciadores mono e multifuncionais, ou a mistura de ambos, ou até mesmo a operação de reatores batelada com elevado volume reacional, são alguns exemplos de estratégias

empregadas na otimização dos processos descontínuos de polimerização em suspensão. Porém, a pesquisa e o desenvolvimento de processos contínuos para a produção de resinas em suspensão foram muito pouco explorados até o presente momento, necessitando ainda de muito estudo e dedicação para que estes processos sejam aprimorados e efetivamente aplicados na produção comercial de resinas em suspensão.

2.4.1) O Estado da Arte:

O primeiro processo contínuo para a produção de resinas vinílicas em suspensão surgiu ainda na década de 30, patentado por *Berg et al.* (1939). Desde então, muitas outras patentes referentes a este tema foram registradas, sendo a maioria delas ainda na década de 60. Segundo *Reichert et al.*, (1983), de acordo com os reatores propostos ou combinações destes, os diferentes processos patenteados podem ser classificados mediante a forma da distribuição de tempo de residência das partículas, ou seja, larga ou estreita. Os processos que utilizam reatores com uma distribuição estreita do tempo de residência, ainda podem ser novamente classificados como processos cuja distribuição do tempo de residência é determinada pela convecção forçada ou natural. A Figura 2.3 apresenta um diagrama esquemático das classificações dos processos contínuos de polimerização em suspensão registradas em patentes.

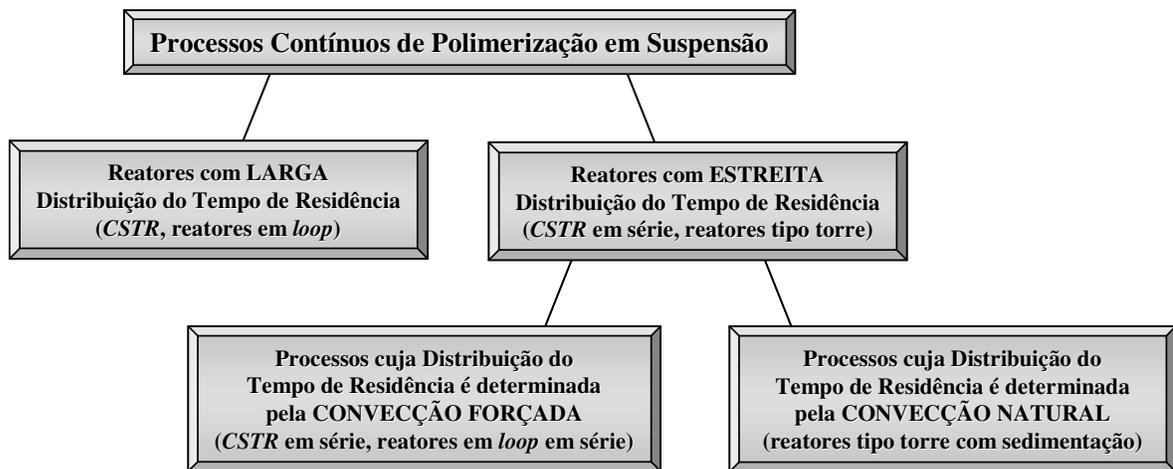


Figura 2.3 – Classificação dos processos contínuos de polimerização em suspensão registrados em patentes.

Apesar da quantidade razoável de patentes e das vantagens inerentes de uma produção contínua para polímeros em suspensão, não há nenhum relato de aplicação industrial destes

processos (Yuan *et al.*, 1991). Os motivos que limitam a aplicação de tais processos na produção comercial de resinas em suspensão incluem a dificuldade em alcançar elevados valores de conversão e obter um polímero com as propriedades desejadas, além dos problemas de incrustação no sistema (Reichert *et al.*, 1983). Altas conversões com taxas de reação relativamente baixas (característica cinética das reações de polimerização em suspensão) são difíceis de serem alcançadas em reatores contínuos. A alta viscosidade das gotas de monômero-polímero faz com que estas grudem na parede e instalações internas do reator (sensores, chicanas, agitador), além das bombas e tubulações do sistema. Ademais, conversões acima de 75 – 80 % são necessárias para que as partículas não grudem. A deposição do polímero na parede do reator durante a polimerização influencia a transferência de calor e, conseqüentemente, a qualidade do produto (Yuan *et al.*, 1991). De uma forma geral, é relativamente difícil produzir um polímero com propriedades moleculares (peso molecular e índice de polidispersão) e morfológicas (como por exemplo, o tamanho médio e distribuição dos tamanhos das partículas) homogêneas em processos contínuos (Machado, 2000).

Quando se deseja produzir continuamente polímeros em suspensão, o reator a ser utilizado deve apresentar uma estreita distribuição para o tempo de residência das partículas, não possuir instalações internas, estrangulamentos ou regiões com fase gasosa. O equipamento deve dispor de um sistema de agitação que confira um escoamento fortemente turbulento e, finalmente, possuir uma grande área de troca térmica (Reichert *et al.*, 1983).

Apesar do primeiro processo contínuo para produção de polímeros em suspensão ter sido sugerido ainda na década de 30, nenhum outro desenvolvimento foi publicado ou registrado nesta área na década seguinte. A partir da década de 50, surgiram novos processos que propunham a produção contínua de polímeros em suspensão. Alguns destes processos foram desenvolvidos e patenteados por grandes empresas químicas, como a *The Distillers Company* (Hutchinson e Staudinger, 1951), *Farbwerke Hoechst Aktiengesellschaft*, antiga *Meister Lucius & Bruning* (1955), *Union Carbide Corporation* (1961), *The Dow Chemical Company* (Stark, A. H., 1961, Warner e Leng, 1978), *The General Tire & Rubber Company* (Bingham, 1964), *Cosden Oil & Chemical Company* (Brown *et al.*, 1965), *Badische Anilin & Soda-Fabrik Aktiengesellschaft* (Krause e Wolf, 1966), *Imperial Chemical Industries Limited* (1967), *Michelin & Cie* (1967), *Gulf Oil Canada Limited* (Lanthier, 1970), *Wacker-Chemie GmbH* (Wolf e Goetze, 1976), *Hoechst Aktiengesellschaft* (Klippert *et al.*, 1984, Engelmann *et al.*, 1984), *Huntsman*

Corporation (Craig e Klingensmith, 1999) e *Basf Aktiengesellschaft* (Lay et al., 1999), porém todos estes sem relatos de real aplicação industrial dos reatores propostos. Alguns desenvolvimentos pessoais também podem ser encontrados nos bancos de patentes (Shanta, 1954, Vairetti et al., 1984, Willeke, 2000). Além disso, não há um número significativo de estudos referentes aos processos contínuos de polimerização em suspensão que tenham sido publicados em revistas científicas (Hatate et al., 1981.a, Hatate et al., 1981.b, Reichert et al., 1983, Hatate et al., 1984, Pinto, 1990.a, Pinto, 1990.b, Dowding e Vincent, 2000, Dowding et al., 2000, Qiu et al., 2000 e Dowding et al., 2001).

Conforme reportado na patente da *Farbwerke Hoechst Aktiengesellschaft* (1955), as dificuldades em se operar continuamente sistemas de polimerização em suspensão em meio aquoso, orgânico não-solvente ou ainda em meio monomérico, cujo polímero seja insolúvel (polimerização em pó), reside no problema da retirada contínua do polímero suspenso do vaso reacional. Segundo informações presentes no referido documento, o polímero suspenso deve ser transferido do reator pressurizado para um compartimento com pressão inferior, através de uma válvula ou uma rosca sem fim. Se uma válvula for usada, problemas de entupimento ou vazamento ocorrerão em pouco tempo de operação. Entretanto, se uma rosca sem fim for utilizada para remover o polímero do reator, problemas de erosão da rosca também surgirão em pouco tempo de operação devido a natureza granular e abrasiva das partículas poliméricas.

De acordo com registros de uma patente da *Union Carbide Corporation* (1961), sistemas contínuos para conduzir reações de polimerização em suspensão eram muito pouco estudados por uma série de razões. Uma delas é a dificuldade em manter a estabilidade da suspensão e controlar as propriedades morfológicas da partícula produzida, como o tamanho médio e a distribuição dos tamanhos das partículas produzidas. Além disso, nos sistemas contínuos cujas gotículas com alguma fração de polímero ($0,0 \% < X_M \leq 100,0 \%$) são quase que completamente recirculadas, ocorrem distúrbios no crescimento das mesmas devido ao seu contato com as gotas de monômero recém alimentadas ao reator. Este crescimento diferenciado ocasiona sérios problemas no controle do tamanho médio e da distribuição dos tamanhos das partículas produzidas. Outra consequência da recirculação das gotículas é o tempo de residência excessivo que algumas destas podem ter no sistema, levando a uma conversão superior à das demais gotículas existentes.

Mesmo atualmente, apesar das conhecidas vantagens inerentes aos processos contínuos de uma forma geral, e do considerável avanço tecnológico na área de simulação, instrumentação, automação e controle de processos de polimerização, a aplicação destes processos nos sistemas de polimerização em suspensão continua sendo muito pouco estudada.

Ao longo dos anos, constatou-se que a utilização de reatores contínuos para conduzir reações de polimerização em suspensão pode causar um considerável efeito no tamanho das partículas e no peso molecular do polímero formado (Tanaka e Oshima, 1988), inclusive se ocorrerem escoamentos através de regiões de contra-fluxo (*back-mixed regions*), o que resulta em uma larga distribuição de tempos de residência das partículas (Brooks, 1990). Dowding e Vincent (2000) ressaltam que um fator determinante no sucesso de projetos de reatores contínuos para polimerização em suspensão é a natureza e as propriedades de mistura das gotas. Desta forma, alguns autores concentraram seus estudos em compreender o relacionamento entre as características fluidodinâmicas do sistema e as propriedades moleculares e morfológicas dos polímeros em suspensão produzidos em reatores contínuos.

Hatate et al. (1981.a) estudaram o efeito da irradiação ultra-sônica no comportamento da reação de polimerização em suspensão do estireno em um reator tipo tanque agitado, operando em regime batelada, e em outro reator do mesmo tipo, porém operando em regime contínuo (*CSTR*). Os resultados mostraram que a irradiação ultra-sônica foi empregada com sucesso na prevenção da aglomeração das gotas durante a reação nos dois reatores testados. Apesar da irradiação ultra-sônica afetar a cinética de polimerizações em massa, quebrando o polímero formado, seu efeito foi desprezível na conversão e no peso molecular do polímero obtido nas reações em suspensão conduzidas no reator operando em regime batelada.

Porém, para o *CSTR*, os autores concluíram que, principalmente no momento do pronunciamento do efeito gel, a conversão e o peso molecular do polímero são notavelmente influenciados pelas condições operacionais que afetam a frequência de coalescência, como por exemplo, o tipo do impelidor, a frequência de agitação, as condições da irradiação ultra-sônica etc. Este comportamento foi verificado nas duas condições extremas testadas para este equipamento, ou seja, a de micro-mistura (mistura ideal) e a de segregação completa (sem interação das gotas). Isto significa que as gotas de monômero-polímero devem interagir

fortemente no reator. Para o caso da micro-mistura, ainda foi detectada a presença de dois estados estacionários para uma determinada faixa de tempos de residência.

De acordo com os autores, em reações de polimerização em suspensão conduzidas em reatores tipo *CSTR*, tanto a conversão do monômero, quanto o peso molecular do polímero formado, são afetados pela frequência de coalescência das gotas. Desta forma, como a irradiação ultra-sônica influencia a coalescência e a redispersão das gotas, espera-se que a cinética de uma reação conduzida sob irradiação seja diferente da cinética de uma reação conduzida sem irradiação devido à influência desta nas propriedades da mistura turbulenta do sistema.

Ainda no mesmo ano, *Hatate et al.* (1981.b) estudaram o efeito da coalescência e da redispersão das gotas na reação de polimerização do estireno em um *CSTR*. Os autores utilizaram o método de *Monte Carlo* para simular o sistema e obter informações mais detalhadas sobre o efeito da interação entre as gotas no comportamento do reator. O modelo para a coalescência e redispersão das gotas considera que todas as partículas possuem a mesma massa e são constantes em número no reator, que duas gotas coalescem em um determinado tempo e se redispersam instantaneamente para formar duas gotas idênticas, e que a probabilidade de ocorrer a coalescência e a redispersão é a mesma para todas as gotas. Desta forma, variando o parâmetro do modelo referente à frequência de coalescência (ω_c), os autores verificaram que diferentes curvas de conversão ao longo do tempo de residência médio eram obtidas, confirmando a influência do grau de interação entre as gotas no consumo do monômero durante a reação. Além disso, os autores descobriram que a faixa de tempo de residência, na qual os múltiplos estados estacionários existem, torna-se cada vez mais larga à medida que a interação entre as partículas aumenta.

Em um estudo complementar aos dois anteriores, *Hatate et al.* (1984) utilizaram o método de *Monte Carlo* para simular o efeito da interação das gotas no comprimento das cadeias poliméricas produzidas ao longo da reação. Assim como nos resultados para a conversão, o peso molecular do polímero foi fortemente influenciado pelos efeitos da coalescência e redispersão. Além disso, mesmo nos casos de baixa interação entre as partículas, observou-se a presença de múltiplos estados estacionários. Finalmente, os autores concluíram que a hipótese de micro-mistura completa é adequada para ser aplicada na polimerização em suspensão do estireno em um *CSTR*. Porém, apenas se ocorrerem duas ou mais interações por minuto entre cada uma das gotas.

Alguns anos mais tarde, *Pinto* (1990.a) estudou o comportamento estático e dinâmico de reatores contínuos tipo tanque agitado (*CSTR*) na polimerização em massa e em suspensão do cloreto de vinila. Um modelo matemático relativamente simples foi desenvolvido para simular o reator. Os resultados indicaram que, independente do tipo de reator empregado, adiabático ou não, e do tipo de reação conduzida, massa ou suspensão, múltiplos estados estacionários devem ser esperados para uma determinada faixa de condições operacionais. Além disso, ciclos limitados e fenômenos oscilatórios foram detectados em ambos os reatores, mas na maioria das vezes estes eventos se pronunciaram em situações de alta temperatura e tempos de residência médios muito pequenos. Apesar de o autor ter afirmado que o comportamento dinâmico de reatores de polimerização em suspensão deva ser muito mais complexo do que apresentado no estudo, os resultados são totalmente válidos para situações em que um grande excesso de agente estabilizante é adicionado no sistema reacional. Em outras palavras, os resultados são válidos apenas para situações nas quais a interação entre as gotas é suficientemente baixa (mistura segregada).

Apesar da consideração de micro-mistura perfeita ser plausível para um sistema de polimerização em massa, esta hipótese não representa fielmente a realidade de um sistema reacional em suspensão, principalmente se a fase contínua e o agente estabilizante estiverem presentes em grandes quantidades. Em outras palavras, quanto menor o *holdup*, menor é a transferência de massa entre as gotas e, conseqüentemente, mais segregado será o sistema. Porém, não se pode afirmar o quão segregado ou misturado o sistema deve ser em determinada condição operacional, pois o relacionamento entre o mecanismo de transferência de massa e as variáveis de processo não é suficientemente conhecido.

Para provar esta afirmação e complementar seu estudo preliminar (*Pinto*, 1990.a), *Pinto* (1990.b) investigou o efeito da segregação das gotas no comportamento dinâmico de reatores tipo *CSTR* empregados na polimerização em suspensão do cloreto de vinila. As hipóteses de micro-mistura e mistura segregada foram confrontadas utilizando-se um modelo matemático desenvolvido para permitir o cálculo dos estados estacionários e analisar as respectivas estabilidades dinâmicas. O modelo desenvolvido é dependente do número de partículas dentro do reator em um determinado tempo, e assume que a diferença entre as partículas no sistema, a cada intervalo de tempo, deve-se apenas à idade das mesmas e de suas respectivas histórias de reação.

Os resultados mostraram que a estrutura dinâmica dos reatores tipo *CSTR*, com mistura segregada, aplicados em reações de polimerização em suspensão, é muito similar à estrutura apresentada pelos mesmos reatores, porém com micro-mistura perfeita. Assim como os reatores de mistura perfeita, os reatores segregados também podem apresentar multiplicidade de estados estacionários e, em alguns casos, problemas de estabilidade. A grande diferença entre os reatores segregados e os de micro-mistura é que, ao contrário deste último, os segregados são capazes de evitar os problemas de oscilações auto-sustentáveis e permitir que o estado estacionário seja sempre alcançado de forma suave. Uma característica do modelo segregado é que ele não permite uma conversão de 100%. Esta conversão limite não é observada com o modelo de micro-mistura perfeita, pois considera-se que a mistura monômero-iniciador recém alimentada ao reator se distribui uniformemente entre todas as gotas suspensas, e que a reação pode continuar em qualquer ponto do reator, mesmo que lentamente.

Sem considerar os reatores contínuos tipo tanque agitado (*CSTR*), *Imamura et al.*, 1993 classificaram os reatores contínuos para polimerizações em suspensão em dois tipos: os reatores tubulares (*Dowding et al.*, 2000, *Dowding et al.*, 2001) e os de escoamento tipo *Taylor-Couette* (*Marchisio*, 2001).

Reatores tubulares são economicamente atrativos, pois sua simplicidade geométrica leva a baixos custos fixos e operacionais (*Dowding et al.*, 2000). Além disso, a grande área superficial de troca térmica que estes reatores apresentam é particularmente vantajosa para conduzir reações de polimerização devido à alta exotermicidade das mesmas. Uma outra vantagem destes equipamentos é que são muito mais simples de serem fabricados quando projetados para operar em altas pressões (*Lanthier, R.*, 1970). Apesar das vantagens que estes equipamentos apresentam, não são empregados na produção comercial de resinas em suspensão, e pouco utilizados nos sistemas de polimerização em massa ou em solução. Nestes dois últimos casos, o uso relativamente pequeno destes equipamentos a nível industrial se deve às limitações relacionadas às propriedades do produto (heterogeneidade das propriedades moleculares), aos problemas operacionais (entupimento – *flow channeling*) e o surgimento de pontos quentes (*hot spots*), além do complexo comportamento reológico exibido pela mistura reacional ao longo destes equipamentos. *Imamura et al.* (1993) ainda classificaram os reatores tubulares em dois tipos: os reatores com *loop* (*Hosogai e Tanaka*, 1992.a, *Hosogai e Tanaka*, 1992.b, *Willeke, F.*, 2000 e *Cabral et al.*, 2003) e os reatores tubulares de duas etapas (*Tanaka e Oshima*, 1988), onde na

primeira etapa não há reação. Porém, os sistemas contínuos de dois estágios, onde o primeiro atua como pré-polimerizador (*Reichert et al.*, 1983, *Tien et al.*, 1983, *Chen*, 1994 e *Nogueira*, 2001, *Nogueira*, 2003), podem ser corretamente inseridos neste grupo classificatório.

Nos reatores tubulares com *loop*, aplicados em sistemas de polimerização em suspensão, a formação da dispersão e a subsequente polimerização são conduzidas no mesmo equipamento. Nestes reatores, a geometria do *loop* pode ser totalmente circular ou retangular, com a presença de cotovelos. A circulação da suspensão pelo reator pode ser feita com impelidores de pás inclinadas (*paddle-type stirrer*) no interior do equipamento. Os resultados apresentados por *Tanaka e Oshima* (1988) e por *Hosogai e Tanaka* (1992.b) mostraram que o aumento da frequência da agitação ou da concentração de agente estabilizante resulta no estreitamento da curva de distribuição dos tamanhos das partículas. Além disso, na região de circulação da suspensão não ocorre quebraamento ou coalescência das gotas. *Dowding et al.* (2000) reforçam esta idéia afirmando que, na prática, é improvável que as forças de cisalhamento necessárias para promover o quebraamento das gotas sejam encontradas em reatores tubulares (*Reichert et al.*, 1983).

Já nos reatores de duas etapas, quando aplicados em sistemas de polimerização em suspensão, pode ou não haver reação no primeiro estágio. Se não houver reação, a dispersão é formada no primeiro equipamento e depois alimentada no reator tubular. Uma característica destes reatores é a baixa velocidade da reação (*Dowding et al.*, 2000). Caso contrário, se houver reação, o primeiro equipamento conduzirá a pré-polimerização em massa do monômero. Esta massa reacional, com uma certa fração de polímero, é então alimentada em um reator tubular e dispersa na forma de gotas de monômero-polímero devido à ação conjunta de agentes estabilizantes e uma agitação suficientemente turbulenta.

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 com a copolimerização do estireno com o divinilbenzeno. O primeiro estágio do sistema reacional operava em regime batelada e era responsável apenas por promover a formação da suspensão. Depois de estabilizada, a suspensão era cuidadosamente transferida para um tanque de armazenamento devidamente agitado, e posteriormente alimentada, através de uma bomba, a um reator tubular helicoidal de

poli(tetrafluoretileno) (*TEFLON*®), com 7,90 mm de diâmetro interno e 20,0 metros de comprimento. Com uma fração volumétrica de aproximadamente 22%, a fase dispersa era alimentada no reator com uma vazão de 180 cm³/h e polimerizada a 70°C.

Para cada uma das reações conduzidas no reator tubular, uma reação foi realizada em um reator batelada, permitindo a avaliação do efeito do método de polimerização empregado na distribuição do tamanho e no tamanho médio dos poros das partículas produzidas. A distribuição dos tamanhos das partículas obtidas no reator tubular foi consideravelmente menos dispersa do que a distribuição de partículas similares obtidas no reator batelada. A razão para esta diferença está nas taxas de cisalhamento distintas, experimentadas pelas partículas nos dois sistemas reacionais. O alargamento da distribuição no reator batelada se deve principalmente à circulação não uniforme das gotas entre as regiões de alto e baixo cisalhamento, resultando em taxas de quebra e coalescência distintas nas diferentes localidades do reator. No reator tubular, a turbulência da mistura é insuficiente para promover qualquer um dos dois fenômenos ao longo da reação, mantendo as partículas estáveis até o final da reação se uma quantidade suficiente de agente estabilizante estiver presente no meio.

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 (*Dowding et al.*, 2000). O comportamento do sistema reacional também foi avaliado variando-se o tamanho dos poros da membrana e o fluxo através da mesma. Nos dois sistemas reacionais estudados, a suspensão foi produzida em equipamentos desacoplados do sistema, transferida cuidadosamente para um tanque de armazenamento e, posteriormente, alimentada no reator tubular. Comparando a distribuição dos tamanhos das partículas obtidas em um reator batelada, com as distribuições obtidas nos dois sistemas contínuos testados, verifica-se que o uso da membrana porosa resultou em uma redução ainda maior na dispersão dos tamanhos do que a obtida com o tanque de mistura. Assim como no estudo preliminar, o método para formação da dispersão empregado, não afetou de forma significativa a porosidade das partículas produzidas.

Os autores ainda relataram que o aumento do fluxo através da membrana deve reduzir o tempo para o crescimento da gota antes do seu destacamento da superfície da membrana,

causando uma redução em seu tamanho médio. Porém, se apenas a vazão da fase orgânica for aumentada, o tempo para o crescimento da gota praticamente não é influenciado. Segundo os autores, o aumento na vazão do monômero causa um inchamento das gotas antes do seu destacamento da membrana, resultando em gotas com tamanhos maiores. Com relação ao efeito do diâmetro do poro, para cada situação testada, concluiu-se que o máximo tamanho de gota estável que se pode gerar corresponde à distância entre os centros de dois poros adjacentes.

Também utilizando um sistema de polimerização contínuo de duas etapas, *Reichert et al.* (1983) estudaram a polimerização em suspensão do acetato de vinila em suspensão. Conforme apresentado na Figura 2.4, o primeiro estágio do sistema proposto é constituído por um *CSTR*, cuja função é pré-polimerizar o monômero até 35% de conversão. O segundo estágio é composto por um reator tubular, dotado de um sistema de agitação com alguns impelidores dispostos axialmente ao longo do equipamento, que pode ser utilizado tanto na vertical como na horizontal. Quando posicionado na horizontal, é necessário um fluxo axial suficiente para arrastar as partículas (convecção forçada). Porém, quando o reator for posicionado na vertical, a separação do polímero ocorrerá naturalmente por sedimentação (convecção natural) após a densidade da fase orgânica se tornar superior à da fase aquosa. Segundo *Bishop* (1971), no caso da reação de polimerização em suspensão do estireno, cuja formulação forneça um material com propriedades similares às obtidas industrialmente, a densidade da fase orgânica se iguala a da fase aquosa quando a conversão de monômero for de aproximadamente 60%.

Independente do posicionamento do reator tubular (vertical ou horizontal), *Reichert et al.* (1983) avaliaram o efeito da variação do número de *Reynolds* axial (velocidade de escoamento através do tubo) e radial (frequência da agitação), além da razão entre o espaçamento dos impelidores e o diâmetro do reator, na distribuição do tempo de residência das partículas no tubo agitado através do número adimensional de *Bodenstein*. O número de *Bodenstein* é definido como sendo a razão entre os efeitos de mistura, representado pelo coeficiente axial de dispersão e a movimentação do fluido, podendo ser expresso conforme a equação a seguir (*Sánchez Mirón et al.*, 2004):

$$Bo = \frac{u \cdot L}{D_{axial}} \quad (2.5)$$

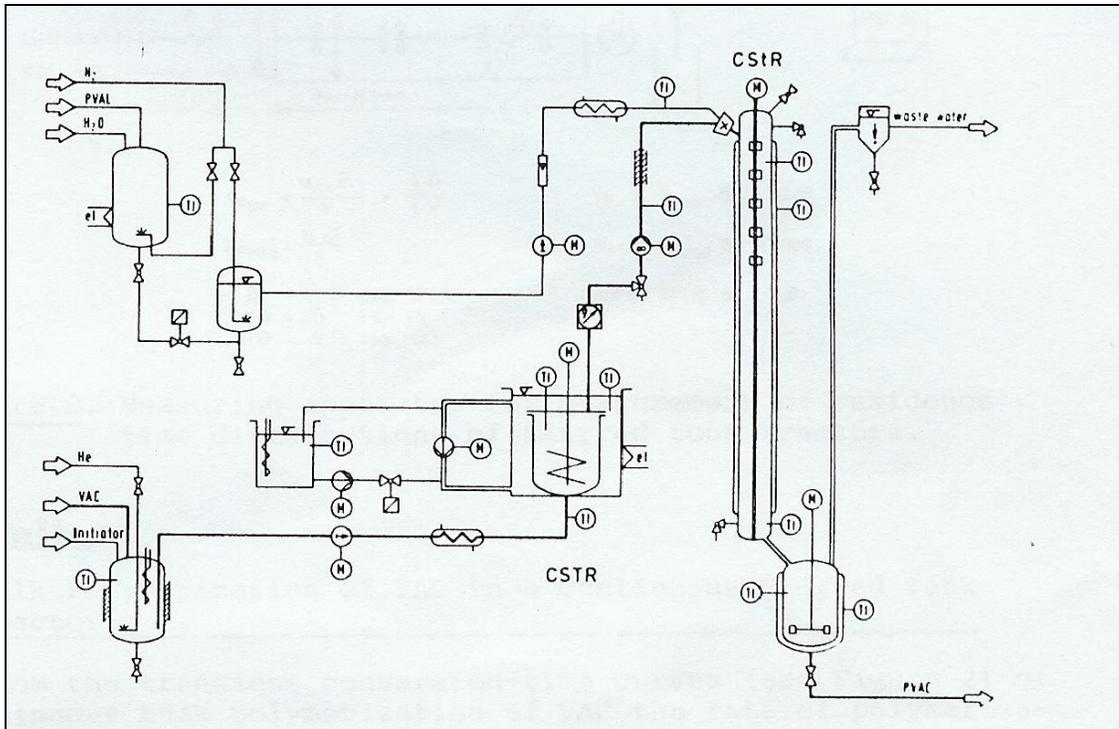


Figura 2.4 – Fluxograma do processo contínuo de polimerização em suspensão proposto por Reichert *et al.* (1983).

Os autores afirmaram que no caso de uma polimerização em suspensão com o tubo agitado na posição vertical, deve haver uma agitação mínima para impedir que as partículas precipitem antes do fim da reação. Além disso, tanto para o posicionamento vertical como para o horizontal, deve haver uma relação ótima entre o número de *Reynolds* axial e o radial, para uma determinada razão entre o espaçamento dos impelidores e o diâmetro do reator, de forma que os padrões de mistura gerados por cada um dos impelidores se desenvolvam completamente e não interajam uns com os outros. Neste caso, o número de *Bodenstein* deve atingir seu valor máximo e, conseqüentemente, o tempo de residência das partículas deve ser o mais estreito possível. A Figura 2.5 ilustra de forma esquemática a variação na forma dos padrões de mistura desenvolvidos por impelidor, em função da variação do número de *Reynolds* radial.

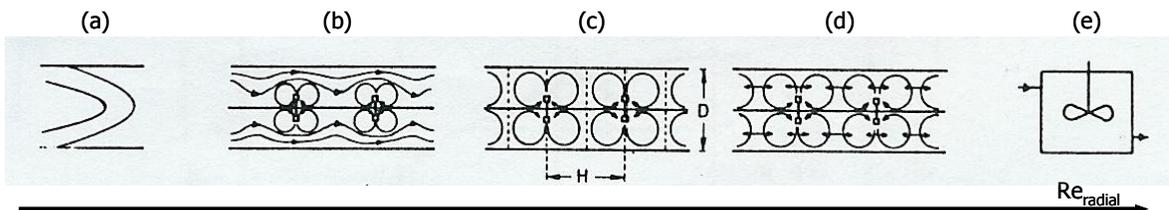


Figura 2.5 – Variação esquemática dos padrões de mistura no tubo em função do número de *Reynolds* radial.

Quando não houver agitação, o perfil da velocidade de escoamento deve ser como o de um fluido escoando através de um duto circular (Figura 2.5.a). À medida que aumenta a frequência de agitação, padrões de escoamento na direção radial surgem no sistema. Se valores de agitação suficientemente baixos forem empregados, o escoamento na direção radial não será suficiente para impedir a predominância do escoamento axial (Figura 2.5.b). Aumentando ainda mais a agitação, o escoamento radial passa a ser predominante perante o axial. Neste caso, dependendo do valor da frequência de agitação, pode ou não haver interação entre os padrões de escoamento radial desenvolvidos por cada um dos impelidores, conforme as Figuras 2.5.d e 2.5.c, respectivamente. Finalmente, valores de agitação suficientemente elevados devem gerar um padrão de mistura no tubo como o de um tanque agitado (Figura 2.5.e). *Reichert et al.* (1983) afirmaram que os limites mínimo e máximo do número de *Bodenstein* correspondem ao escoamento laminar (Figura 2.5.a) e à um tanque de mistura (Figura 2.5.e), respectivamente.

Com relação ao tempo de residência das fases ao longo do tubo agitado, quando este estiver posicionado na direção horizontal, o tempo de residência de ambas as fases será similar. Porém, quando posicionado na vertical, haverá uma grande diferença entre os tempos de residência das fases contínua e orgânica. Devido à superposição das forças de empuxo e sedimentação, o tempo de residência da fase dispersa será usualmente mais estreito do que o da fase contínua nas mesmas condições. Neste caso, um parâmetro de suma importância que influencia a distribuição dos valores de conversão é a distribuição do tamanho das partículas. Por este motivo, o uso da pré-polimerização em massa antes da suspensão, além de reduzir a distribuição do tamanho das partículas, como em *Mahabadi e Wrigth* (1996), torna mais estreita a distribuição dos valores de conversão na saída do equipamento.

Comparando o efeito da posição do reator (horizontal ou vertical), verificou-se que o valor médio da conversão será menor quando o reator estiver na posição vertical, pois o tempo de residência médio das partículas poliméricas em sedimentação é menor que o tempo de residência médio da fase aquosa. Os autores ainda concluem que o reator tubular agitado operando na posição vertical é capaz de apresentar um desempenho 60% maior que quando operado na posição horizontal, pois as partículas apresentam um tempo de residência menor devido aos efeitos da sedimentação na posição vertical.

Nas patentes registradas sobre processos contínuos de polimerização em suspensão, diferentes sistemas reacionais foram propostos ao longo das últimas oito décadas, sendo que a maior parte deles tem como elemento principal um reator tubular agitado na forma de uma torre, operando com zonas de conversão. Assim como no estudo de *Reichert et al.* (1983), este tipo de reator se fundamenta no princípio da sedimentação natural, onde as partículas poliméricas precipitam à medida que as mesmas são polimerizadas (aumento da densidade das partículas com a evolução da reação).

Shanta, P. L. (1954) apresentou em sua patente um método que, segundo o autor, é altamente eficiente para polimerizar continuamente compostos vinílicos em suspensão, como o estireno, dicloroestireno, metacrilato de metila, acrilonitrila e acetato de vinila. Para isto, o autor propôs um equipamento adequado para conduzir o método de polimerização descrito (Figura 2.6). As fases orgânica e aquosa devem ser constantemente alimentadas pela parte superior do reator, enquanto o polímero é removido de forma contínua pela parte inferior do mesmo. O equipamento proposto é constituído por uma seção de reação, com um agitador dotado de apenas um impelidor, e uma seção de sedimentação das partículas produzidas. A particularidade deste equipamento é o borbulhamento de nitrogênio na base da zona de sedimentação, eliminando o oxigênio do sistema e melhorando as propriedades de mistura, pois as bolhas atuam como chicanas, diminuindo a taxa de coalescência entre as partículas.

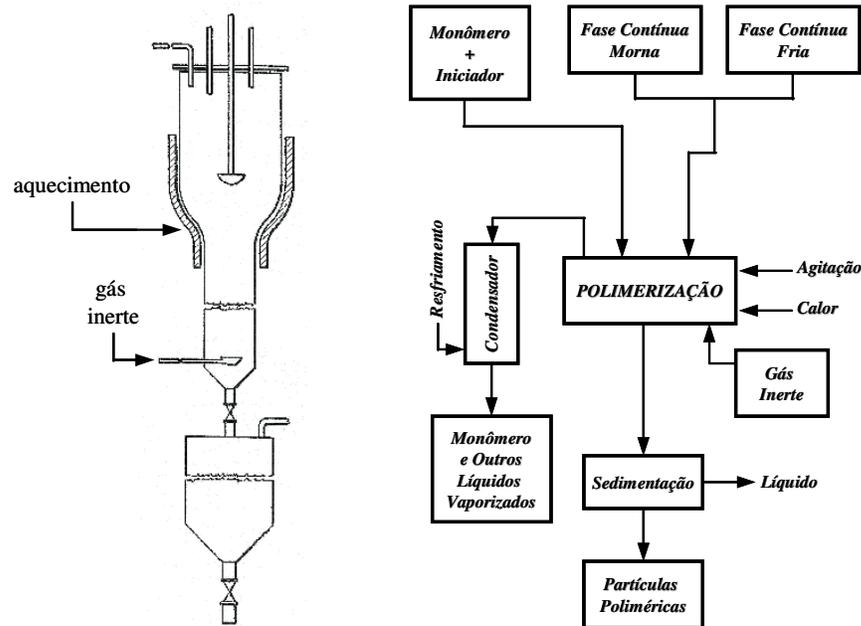


Figura 2.6 – Reator proposto por *Shanta, P. L.* (1954) para a produção contínua de polímeros em suspensão.

No ano de 1955, uma patente sugerindo um processo totalmente diferente do proposto por *Shanta* (1954) foi registrada em nome da *Farbwerke Hoechst Aktiengesellschaft*. Nesta patente, foi proposto um processo em que as etapas de polimerização e remoção das partículas ocorrem em equipamentos separados. O equipamento principal, responsável pela polimerização, é composto por uma autoclave dotada de agitação, com uma ou mais saídas laterais (ladrões) que permitem o transbordo da suspensão para vasos agitados adjacentes, conforme a

Figura 2.7. Estes vasos são nada mais do que tanques para descarga das partículas poliméricas, e podem ser operados de forma contínua ou descontínua. Conforme consta no documento, a organização do sistema em vários tanques permite que diferentes temperaturas possam ser utilizadas. Além disso, aditivos, como iniciadores, agentes estabilizantes e de transferência de cadeia, podem ser alimentados nos vasos adjacentes sem que haja qualquer tipo de perturbação no vaso de polimerização. Outra vantagem da configuração com mais de um vaso é que a retirada contínua das partículas poliméricas é muito mais fácil do que se fosse realizada diretamente do vaso de polimerização. Por questões práticas, não se aconselha a utilização de mais de dois ou três vasos de descarga.

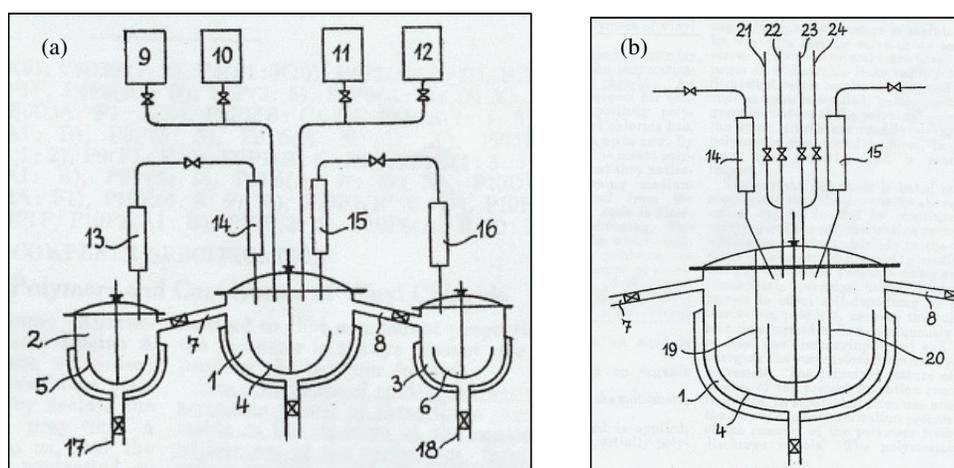


Figura 2.7 – Diferentes configurações do sistema reacional patenteado pela *Farbwerke Hoechst Aktiengesellschaft* (1955) para a produção contínua de polímeros em suspensão: a) sistema completo com três vasos, um de polimerização e dois de decantação; b) outra configuração do vaso de polimerização.

Stark, A. H. (1961), através da *The Dow Chemical Company*, registrou uma patente referente a um processo contínuo de polimerização em suspensão que também não se fundamenta no princípio de sedimentação das partículas ao longo da reação, assim como o processo patenteado pela *Farbwerke Hoechst Aktiengesellschaft*. Esta invenção refere-se a um processo em que monômeros etilênicos insaturados podem ser continuamente polimerizados em suspensão, fornecendo partículas com distribuição de tamanho uniforme. O sistema sugerido emprega uma série de vasos reacionais em cascata, todos agitados para promover a dispersão do monômero no

meio contínuo. O nível de reagentes em qualquer um dos vasos deve ser inferior ao nível do vaso anterior, de forma que a dispersão reativa possa transbordar, através de um tubo conector, para o próximo vaso (Figura 2.8).

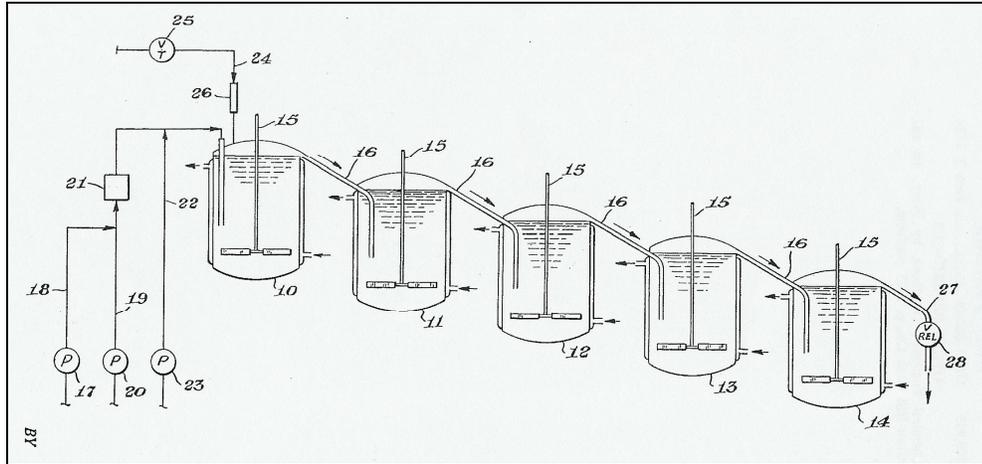


Figura 2.8 – Sistema reacional proposto por Stark, A. H. (1961), através da *The Dow Chemical Company*, para produzir continuamente polímeros em suspensão a partir de monômeros etilênicos insaturados.

De acordo com a unidade experimental apresentada na Figura 2.8, a dispersão escoava por gravidade através dos dutos conectores de uma zona reacional para a zona subsequente. Nos dutos conectores, a dispersão encontra-se em um regime não turbulento, motivo pelo qual as chances de aglomeração e coalescência das gotas dispersas são maiores. O número de zonas reacionais necessárias para conduzir a reação depende do sistema de polimerização empregado, particularmente da taxa de polimerização. Apesar de um número ilimitado de zonas reacionais poder ser utilizado, é comum trabalhar com um número de zonas variando entre 5 e 10. Vasos reacionais com diferentes tamanhos ainda podem ser utilizados para variar o tempo de residência em cada uma das zonas, ou seja, variar a taxa de conversão em cada uma delas. Como, a princípio, o processo proposto na patente deve ser aplicado a uma variedade de sistemas de polimerização, é interessante que os vasos reacionais possuam o mesmo tamanho. Desta forma, a variação do tempo de residência no sistema, para que se atinja um grau de conversão desejado, deve ser realizada alterando-se o número de vasos que constituem o sistema reacional.

A patente desenvolvida por *Schalk et al.* (1961), através da *Union Carbide Corporation*, apresenta uma invenção capaz de conduzir continuamente reações de polimerização em suspensão para a produção de polímeros e copolímeros vinílicos (Figura 2.9). No equipamento apresentado, o monômero vinílico contendo o iniciador, bem como o meio de suspensão contendo o agente estabilizante, são adicionados pela parte superior da torre, enquanto que o polímero formado é continuamente removido pelo fundo do equipamento, através de uma zona de decantação. Além do polímero, o monômero não reagido e parte da fase contínua também são removidos pela base da torre de polimerização.

A câmara de reação compreende um reator pressurizado disposto verticalmente, com uma grande relação entre a altura e o diâmetro (L/D). O conteúdo do reator é agitado por três ou mais impelidores de fluxo radial, presos a uma única haste rotativa disposta verticalmente. Estes impelidores dispersam a fase orgânica na fase aquosa sob a forma de gotas, formando uma suspensão. Uma característica importante do equipamento é que a distância entre os impelidores aumenta na direção do topo para a base da torre de polimerização, fornecendo uma série de zonas de conversão sobrepostas, mecanicamente agitadas, pelas quais as gotas de monômero-polímero migram à medida que a densidade das mesmas aumenta com a evolução da conversão do monômero.

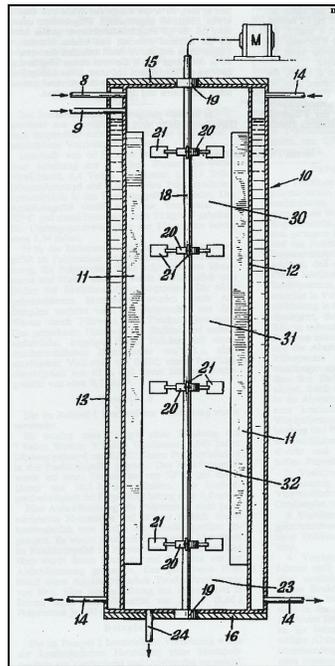


Figura 2.9 – Reator em forma de torre desenvolvido pela *Union Carbide Corporation* (1961) para produzir continuamente polímeros em suspensão.

A quantidade de agitação requerida para manter a estabilidade da suspensão diminui à medida que a densidade da fase dispersa se aproxima da densidade da fase contínua. Portanto, por este motivo, a distância entre os impelidores aumenta na direção do topo para a base da torre de polimerização. Isto reduz a recirculação das partículas, o que resultaria em uma conversão excessiva e no crescimento diferenciado das partículas, fornecendo um produto polimérico de conversão e tamanho uniforme. Segundo os autores, comparado com os sistemas em batelada comumente empregados para conduzir reações de polimerização em suspensão, o processo contínuo apresentado nesta patente fornece um polímero mais uniforme, com menores variações de peso molecular, composição química, tamanho e distribuição dos tamanhos das partículas.

Lanthier, R. (1968), através da *Gulf Oil Canada Limited*, registrou uma patente propondo o uso de um reator tubular em *loop* para polimerizar continuamente monômeros vinílicos em suspensão. O equipamento deve ser dotado de uma bomba (centrífuga ou de deslocamento positivo) para recircular a suspensão pelo reator, além de possuir uma linha para alimentação constante dos reagentes e aditivos, e outra para retirada contínua do produto. Segundo o autor, uma característica crítica deste processo é que a quantidade de iniciador utilizada deve ser suficiente para iniciar a reação dentro do tempo equivalente a uma volta completa da mistura reacional pelo reator. A idéia é evitar que haja um acúmulo de monômero e iniciador na suspensão e, conseqüentemente, a possibilidade de uma reação descontrolada. O autor ainda relata que elevadas conversões (maiores que 95%) podem ser obtidas se a suspensão for forçada a recircular várias vezes pelo reator, a uma taxa de reciclo muito maior do que a de alimentação de reagentes e aditivos, podendo ser até 100 vezes maior. Nestes casos de elevadas taxas de reciclo, pode-se dizer que o comportamento cinético do reator tubular em *loop* é equivalente ao de um reator tipo *CSTR*.

Em outra patente, *Wolf, A. e Goetze, U.* (1976), através da *Wacker-Chemie GmbH*, um equipamento foi apresentado com o objetivo de conduzir continuamente reações químicas, particularmente reações de polimerização de monômeros olefínicos insaturados. O equipamento apresentado na patente pode ainda ser operado intermitentemente ou em batelada. Conforme a invenção, o equipamento foi projetado com saídas laterais na forma de tubulações anelares para permitir uma remoção rápida e contínua do característico e elevado calor reacional liberado pelas reações de polimerização (Figura 2.10).

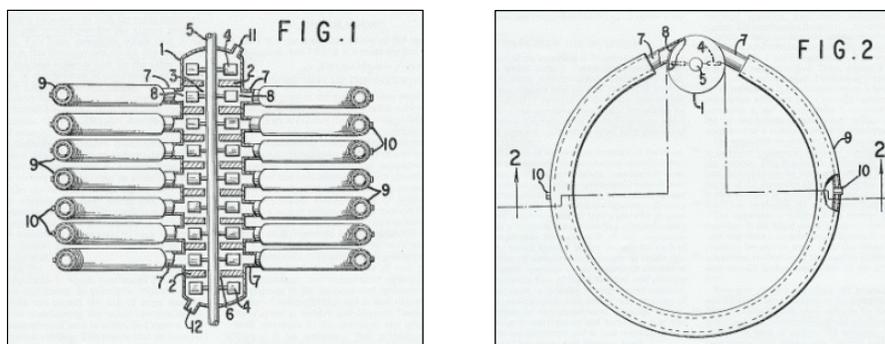


Figura 2.10 – Reator desenvolvido por *Wolf, A. e Goetze, U.* (1976), pela *Wacker-Chemie GmbH*, para produzir continuamente reações de polimerização em suspensão: Fig. 1 – vista lateral; Fig. 2 – vista superior.

De acordo com a Figura 2.10, o equipamento é composto por uma câmara reacional central, encamisada ou não, contendo uma variedade de compartimentos simétricos e menores, dispostos axialmente. Além disso, no sentido axial, o equipamento possui uma haste rotativa com diversos impelidores do tipo pás planas (*flat-blades*), sendo que cada um destes impelidores se localiza em cada um dos compartimentos citados anteriormente. Com o intuito de aumentar o tempo de residência da fase dispersa no reator e proporcionar uma troca térmica efetiva, tubulações anelares são conectadas a cada um dos compartimentos. Devido ao fluxo radial imposto pelas pás dos impelidores, a massa reacional deve escoar preferencialmente por estas saídas laterais ao invés seguir pela direção axial. Desta forma, no caso de uma polimerização em suspensão, a dispersão formada pela agitação do sistema na câmara central, após escoar por estas tubulações anelares, migra para o compartimento inferior através de uma pequena abertura, situada ao redor da haste rotativa, que comunica estes compartimentos.

O equipamento proposto por *Wolf, A. e Goetze, U.* (1976) é particularmente apropriado para conduzir polimerizações e copolimerizações de monômeros olefínicos insaturados, como o etileno, o ácido acrílico e o metacrílico, o estireno e seus derivados, o ácido dos ésteres fumárico e maléico, os ésteres vinílicos (particularmente os halogenados vinílicos), como o cloreto de vinila, entre outras misturas. As reações de polimerização podem ser conduzidas em emulsão, suspensão, solução ou em massa. Os autores ainda relatam a possibilidade da realização de reações como as de policondensação, esterificação, saponificação ou reações de precipitação no equipamento apresentado.

Uma invenção apresentada por *Klippert et al.* (1984), registrada em uma patente pela *Hoescht Aktiengesellschaft*, apresenta um processo contínuo de polimerização em suspensão do cloreto de vinila (para homopolimerização, copolimerização ou polimerização grafitizada) na presença de um ou mais iniciadores químicos. O aparato experimental é composto por três reatores cilíndricos (zonas) e encamisados com uma razão comprimento/diâmetro (L/D) de pelo menos 4, conforme a Figura 2.11. Se esta razão for menor que 4, em geral, não é possível alcançar uma distribuição estreita dos tamanhos de partículas, além de não garantir a ocorrência de fluxo pistonado, característica esta que deve ser mantida em todos os reatores. Para isto, segundo os autores, deve-se assumir, preferencialmente, um valor de L/D de 5 a 20, em particular de 5 a 10. Uma razão maior que 20 levaria a dificuldades de construção e, conseqüentemente, ao aumento do custo do equipamento.

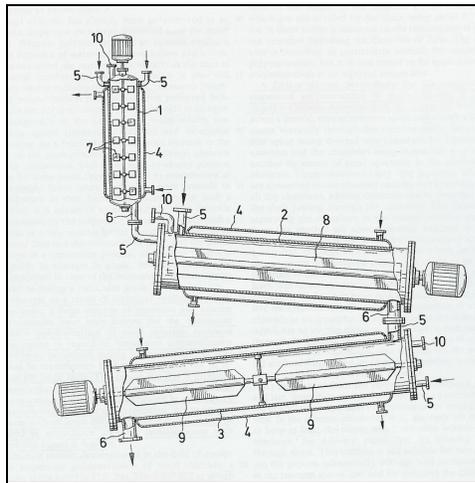


Figura 2.11 – Sistema reacional proposto por *Klippert et al.* (1984), através da *Hoescht Aktiengesellschaft*, para conduzir continuamente a reação de polimerização em suspensão do cloreto de vinila.

Conforme a Figura 2.11, a agitação na primeira zona reacional (impelidor de estágios múltiplos) deve ser ajustada de tal maneira a fornecer um polímero com um tamanho de partícula desejado. Segundo os autores, as condições de mistura desta zona devem afetar diretamente a qualidade do polímero obtido. A agitação da segunda zona deve ser ajustada para permitir que o polímero produzido escoie até o próximo reator, prevenindo a ocorrência de incrustações. Pelo menos dois reatores devem compor o sistema reacional apresentado, sendo que o tamanho de cada um dependerá do tempo da polimerização se o processo for operado em batelada. Um fluxo

pistonado pode ser atingido se a mistura que estiver sendo polimerizada escoar pelo equipamento sem se deparar com qualquer obstáculo pertencente à configuração interna do reator.

Os agitadores foram desenvolvidos para não prejudicarem ou, no máximo, prejudicarem sutilmente o fluxo axial pistonado que deve ser predominante. Uma característica da invenção é que diferentes condições operacionais podem ser impostas nas zonas reacionais. Assim, pode-se controlar o tempo de residência da mistura que está sendo polimerizada, permitindo que a mesma deixe cada uma das zonas reacionais somente após ter atingido um valor de conversão desejado.

Lay et al. (1999), em uma patente da *Basf Aktiengesellschaft*, apresentam um processo contínuo para a produção de partículas de um polímero estirênico expansível (*EPS – Expandable Polystyrene*). Um dos objetivos da invenção é produzir continuamente e de forma simples, partículas de *EPS* com uma estreita curva de distribuição dos tamanhos e com baixo teor de monômero residual. O processo proposto é conduzido em etapas, conforme a explicação a seguir:

- *Etapa A:* o monômero ou comonômeros são polimerizados continuamente em massa até atingirem valores específicos de conversão, particularmente entre 40 e 60%. A iniciação pode ser térmica (temperatura entre 120 e 200°C) ou química, com iniciadores que possam ser utilizados entre 80 e 150°C. Esta primeira etapa pode ser conduzida em um *CSTR* com refrigeração evaporativa ou em um reator tubular com reciclo, devidamente preenchido misturadores estáticos do tipo *Sulzer*;
- *Etapa B:* a suspensão deve ser estabelecida na fase aquosa devidamente aquecida, contendo o agente estabilizante;
- *Etapa C:* as goículas de estireno-poliestireno são completamente polimerizadas em suspensão. Os reatores indicados para conduzir esta etapa podem ser *CSTR's* ou reatores tubulares com ou sem misturadores estáticos (tipo *Sulzer* ou *Kenics*). Reatores tubulares com fluxo turbulento são preferíveis para conduzir esta etapa da reação, desde que a coalescência das partículas seja suprimida em função da homogeneidade relacionada à fração de monômero presente nas partículas e devido à estreita distribuição dos tempos de residência. A camisa de refrigeração do reator ainda pode ser segregada em zonas de temperatura.

De acordo com os autores, o agente expensor pode ser adicionado em qualquer uma das etapas apresentadas, com uma fração mássica variando entre 3,0 e 8,0% (em relação à massa de polímero). Além disso, o agente expensor deve ser preferencialmente adicionado na *Etapa A* (polimerização em massa), pois sua presença causa uma redução na viscosidade da mistura reacional, resultando em um efeito vantajoso na distribuição do tamanho das partículas produzidas.

2.5 – CONCLUSÕES

O Capítulo 2 forneceu, inicialmente, informações importantes sobre os sistemas reacionais de polimerização em suspensão. Para isto, foi apresentada uma revisão teórica que detalhou os principais fenômenos e mecanismos responsáveis pela formação de uma dispersão estável do tipo líquido-líquido e pela conseqüente obtenção de partículas poliméricas com características morfológicas específicas. A teoria da turbulência foi introduzida e alguns de seus conceitos delineados para auxiliar na compreensão do relacionamento entre as propriedades de uma mistura turbulenta, os mecanismos de quebraamento e coalescência das gotas, e seus efeitos nas propriedades morfológicas finais das partículas obtidas em uma polimerização em suspensão.

Como ainda pôde ser verificado neste capítulo, não há uma quantidade significativa de artigos publicados em periódicos científicos, ou mesmo de registros de patentes, que abordem o desenvolvimento de processos contínuos capazes de conduzir reações de polimerização em suspensão. Apesar das conhecidas vantagens inerentes aos processos contínuos de uma forma geral, e do considerável avanço tecnológico nos últimos anos na área de simulação, instrumentação, automação e controle dos processos de polimerização, o desenvolvimento e a aplicação destes processos nos sistemas de polimerização em suspensão ainda é muito pouco estudada. Acredita-se que a falta de informação destes processos, associada às dificuldades operacionais reportadas nos trabalhos apresentados neste capítulo, deva ser a principal razão pela qual muitos pesquisadores não exploraram de maneira aprofundada esta linha de pesquisa.

Certamente, o uso das técnicas de fluidodinâmica computacional (*CFD*), empregadas atualmente em inúmeras áreas, como nos estudos de tanques de mistura com ou sem reação química, auxiliaria muito na compreensão da formação e evolução da suspensão ao longo da reação em sistemas contínuos de polimerização. Além disso, sua utilização certamente permitiria esclarecer a complexa interação entre as partículas com diferentes idades dentro do reator devido às características fluidodinâmicas do sistema, bem como o efeito desta interação na cinética da

reação e, conseqüentemente, nas propriedades finais das partículas poliméricas produzidas. A presente tese utiliza técnicas de fluidodinâmica computacional para auxiliar na compreensão do tipo de escoamento desenvolvido no reator proposto e, de alguma forma, correlacionar com os resultados experimentais obtidos nos testes realizados neste equipamento. Porém, este assunto será abordado apenas no final do Capítulo 5.

CAPÍTULO 3

Procedimentos e Unidades Experimentais

Antes de apresentar o sistema reacional proposto para futuramente produzir continuamente polímeros em suspensão, bem como os materiais e as técnicas de caracterização empregadas, é necessário salientar que o estudo experimental foi dividido em duas etapas. Diferentes reatores foram utilizados para avaliar os efeitos de diferentes parâmetros do processo nas propriedades morfológicas das partículas poliméricas produzidas. Na primeira etapa, reações de polimerização em suspensão foram conduzidas em um reator de pequena capacidade, tipo tanque agitado, com razão comprimento/diâmetro (L/D) de aproximadamente 2,0, operando em regime batelada. Posteriormente, na segunda etapa do estudo experimental, as reações de polimerização em suspensão foram conduzidas em um reator tubular vertical agitado (com L/D de aproximadamente 13,0), desenvolvido principalmente para permitir uma operação contínua. O presente capítulo apresenta uma descrição completa dos reagentes utilizados, das técnicas de análise empregadas para caracterizar o polímero produzido, além dos procedimentos e unidades experimentais adotadas para conduzir as reações de polimerização em suspensão. O projeto do reator tubular vertical agitado, concebido para viabilizar a produção contínua de polímeros em suspensão, será explorado em detalhes no final do capítulo.

3.1 – Os Reagentes Químicos e os Aditivos Utilizados nas Reações

Os ensaios experimentais conduzidos durante o desenvolvimento desta tese de doutorado, cujos resultados serão apresentados no Capítulo 5, utilizaram todos ou alguns dos reagentes e aditivos que serão mencionados nesta seção. Consideram-se como reagentes, os compostos químicos que participam diretamente da reação de polimerização, influenciando fortemente a cinética da reação e as propriedades moleculares do polímero produzido. Os compostos químicos considerados como aditivos são aqueles que participam apenas como coadjuvantes do processo de polimerização estudado, não tendo influência significativa na cinética da reação e, conseqüentemente, nas propriedades moleculares do polímero. Em contrapartida, estes aditivos causam significativos efeitos nas propriedades morfológicas das partículas produzidas, como por

exemplo, o diâmetro médio e a distribuição dos tamanhos das partículas. É importante ressaltar que todos os reagentes e aditivos empregados nas reações de polimerização e/ou análises de caracterização foram utilizados conforme recebidos, sem serem submetidos a qualquer processo de purificação. O uso deste procedimento teve como principal objetivo tornar a condução das reações e análises o mais próximo possível das condições encontradas nos ambientes industriais.

A presente tese de doutorado considerou como caso em estudo a polimerização em suspensão do estireno, iniciado quimicamente, por duas razões principais. Primeiramente, trata-se de um sistema cuja exotermicidade da reação pode ser considerada moderada, quando comparada ao elevado calor liberado pelas reações de polimerização dos monômeros acrílicos, como, por exemplo, o ácido acrílico e o metacrilato de metila. O segundo motivo se deve à variação relativamente pequena da densidade da fase orgânica ao longo da reação (0,9 até 1,06, *Bishop*, 1971), fato este que aumenta o desafio de se produzir continuamente polímeros em suspensão, já que a densidade da fase orgânica é muito próxima a da fase aquosa. Em futuros trabalhos, pretende-se conduzir reações com monômeros cuja polimerização apresente uma elevada taxa de propagação e, conseqüentemente, um efeito gel pronunciado, com grande liberação de calor. Além disso, a variação da densidade da fase orgânica ao longo das reações que apresentam estas características é maior que a verificada na obtenção do poliestireno (varia de aproximadamente de 0,9 até 1,3, *Billmeyer*, 1984). Maiores explicações sobre o motivo da escolha do monômero em função da variação da densidade estão apresentadas no Apêndice B, juntamente com as explicações sobre o princípio de operação do sistema reacional proposto para a produção contínua de polímeros em suspensão.

O estireno (monômero) utilizado no presente estudo como fase dispersa na reação de polimerização em suspensão foi fornecido pela *Termotécnica Ltda.*, tendo sido adquirido junto a *Innova S/A*. Conforme o fabricante, o monômero continha cerca de 20 ppm de hidroquinona para inibir eventuais reações de polimerização durante as etapas de armazenagem e transporte deste reagente. O iniciador químico empregado foi o peróxido de dibenzoíla (*BPO*), também fornecido pela *Termotécnica Ltda.*, porém adquirido junto a *Akzo-Nobel Ltda. – Divisão Química*. A poli(pirrolidona vinílica), conhecida por *PVP*, foi fornecida pela *Sul Polímeros* na forma de uma solução com fração mássica de polímero de 10% e um valor *K* de aproximadamente 90, ou seja, com uma massa molar média ponderal em torno de 360.000 g/mol. A água destilada utilizada como fase contínua na reação de polimerização em suspensão foi produzida nas próprias

dependências do Laboratório de Controle de Processos (*LCP*) por meio de um hidrodestilador. A Figura 3.1 apresenta a fórmula química dos reagentes e do aditivo utilizados nas reações de polimerização em suspensão conduzidas no presente trabalho.

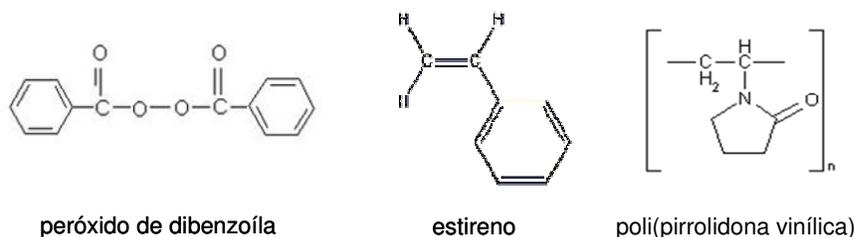


Figura 3.1 – Fórmula química dos reagentes e do aditivo empregados nas reações de polimerização em suspensão.

3.2 – As Técnicas de Caracterização

Conforme foi visto no Capítulo 2, a qualidade e as aplicações finais de um material polimérico produzido em suspensão dependem fortemente de suas propriedades moleculares e morfológicas. A propriedade molecular mais importante dos polímeros é, sem dúvida nenhuma, a massa molar média ponderal, pois está diretamente relacionada à resistência mecânica do material. O índice de polidispersão das cadeias poliméricas é fundamental para definir, principalmente, as características reológicas do material polimérico no estado fundido, durante seu processo de conformação. Porém, a determinação destas propriedades só é possível com técnicas sofisticadas, como a cromatografia de permeação de gel (*GPC*). Por este motivo, optou-se por trabalhar com um método de análise menos oneroso e capaz de fornecer uma estimativa razoável da massa molar média do polímero, ou seja, a viscosimetria.

A técnica da viscosimetria utiliza um equipamento denominado viscosímetro *Ubbelohde*. Este equipamento é simples e consiste basicamente em um capilar de vidro na forma de “U”. Esta técnica se baseia na determinação da viscosidade relativa de uma solução contendo uma determinada quantidade do polímero solubilizado. Durante a análise, o tempo de escoamento da solução contendo o polímero através do viscosímetro, é medido e comparado com o tempo de escoamento do mesmo solvente orgânico utilizado na preparação da solução com o polímero. Através de cálculos adequados, com base nestes tempos de escoamento, é possível determinar a massa molar média viscosimétrica, que deve se situar entre a massa molar média ponderal e a numérica (*Odian*, 1991). O tolueno, da marca *Nuclear* e grau de pureza P.A., foi o solvente

utilizado na preparação das soluções e como referência para os tempos de escoamento necessários aos cálculos para determinação das massas molares médias viscosimétricas do poliestireno produzido. As análises foram conduzidas com o viscosímetro quase que totalmente submerso em um banho com água a uma temperatura controlada de 30°C.

Nos sistemas reacionais de polimerização em suspensão, assim como nas polimerizações em emulsão, ainda é de fundamental importância o controle das características morfológicas das partículas produzidas, como por exemplo, o diâmetro médio e a distribuição dos tamanhos das partículas, além da porosidade em alguns casos. De uma forma geral, estas propriedades influenciam diretamente o armazenamento e o transporte das partículas, além das condições de processamento do material, da sua aplicação e qualidades finais da peça conformada. Como o poliestireno obtido por reações em suspensão apresenta uma porosidade muito baixa, podendo ser considerado um material não poroso, esta propriedade morfológica não foi investigada no presente estudo.

Apesar da existência de outras técnicas capazes de medir com boa precisão a distribuição dos tamanhos das partículas, como a microscopia eletrônica de varredura, a microscopia óptica e a difração de laser, optou-se pela técnica da análise granulométrica diferencial (peneiramento) basicamente pelo mesmo motivo da seleção da técnica de viscosimetria empregada na análise da massa molar média do polímero produzido. Então, com o peneiramento das amostras das reações, determinou-se o histograma da distribuição dos tamanhos das partículas produzidas e, conseqüentemente, as propriedades estatísticas pertinentes às distribuições obtidas, como o tamanho médio (diâmetro médio de *Sauter* – d_{32}), o desvio padrão e a dispersão dos tamanhos das partículas (desvio padrão adimensional).

O diâmetro médio de *Sauter*, também denominado de média superficial dos volumes (*Cancelier*, 2004), é uma propriedade estatística capaz de representar o diâmetro médio das partículas com mais precisão do que o cálculo do diâmetro médio aritmético ou do diâmetro médio volumétrico, pois toma como base, além do volume, a área superficial da partícula. Em outras palavras, o diâmetro médio de *Sauter* de uma partícula polimérica representa o diâmetro de uma esfera perfeita com área superficial equivalente à da partícula real que está sendo medida. Esta propriedade pode ser calculada independentemente do número de partículas no sistema, conforme a equação a seguir (*Church e Shinnar*, 1961):

$$d_{32} = \frac{\sum_{i=1}^n Np_i \cdot d_i^3}{\sum_{i=1}^n Np_i \cdot d_i^2} \quad (3.1)$$

O desvio padrão, baseado no diâmetro médio de *Sauter*, é dependente da fração mássica de amostra retida na peneira *i*, e pode ser calculado a partir da seguinte equação (*Cancelier*, 2004):

$$\sigma = \sqrt{\sum_{i=1}^n (d_i - d_{32})^2 \cdot \Delta\phi_i} \quad (3.2)$$

Segundo *Crespo* (1995), o desvio padrão por si só não representa muita coisa. Por exemplo, um desvio padrão de duas unidades pode ser considerado pequeno para uma série de valores cujo valor médio é 200. Porém, se o valor médio for 20, o mesmo não pode ser afirmando. Além disso, o fato do desvio padrão ser expresso na mesma unidade dos dados limita o seu emprego quando desejamos comparar a dispersão ou variabilidade de duas ou mais séries de valores, principalmente quando expressas em unidades diferentes. Por estas razões, o desvio padrão não foi utilizado neste trabalho para comparar as características das partículas obtidas em distintas reações. Desta forma, para superar estas dificuldades e limitações, a dispersão ou a variabilidade dos dados foi calculada em termos relativos ao seu valor médio. Esta medida é conhecida como coeficiente de variação e será denominada dispersão no presente documento. A dispersão de uma série de dados, como a de um histograma, pode ser calculada pela seguinte equação, tendo como referência o diâmetro médio de *Sauter*:

$$\Omega = \frac{\sqrt{\sum_{i=1}^n (d_i - d_{32})^2 \cdot \Delta\phi_i}}{d_{32}} \quad (3.3)$$

As análises granulométricas diferenciais foram conduzidas em um agitador mecânico de peneiras, utilizando um jogo de peneiras da série padrão *Tyler* com a abertura da malha variando de 0,044 a 2,630 mm. Devido à grande quantidade de material produzido em algumas das reações conduzidas na torre de polimerização, as partículas foram peneiradas em mais de uma etapa para evitar a saturação das malhas (entupimento) e, desta forma, comprometer a precisão da análise.

Nos casos extremos, o peneiramento teve que ser realizado em seis etapas, nas quais uma massa máxima de 600 g foi admitida por etapa.

Finalmente, a última técnica de análise empregada no presente estudo consistiu na gravimetria. Esta técnica permite que a conversão de monômero (ou teor de monômero residual) em polímero seja determinada a partir da análise diferencial de massa. O procedimento consiste em diluir uma massa conhecida de partículas em um solvente orgânico, juntamente com um inibidor apropriado para evitar uma eventual polimerização durante o processo de secagem da amostra na estufa. O tolueno, da marca *Nuclear* e grau de pureza P.A., foi utilizado como solvente. A p-benzoquinona, da *Sigma-Aldrich Chemie GmbH*, foi empregado como inibidor químico. Depois de solubilizadas, as amostras eram levadas a uma estufa a vácuo e submetidas a um processo de secagem à 100°C e aproximadamente -400 mmHg de vácuo. O tempo de secagem foi estipulado como sendo aquele, a partir do qual, a massa das amostras não apresentava mais variações significativas entre as pesagens durante o processo de secagem. Um intervalo mínimo de duas horas foi utilizado entre as pesagens. Então, com base no peso inicial das partículas, e no peso final da amostra seca, foi possível determinar o teor de monômero residual nas amostras das reações, ou seja, a conversão de monômero em polímero.

3.3 – Os Reatores Químicos e seus Acessórios

Conforme foi mencionado no início deste capítulo, dois sistemas reacionais diferentes foram utilizados no estudo. Primeiramente, reações de polimerização em suspensão foram conduzidas em um reator de pequena capacidade, tipo tanque agitado, com uma razão altura/diâmetro (H/D) de aproximadamente 2, operando em regime batelada. As reações foram conduzidas neste equipamento para investigar o efeito de alguns parâmetros operacionais e de projeto em algumas importantes propriedades morfológicas das partículas produzidas. Neste caso, o parâmetro de projeto avaliado foi a configuração do sistema de agitação, enquanto que os parâmetros operacionais foram a fração volumétrica de monômero (*holdup*) e a frequência de agitação.

O outro equipamento utilizado no estudo é um reator tubular vertical agitado, com H/D de aproximadamente 13, dotado de um sistema de agitação disposto axialmente, desenvolvido principalmente para permitir uma operação contínua. Porém, antes deste reator ser efetivamente

colocado para operar de forma contínua, fez-se necessária a condução de reações em regime batelada e semi-batelada com o intuito de obter elementos suficientes para avaliar com segurança a operabilidade do reator, bem como a praticabilidade da produção contínua de polímeros em suspensão neste equipamento. A seguir são apresentados, de forma detalhada, cada um destes equipamentos, seus sistemas de agitação, acessórios e sistemas de controle neles empregados.

3.3.1) Reator Tipo Tanque Agitado:

O reator tipo tanque agitado, utilizado para conduzir as reações de polimerização do estireno em regime batelada, é encamisado, composto de vidro borossilicato, com capacidade de 1000 mL (*FGG Equipamentos e Vidrarias para Laboratório Ltda.*). O diâmetro do reator é de cerca de 10 cm e a razão altura/diâmetro (H/D) é de aproximadamente 2.

Um termopar tipo J, inserido em um poço de alumínio, devidamente preenchido com óleo térmico, foi submerso no meio reacional para fornecer a leitura da temperatura interna do reator, ou seja, a temperatura do meio reacional. O termopar foi conectado a um controlador digital da *Incontrol Controles Industriais Ltda.*, com precisão de $\pm 0,5^\circ\text{C}$, cuja função era ligar e desligar uma resistência elétrica submersa em um banho termostático com água posicionado ao lado do reator (sistema de controle *ON-OFF*). Desta forma, o banho forneceu à camisa do reator, água com uma quantidade suficiente de energia para manter o mais estável possível a temperatura do meio reacional em torno de um valor específico. Variações máximas de $\pm 1,5^\circ\text{C}$ foram verificadas durante a condução das reações.

Um agitador mecânico da *Microquímica Ltda.*, com controle digital da frequência da agitação, e precisão de $\pm 0,5$ RPM, foi utilizado para promover uma mistura turbulenta no meio reacional. Um impelidor do tipo pás-planas (*flat-blades*), com quatro pás inclinadas em 45° ou em 90° , foi empregado para agitar o meio reacional e proporcionar a formação da dispersão do monômero na água. Maiores detalhes do impelidor serão vistos quando da apresentação do sistema de agitação do reator tubular vertical.

Na Figura 3.2 é apresentado o esquema simplificado do reator tipo tanque agitado utilizado para conduzir as reações de polimerização do estireno em suspensão em regime batelada. Como se pode observar, um condensador ainda foi conectado à tampa do reator para minimizar o escape de gases da reação.

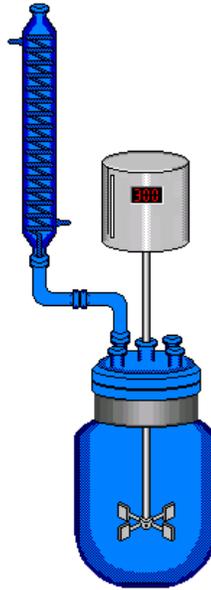


Figura 3.2 – Esquema simplificado do reator tipo tanque agitado utilizado na primeira etapa do presente estudo.

Os procedimentos adotados nas reações em batelada, desde o carregamento do reator até o término da reação, foram divididos em etapas. Inicialmente o reator foi carregado com a fase contínua (água → 525,0 mL) e aquecido até 60°C. Em seguida, o *PVP* (4,0 mL) foi adicionado no reator e, após 10 minutos, o monômero (estireno → 225,0 mL) foi carregado. A mistura toda foi aquecida até 90°C e, após 15 minutos nesta temperatura, o *BPO* (10,125 g) foi adicionado no sistema para iniciar a reação. Todas as reações conduzidas em batelada tiveram duração de 2,0 horas para fornecer partículas com grau de conversão superior a 96%. Nitrogênio foi constantemente alimentado ao reator durante a condução da reação para inertizar o meio reacional, evitando a entrada de oxigênio e, conseqüentemente, uma possível inibição da reação.

3.3.2) Sistema Reacional Proposto: Reator Tubular Vertical Agitado (Torre de Polimerização):

A primeira etapa do projeto de construção do reator que permitisse conduzir continuamente reações de polimerização em suspensão consistiu na determinação da forma geométrica, material para confecção e o princípio de operação do equipamento. Conforme foi visto anteriormente, dentre as vantagens dos reatores tubulares, uma de fundamental importância é a grande área superficial de troca térmica que estes equipamentos apresentam. Esta característica é particularmente vantajosa para conduzir de forma segura reações de polimerização, uma vez que as mesmas são altamente exotérmicas. Por esta razão, o projeto do

reator proposto foi concebido com base em uma geometria cilíndrica, com uma relação altura/diâmetro elevada o suficiente para caracterizar o equipamento como um reator do tipo tubular.

O material para confeccionar o reator que estava sendo proposto foi definido na segunda etapa. Se o reator fosse construído com um material metálico, o ideal seria o aço inox 316 para evitar problemas de corrosão que, possivelmente, influenciariam a cinética da reação. Porém, o custo do projeto seria bastante elevado e não haveria condição de visualizar o interior do reator durante a condução de um experimento. Assim, considerando o custo de execução do projeto, as características de baixa corrosão do material, e pensando na possibilidade de visualização do comportamento fluidodinâmico do escoamento turbulento desenvolvido no interior do reator durante uma reação de polimerização em suspensão, decidiu-se por construir o reator em vidro borossilicato.

Após a determinação da forma geométrica e do material do reator, foi necessário determinar se o mesmo deveria operar na posição horizontal ou vertical, conforme sugerido por *Reichert et al.* (1983). Se uma posição horizontal fosse selecionada, haveria a necessidade de operar o equipamento na presença de uma bomba em uma das extremidades para deslocar as fases através do equipamento e, certamente, o custo do projeto aumentaria. Com base no estudo de *Reichert et al.* (1983) e nas patentes apresentadas no capítulo anterior, optou-se por operar o reator na posição vertical, como uma torre de polimerização. A principal razão para esta seleção foi o fato da fase orgânica dispersa no sistema sofrer um aumento natural em sua densidade com a evolução da reação, o que favoreceria a sedimentação das partículas após um determinado grau de conversão e, conseqüentemente, sua retirada pelo fundo do reator. Desta forma, no caso de uma operação contínua, deveria haver uma alimentação ininterrupta de reagentes pelo topo do reator e uma retirada constante das partículas poliméricas pela base do equipamento. Portanto, o princípio de operação do reator se fundamentou no princípio de sedimentação natural das partículas, o que classificou o processo como sendo aquele cuja distribuição do tempo de residência seria determinada pela convecção natural do sistema (*Reichert et al.*,1983). Os fundamentos da operação contínua vislumbrada para o reator tubular vertical agitado estão detalhadamente explicados no Apêndice A desta tese de doutorado.

Como uma reação de polimerização necessita ser conduzida em um meio com turbulência suficiente para manter estável o sistema e a reação na fase dispersa, determinou-se ainda que o reator seria operado com um sistema de agitação constituído por uma haste rotativa disposta axialmente ao longo do equipamento. Porém, ainda necessitava-se selecionar e projetar o impelidor (tipo e tamanho) a ser utilizado para agitar a mistura reacional. Os detalhes do sistema de agitação empregado serão apresentados na seção 3.3.2.1.

A última etapa do projeto contemplou análises sobre as características térmicas do equipamento. A finalidade destas análises foi determinar o diâmetro do reator tubular e o uso ou não de uma camisa de resfriamento ao redor do equipamento. Caso o reator fosse construído sem camisa, deveria haver um sistema alternativo que permitisse suprir ou retirar calor do sistema, conforme a necessidade do mesmo. Apesar da maior facilidade em controlar a temperatura de um reator tubular encamisado, a complexidade estrutural é maior e, conseqüentemente, o custo de construção do equipamento é mais elevado. Desta forma, se fosse assumido um volume reacional relativamente baixo da unidade piloto, cuja área superficial de troca térmica fosse capaz de dissipar de forma efetiva o calor reacional liberado pela reação, o reator poderia ser construído sem camisa e, mesmo assim, ainda seria possível controlar a temperatura do meio reacional. Caso contrário, um sistema de resfriamento deveria ser empregado para controlar de forma eficiente a temperatura do meio reacional, evitando assim o disparo térmico da reação e, possivelmente, um acidente mais grave. Portanto, para uma primeira concepção do reator, com custo reduzido, apenas para testar a praticabilidade do reator tubular vertical agitado proposto e a viabilidade de uma possível operação contínua de reações de polimerização em suspensão neste equipamento, optou-se pela construção do reator isento de camisa de resfriamento.

Então, como o reator não possuiria camisa de resfriamento, deveria haver um sistema para suprimento de energia ao reator que permitisse elevar e controlar de maneira eficiente a temperatura da reação. Como, a princípio, a superfície externa ao reator estaria em contato direto com o ar ambiente, era necessário determinar suas dimensões e estimar o comportamento térmico do equipamento, sem reação química, para que uma fonte de energia adequada e suficiente fosse projetada. O primeiro passo foi determinar como o reator se comportaria termicamente se diferentes relações entre a altura e o diâmetro (H/D) do mesmo fossem empregadas. Com base nestas informações, as dimensões do equipamento deveriam ser definidas e, conseqüentemente, a fonte de energia, poderia ser projetada (resistência elétrica, por exemplo).

Para isto, um modelo matemático simples, contendo apenas um balanço de energia, foi desenvolvido com o intuito de estimar, mesmo que aproximadamente, a perda de energia de um fluido qualquer (por exemplo, água) que estivesse escoando através do equipamento caso nenhuma fonte externa de energia fosse acoplada ao sistema. Mantendo constante uma altura de 1,2 metros, diferentes diâmetros foram testados em duas situações distintas. Na primeira delas, considerou-se um reator operando sem reciclo, enquanto que na outra situação, assumiu-se uma corrente de reciclo alimentada em três pontos distintos ao longo do equipamento. De acordo com os cálculos do projeto e por motivos econômicos e operacionais, apresentados detalhadamente no Apêndice B, optou-se por um reator que operasse sem reciclo.

Desta forma, com base nos artigos e patentes apresentados no capítulo anterior, e nos estudos energéticos de simulação apresentados no Apêndice B, o sistema reacional proposto para conduzir continuamente reações de polimerização em suspensão, consistiu em um reator tubular vertical agitado construído em vidro borossilicato (*DIST – Produtos para Laboratório*), sem camisa de resfriamento, sem reciclo e dotado de um sistema de aquecimento na parte inferior do equipamento. Além disso, o reator possui um sistema de agitação na sua parte superior, composto por uma haste rotativa que se estende axialmente pelo equipamento. O sistema de agitação adotado pode ser configurado de diversas maneiras, conforme será visto mais adiante, ainda neste capítulo. Na base do reator, abaixo do módulo de aquecimento, existe um funil, com uma válvula na extremidade, para sedimentação e coleta das partículas poliméricas produzidas.

Na Figura 3.3 é apresentado um esquema do reator tubular vertical agitado proposto, também chamado de *torre de polimerização*, assim como os acessórios utilizados com a finalidade de monitorar e controlar a frequência de agitação e a temperatura do meio reacional. O esquema apresentado na Figura 3.3 compreende a primeira versão do equipamento, no qual um sistema simples de controle de temperatura e frequência de agitação foi utilizado. Esta configuração do reator foi utilizada em praticamente metade das reações conduzidas até a conclusão do presente trabalho. O restante dos experimentos foi conduzido em uma versão mais bem elaborada do reator, na qual o equipamento foi devidamente instrumentado e automatizado. Neste caso, um *software* para supervisão dos principais parâmetros de operação e controle da temperatura do reator foi desenvolvido e implementado no sistema. Todos os detalhes da

instrumentação, automação e controle do reator tubular vertical agitado estão apresentados no Apêndice C.

O sistema preliminar de controle da temperatura do reator consistiu em um termopar tipo J, instalado na região intermediária do primeiro módulo superior do equipamento (chamada de zona de reação), e conectado a um controlador digital da marca *COEL Controles Elétricos Ltda.* (com precisão de $\pm 0,05$ °C), conforme apresentado na Figura 3.3. As funções deste controlador eram permitir a visualização da temperatura nesta região do reator e ligar ou desligar a resistência instalada no módulo de alumínio, localizado na parte inferior do reator (sistema de controle *ON-OFF*). Para evitar um controle do tipo *ON-OFF*, foi instalado um potenciômetro (*dimmer*) para regulagem manual da potência dissipada pela resistência. Um termômetro digital foi utilizado em cada módulo para que a temperatura do meio reacional pudesse ser monitorada desde a base (região de aquecimento) até o topo do reator (principal região de reação).

Apesar dos módulos de vidro não serem encamisados, a elevada área superficial para troca térmica, característica dos reatores tubulares, permitiu que a temperatura do meio reacional fosse controlada razoavelmente bem, com uma variação máxima de aproximadamente $\pm 2,0$ °C. Cerca de 2/3 da superfície dos módulos de vidro foram isolados por uma camada de fibra cerâmica, superposta por outra de polietileno expansível. O restante da superfície de vidro do reator foi mantido sem isolamento para permitir a observação visual do interior do reator durante a realização dos experimentos. O módulo de aquecimento foi revestido por duas camadas do mesmo material isolante utilizado na região de vidro do reator.

Como pode ser observado na Figura 3.3, o corpo do reator é composto por quatro módulos não encamisados de vidro borossilicato, com flanges esmerilhados, cada um com altura de 30 cm e diâmetro de 10 cm. Os flanges esmerilhados possibilitaram a conexão e a vedação entre um módulo e outro, enquanto que presilhas especiais foram utilizadas para fixar um módulo no outro. O uso de uma fina camada de graxa de silicone entre os flanges esmerilhados dos módulos garantiu a vedação do sistema. Abaixo do último módulo de vidro, existe um módulo em alumínio, envolto por uma resistência elétrica do tipo coleira, com potência máxima de 600 W. Este módulo é responsável pelo fornecimento da energia térmica necessária para iniciar e conduzir as reações de polimerização em suspensão sob uma temperatura controlada. Mais de um módulo de aquecimento pode ser utilizado no reator, caso seja necessário. Portanto, a concepção

modular do reator o torna um equipamento flexível, permitindo que sua montagem seja realizada com diferentes combinações de altura e sistemas de aquecimento, além de permitir o uso de distintos sistemas de agitação.

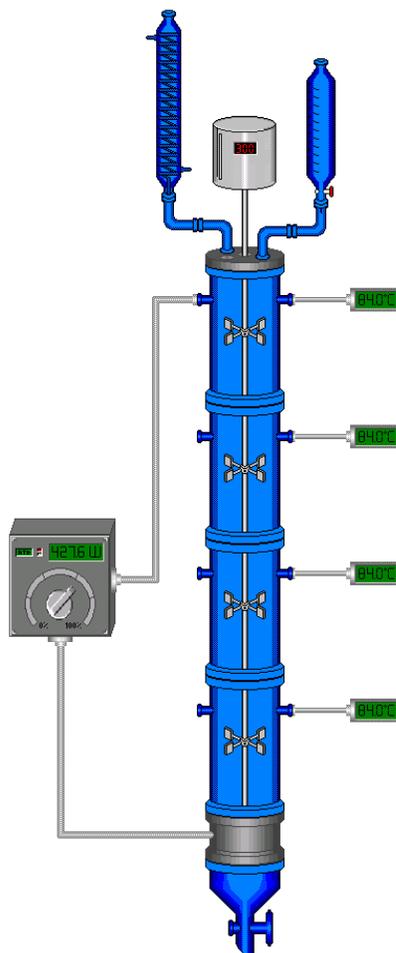


Figura 3.3 – Esquema do reator tubular vertical agitado (torre de polimerização) proposto: apresentação do sistema reacional e do sistema preliminar de controle da temperatura.

O procedimento experimental adotado nestes testes iniciais de variação do *holdup*, e nos seguintes que serão apresentados até o final deste capítulo, consistiu nas seguintes etapas: inicialmente, o reator tubular foi carregado com água destilada e aquecido até 60°C; posteriormente, o agente estabilizante foi dosado e, após 10 minutos, o monômero foi carregado. Finalmente, a mistura foi aquecida até 84°C e mantida nesta temperatura por 15 minutos antes do iniciador ser dosado. A temperatura de 84°C foi selecionada, ao invés dos 90°C adotados nos experimentos apresentados na seção 5.1 com o reator tipo tanque agitado operando em regime batelada, por se tratar de uma temperatura baixa e segura o suficiente para reduzir os riscos de

fervura da massa reacional presente no reator, principalmente devido à formação de bolhas verificada na superfície interna do módulo de aquecimento. Na tampa do reator, um condensador foi conectado para evitar a fuga de gases tóxicos para o ambiente externo. As reações foram conduzidas por 6,0 horas para garantir que o teor de monômero residual ficasse abaixo de 4,0%.

3.3.2.1) O Sistema de Agitação

O sistema de agitação da torre de polimerização é composto por um motor elétrico com uma haste metálica, construída em aço *inox*, acoplada a seu eixo rotativo. Três diferentes tamanhos de haste foram empregados. A menor delas tem um comprimento 40 cm e foi construída em aço *inox 316*, porém apenas 23 cm da haste se encontram inseridos no primeiro módulo do reator. A haste de tamanho médio, com um comprimento de 80 cm, também foi construída em aço *inox 316* e se estende até o final do segundo módulo superior do reator. Finalmente, a haste maior, construída em aço *inox 304*, possui um comprimento de 120 cm, se estendendo até o final do terceiro módulo do reator.

Além disso, o sistema permite variar o número e a posição dos impelidores ao longo do reator. O impelidor escolhido para conduzir as reações é do tipo pás-planas (*flat-blades*), com quatro pás por conjunto que permitem uma regulação da angulação em 360°. Desta forma, com a variação da inclinação das pás, diferentes padrões de mistura podem ser avaliados, bem como seus efeitos nas propriedades morfológicas das partículas. O diâmetro do impelidor é de 8,0 cm e suas pás possuem uma dimensão de 1,35 x 1,35 cm. Na Figura 3.4 são apresentadas fotografias de dois conjuntos de impelidores, sendo um com as pás inclinadas em 45° (Figura 3.4.a) e o outro com as pás em 90° (Figura 3.4.b). Na Figura 3.5 são mostradas as fotografias das hastes de tamanho pequeno, médio e grande, com um, dois e três conjuntos de impelidores, respectivamente.

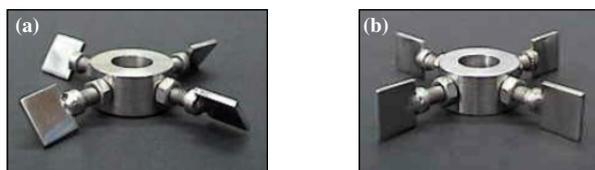


Figura 3.4 – Fotografia com os detalhes do impelidor: a) pás inclinadas em 45°; b) pás inclinadas em 90°.

Conforme foi citado anteriormente, a configuração do sistema de agitação e a frequência de agitação com que o mesmo é operado podem causar diferentes padrões de escoamento turbulento no meio reacional. O principal efeito verificado com o aumento do tamanho da haste e do número de impelidores, ou pelo simples fato do aumento

da frequência de agitação, foi o aumento do grau de dispersão axial das gotas, gerando um significativo perfil de *holdup* ao longo do reator e, conseqüentemente, submetendo as gotas a um campo de tensões turbulentas extremamente variantes.

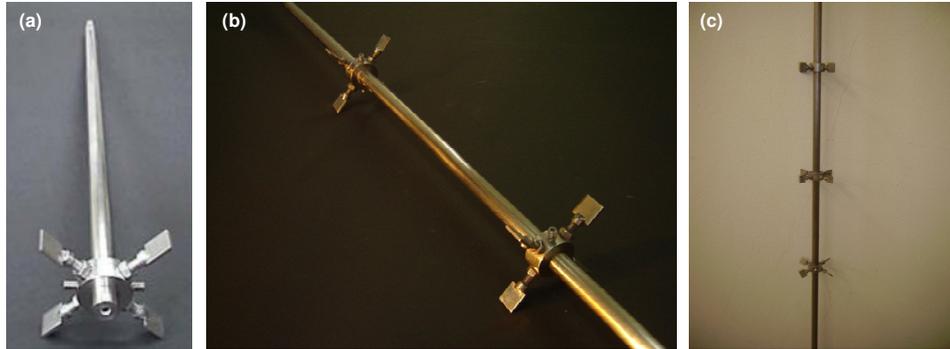


Figura 3.5 – Fotografia das hastes pequena (a), média (b) e longa (c), com um, dois e três conjuntos de impelidores, respectivamente.

Uma maneira de evitar uma grande dispersão das gotas ao longo do reator e buscar um controle mais eficiente do tempo de residência das partículas no equipamento, além de tentar garantir uma segregação mais efetiva entre a zona de reação e sedimentação, envolve o uso de elementos de restrição de fluxo entre os módulos de vidro do reator projetado, assim como a proposta sugerida por *Wolf e Goetze (1976)*, e de forma semelhante à idéia de *Klippert et al. (1984)*. Na Figura 3.6 é apresentado o elemento de segregação proposto, um funil construído em alumínio para ser instalado entre um módulo e outro do reator tubular e promover uma segregação mais eficiente do meio reacional em zonas de reação e sedimentação. Desta forma, buscou-se minimizar o grau de dispersão das gotas ao longo do reator e possíveis heterogeneidades nas características morfológicas das partículas produzidas devido à influência de um campo de escoamento com distintos níveis de intensidade turbulenta.

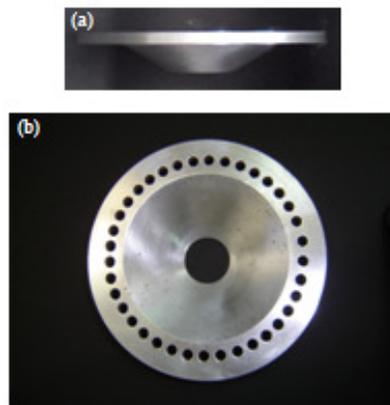


Figura 3.6 – Fotografia do funil de alumínio utilizado para segregar o reator em zona de reação e sedimentação: a) vista lateral; b) vista superior.

3.4 – Conclusões

O Capítulo 3 apresentou os reagentes e aditivos utilizados nos experimentos realizados, mostrou as técnicas de análise empregadas para caracterizar as propriedades moleculares e morfológicas das partículas de poliestireno produzidas, explicou as unidades experimentais responsáveis por conduzir as reações, assim como seus sistemas de controle da temperatura e frequência de agitação (os detalhes da instrumentação, automação e controle do reator tubular encontram-se no Apêndice C). Finalmente, o sistema de agitação do reator tubular vertical também foi apresentado, assim como as possíveis configurações deste sistema. O capítulo seguinte (Capítulo 4) apresentará o desenvolvimento do modelo matemático utilizado como ferramenta de suporte para as explicações tecidas sobre os comportamentos dos dados experimentais obtidos no reator tubular vertical agitado.

CAPÍTULO 4

Modelagem Matemática e Simulação Numérica

Este capítulo tem a finalidade de apresentar o modelo matemático empregado no estudo de simulação numérica utilizado para auxiliar na interpretação dos resultados obtidos nas reações conduzidas no reator tubular vertical agitado (torre de polimerização). Neste caso, um modelo matemático simplificado, fundamentado nas técnicas de fluidodinâmica computacional (*CFD*), foi utilizado para simular o escoamento e a transferência de calor considerando distintas configurações do sistema de agitação empregado (número e posicionamento dos impelidores).

4.1 – Modelo Matemático Fluidodinâmico e de Transferência de Calor

4.1.1) Introdução:

O reator tubular vertical agitado, proposto na presente tese de doutorado para conduzir reações de polimerização em suspensão, é um equipamento que foi muito pouco estudado até o presente momento. Portanto, pouquíssimo se sabe a respeito da influência da geometria do reator e da configuração do sistema de agitação sobre as características finais das partículas poliméricas em suspensão produzidas neste equipamento. As patentes existentes e que apresentam aparatos semelhantes ao proposto neste trabalho, não apresentam dados que auxiliem na compreensão do complexo relacionamento entre os parâmetros deste processo e as propriedades do polímero final. Ademais, raríssimos são os estudos publicados em periódicos científicos que utilizam um equipamento semelhante ao proposto neste estudo.

Desta forma, a quase que completa ausência de informações na literatura técnica sobre o uso de reatores tubulares verticais agitados para conduzir reações de polimerização em suspensão levaram a necessidade de um estudo mais aprofundado que auxiliasse na compreensão dos fenômenos desenvolvidos no interior do equipamento e seus impactos nas propriedades finais das partículas de poliestireno produzidas.

O estudo de simulação numérica, cujo modelo matemático será apresentado nesta seção, utilizou um pacote comercial baseado em técnicas *CFD*, denominado *CFX*, produzido pela *ANSYS Europe Ltd*. Este *software* permite simular o comportamento de sistemas envolvendo o escoamento de fluidos, transferência de calor e outros processos físicos e/ou químicos relacionados. Ele emprega o *Método dos Volumes Finitos* para resolver numericamente os balanços conservativos sobre uma determinada região de interesse (domínio) com condições específicas e conhecidas nas fronteiras desta região. Neste método, a região de interesse é dividida em sub-regiões menores denominadas de volumes de controle. As equações são discretizadas e resolvidas iterativamente para cada um destes volumes de

controle. Como resultado, obtém-se um valor aproximado para cada variável em pontos específicos ao longo do domínio considerado. A grande vantagem em se utilizar este pacote comercial está na capacidade do mesmo em gerar perfis para as variáveis de interesse em três dimensões (simulação 3D).

A modelagem matemática empregando este *software* comercial permite levar em consideração diversos tipos de situações físicas com diferentes níveis de complexidade. Por exemplo, no caso real do reator tubular vertical agitado, temos uma situação que envolve um escoamento bifásico, agitado e turbulento, não isotérmico e com reação química. Toda esta complexidade fenomenológica pode ser contemplada, de forma relativamente simples, com o desenvolvimento de um modelo matemático. Porém, o esforço computacional necessário para que o modelo elaborado seja resolvido numericamente é enorme e, caso não haja um *cluster* de computadores para permitir o processamento paralelo dos cálculos pertinentes, a simulação se torna inviável. Desta forma, é preciso realizar um balanço entre o nível de precisão almejado nos resultados e o esforço computacional necessário para viabilizar o desenvolvimento do estudo.

No presente trabalho, o principal interesse na condução das simulações numéricas empregando as técnicas de fluidodinâmica computacional foi investigar, pelo menos de forma qualitativa, os padrões de escoamento desenvolvidos no reator em função das distintas configurações testadas para o sistema de agitação. Os resultados obtidos foram utilizados para auxiliar na compreensão dos motivos que possivelmente levaram à obtenção das diferentes distribuições dos tamanhos das partículas de poliestireno produzidas.

4.1.2) O Sistema Reacional:

De acordo com a Figura 4.1, nota-se que o reator considerado nas simulações está dividido em cinco regiões principais (fronteiras), assim como o reator real utilizado no estudo experimental. Desta forma, assumiu-se que cada região do reator possui um comportamento térmico diferente e, conseqüentemente, diferentes valores para os coeficientes globais de troca térmica necessitam ser utilizados nos cálculos. A determinação destes coeficientes será abordada em detalhes mais adiante, na seção onde as propriedades físicas do sistema consideradas forem apresentadas.

Como se observa nos esquemas do reator apresentado na Figura 4.1, dois distintos sistemas de agitação foram considerados nas simulações. No primeiro deles, o sistema de agitação é composto pela haste curta, com apenas um impelidor de quatro pás inclinadas em 90° (Figura 3.5.a). Já no outro, a agitação do sistema é promovida pela haste média, contendo dois impelidores de quatro pás inclinadas em 90°, distantes 24,0 cm um do outro (Figura 3.5.b). Calor é fornecido ao sistema através de uma resistência elétrica com potência máxima de 600 W (tipo coleira), localizada externamente à região 5 do reator (módulo de aquecimento construído em alumínio).

Pelo fato do reator ser constituído por 04 módulos de vidro, não foi possível isolar a região próxima à união dos módulos devido às presilhas de fixação destes. Na Figura 4.1 é possível visualizar as regiões sem isolamento

térmico entre os módulos do reator. Além destas, outras regiões do reator também não foram isoladas, como a metade frontal de cada um dos módulos do equipamento. A razão para esta ausência de isolamento térmico foi permitir a visualização da região interna do reator durante a condução dos experimentos. As regiões isoladas utilizaram uma camada de fibra cerâmica e uma de manta de polietileno expandido para minimizar as perdas de calor para o ambiente. As regiões da resistência e do funil também utilizaram o mesmo tipo de isolamento térmico, enquanto que a região do topo não apresentou isolamento algum, apenas uma tampa confeccionada em aço *inox 316*.

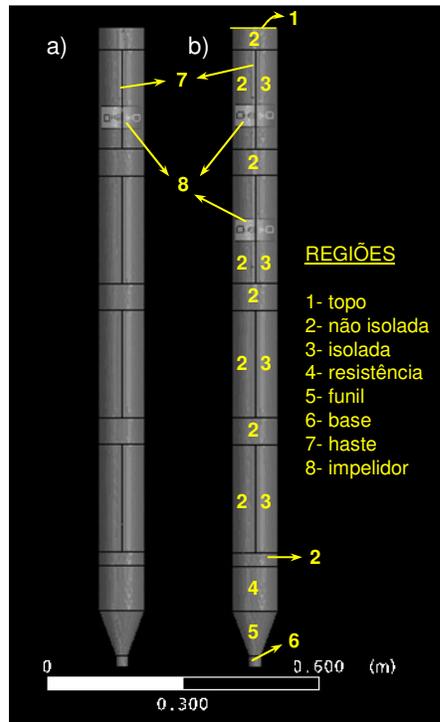


Figura 4.1 – Esquema das configurações do sistema de agitação e das regiões (fronteiras) do reator consideradas nas simulações.

4.1.3) Modelo Matemático Utilizado no CFX:

4.1.3.1) Equações de Conservação

Um modelo matemático bastante simplificado do processo real foi adotado por duas razões principais. A primeira delas foi o objetivo central da tese, ou seja, o desenvolvimento de um trabalho experimental, e não de simulação, onde um novo processo de polimerização em suspensão está sendo proposto. A segunda razão foi a necessidade de um *cluster* de computadores com elevada capacidade de processamento para tornar os cálculos factíveis, mesmo o modelo sendo simplificado. Desta forma, assumindo que a quantidade de monômero utilizada na condução das reações (*holdup* do sistema) era baixa o suficiente para interferir de forma significativa nos padrões de escoamento desenvolvidos no reator, considerou-se o sistema como sendo monofásico e composto apenas por água. Desta forma, não havia razões para que a cinética reacional fosse levada em consideração nos cálculos. Portanto, o modelo matemático elaborado contemplou uma situação de escoamento compressível, não-isotérmico, rotacional,

turbulento e sem reação química, no interior de um tubo vertical dotado de um sistema de agitação capaz de assumir diferentes configurações, conforme os esquemas na Figura 4.1.

O modelo matemático utilizado para simular a situação física descrita anteriormente é dinâmico e baseia-se nas leis de conservação da massa (Equação da Continuidade), quantidade de movimento (Equação de *Navier-Stokes*), energia turbulenta (modelo *SST – Shear Stress Transport*) e térmica nas três dimensões do sistema de coordenadas retangulares (X , Y e Z).

De acordo com a *Segunda Lei de Newton*, a taxa de variação do momento de uma parcela de fluido é igual à soma das forças que agem sobre esta parcela. Segundo *Versteeg e Malalasekera* (1995), a forma mais usual de representar as equações de conservação para o escoamento de um fluido é através das tensões viscosas (τ_{ij}). Porém, estas tensões podem ser representadas como uma relação entre a viscosidade do fluido e a variação da velocidade do escoamento ao longo do plano normal à direção do mesmo, sendo esta relação aplicável em todas as direções do escoamento (*Knudsen e Katz*, 1958). Desta forma, nas três dimensões, temos as seguintes equações diferenciais parciais (*EDP's*) para calcular as componentes do vetor velocidade, ou seja, u , v e w em qualquer momento e posição (Equação de *Navier-Stokes*):

Direção x:

$$\frac{\partial(\rho.u)}{\partial t} + \vec{V} \cdot \nabla(\rho.u) + \frac{dP^u}{dx} - \nabla^2 \left(u \cdot \vec{V} \right) = S^u \quad (4.1)$$

$$\frac{\partial(\rho.u)}{\partial t} + \frac{\partial(\rho.u.u)}{\partial x} + \frac{\partial(\rho.u.v)}{\partial y} + \frac{\partial(\rho.u.w)}{\partial z} + \frac{dP^u}{dx} - \frac{\partial}{\partial x} \left(\mu \cdot \frac{\partial u}{\partial x} \right) - \frac{\partial}{\partial x} \left(\mu \cdot \frac{\partial u}{\partial y} \right) - \frac{\partial}{\partial x} \left(\mu \cdot \frac{\partial u}{\partial z} \right) = S^u \quad (4.2)$$

Direção y:

$$\frac{\partial(\rho.v)}{\partial t} + \vec{V} \cdot \nabla(\rho.v) + \frac{dP^v}{dx} - \nabla^2 \left(v \cdot \vec{V} \right) = S^v \quad (4.3)$$

$$\frac{\partial(\rho.v)}{\partial t} + \frac{\partial(\rho.v.u)}{\partial x} + \frac{\partial(\rho.v.v)}{\partial y} + \frac{\partial(\rho.v.w)}{\partial z} + \frac{dP^v}{dx} - \frac{\partial}{\partial x} \left(\mu \cdot \frac{\partial v}{\partial x} \right) - \frac{\partial}{\partial x} \left(\mu \cdot \frac{\partial v}{\partial y} \right) - \frac{\partial}{\partial x} \left(\mu \cdot \frac{\partial v}{\partial z} \right) = S^v \quad (4.4)$$

Direção z:

$$\frac{\partial(\rho.w)}{\partial t} + \vec{V} \cdot \nabla(\rho.w) + \frac{dP^w}{dx} - \nabla^2 \left(w \cdot \vec{V} \right) = S^w \quad (4.5)$$

$$\frac{\partial(\rho.w)}{\partial t} + \frac{\partial(\rho.w.u)}{\partial x} + \frac{\partial(\rho.w.v)}{\partial y} + \frac{\partial(\rho.w.w)}{\partial z} + \frac{dP^w}{dx} - \frac{\partial}{\partial x} \left(\mu \cdot \frac{\partial w}{\partial x} \right) - \frac{\partial}{\partial x} \left(\mu \cdot \frac{\partial w}{\partial y} \right) - \frac{\partial}{\partial x} \left(\mu \cdot \frac{\partial w}{\partial z} \right) = S^w \quad (4.6)$$

Analisando as equações 4.2, 4.4 e 4.6, nota-se que a resolução numérica das mesmas requer o conhecimento do campo de pressões ao qual o escoamento está submetido. Para auxiliar na superação desta falta de informação, é

necessário considerar no modelo matemático uma equação que represente a variação da massa em um elemento de fluido, ou seja, a conservação desta propriedade nas três dimensões consideradas (*Equação da Continuidade*):

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial(\rho.u)}{\partial x} + \frac{\partial(\rho.v)}{\partial y} + \frac{\partial(\rho.w)}{\partial z} = 0 \quad (4.7)$$

Porém, os balanços ainda não podem ser fechados devido à falta de informação do campo de pressões característico do escoamento. Assim, para que o número de equações seja compatível com o número de incógnitas do problema, é necessário utilizar uma *Equação de Estado*. Conforme relatado no trabalho de Silva (2006), se a massa específica não varia significativamente com a pressão, mas tem variação considerável com a temperatura, o que é o caso do presente estudo, o escoamento ainda pode ser considerado como compressível. Entretanto, a equação de estado comumente empregada em problemas de escoamentos compressíveis ($P=P(\rho,T)$) não pode ser utilizada, pois erros cometidos no cálculo de ρ , através da equação da conservação da massa, poderão produzir grandes erros no cálculo de P .

Desta forma, a *Equação de Estado* passa ser uma equação para ρ (Equação 4.8) e a pressão passa a não possuir uma equação evolutiva, de forma que a sua influência apenas se manifesta através do seu gradiente nas equações de movimento. A equação de conservação da massa não aparece como equação evolutiva para qualquer variável, mas sim restritiva e que deve ser obedecida pelo campo de velocidades. Portanto, é necessário determinar um campo de pressões que, quando inserido nas equações do movimento, origine um campo de velocidades que satisfaça a equação da conservação da massa (Maliska, 1995):

$$\rho = \rho(T) \quad (4.8)$$

As equações 4.2, 4.4, 4.6, 4.7 e 4.8 podem ser utilizadas apenas para calcular o campo de velocidades e pressão de um escoamento laminar e isotérmico no interior do domínio considerado. Porém, quando escoamentos turbulentos estão em questão, como é o caso do presente estudo, estas equações devem ser adaptadas para levar em conta as flutuações das variáveis características do escoamento. Este fato sugere uma dificuldade em se obter uma completa descrição do escoamento. Para muitos fenômenos de interesse, entretanto, o conhecimento do valor médio das variáveis de interesse são frequentemente suficientes. Para os escoamentos turbulentos, estas médias podem ser definidas em relação ao tempo ou ao espaço (Freire e Cruz, 2002).

Segundo estes mesmos autores, as equações do movimento em escoamentos turbulentos valem para qualquer instante de tempo e, portanto, são válidas para a média. Sendo assim, aplicando-se o operador média temporal nas equações de *Navier-Stokes*, é possível obter um conjunto de equações para as quantidades médias (Equações de *Reynolds*). A obtenção destas equações consiste em dois passos: as variáveis das Equações de *Navier-Stokes* devem ser decompostas em uma parte média ($\bar{(\cdot)}$) e outra flutuante ($\tilde{(\cdot)}$); o operador média temporal deve ser aplicado em um intervalo de tempo finito nos termos resultantes. O processo de decomposição das grandezas que caracterizam o campo de um escoamento resulta nas seguintes equações:

$$u = \bar{U} + \tilde{u} \quad (4.9)$$

$$v = \bar{V} + \tilde{v} \quad (4.10)$$

$$w = \bar{W} + \tilde{w} \quad (4.11)$$

$$\rho = \bar{\rho} + \tilde{\rho} \quad (4.12)$$

$$P = \bar{P} + \tilde{p} \quad (4.13)$$

$$T = \bar{T} + \tilde{t} \quad (4.14)$$

Assim, substituindo a Equação 4.12 na Equação 4.7, obtém-se a seguinte *Equação da Continuidade* para um escoamento turbulento:

$$\frac{\partial \bar{\rho}}{\partial t} + \frac{\partial(\bar{\rho}\bar{U} + \tilde{\rho}\tilde{u})}{\partial x} + \frac{\partial(\bar{\rho}\bar{V} + \tilde{\rho}\tilde{v})}{\partial y} + \frac{\partial(\bar{\rho}\bar{W} + \tilde{\rho}\tilde{w})}{\partial z} = 0 \quad (4.15)$$

Tendo em vista que a substituição das Equações 4.9, 4.10 e 4.11 nas Equações 4.2, 4.4 e 4.6 deve resultar em um grande aumento no número de termos das mesmas, é conveniente representar a Equação de *Navier-Stokes* sob forma genérica que valha para as três direções (X , Y e Z). Ao invés das componentes do vetor velocidade serem apresentadas separadamente nos termos das equações do movimento, será utilizada a notação vetorial U_i , onde i representa a i -ésima direção. Desta forma, as Equações de *Navier-Stokes* genéricas para escoamentos laminares (Equação 4.16) e turbulentos (Equação 4.17) podem ser expressas da seguinte forma, respectivamente:

$$\rho \cdot \frac{\partial U_i}{\partial t} + \rho \cdot \frac{\partial(U_j \cdot U_i)}{\partial x_j} = -\frac{\partial P}{\partial x_i} + \frac{\partial}{\partial x_j} \left[\mu \cdot \left(\frac{\partial U_i}{\partial x_j} + \frac{\partial U_j}{\partial x_i} \right) \right] \quad (4.16)$$

$$\bar{\rho} \cdot \frac{\partial \bar{U}_i}{\partial t} + \bar{\rho} \cdot \frac{\partial(\bar{U}_j \cdot \bar{U}_i)}{\partial x_j} = -\frac{\partial \bar{P}}{\partial x_i} + \frac{\partial}{\partial x_j} \left[\mu \cdot \left(\frac{\partial \bar{U}_i}{\partial x_j} + \frac{\partial \bar{U}_j}{\partial x_i} \right) - \overline{\tilde{u}_i \cdot \tilde{u}_j} \right] \quad (4.17)$$

Comparando a Equação 4.16 com a 4.17, percebe-se a presença de um termo a mais nesta última. *Freire e Cruz* (2002) associam este termo ao aumento da resistência à deformação provocada pela turbulência do escoamento. Em outras palavras, a presença da turbulência se manifesta como um aumento aparente da viscosidade do fluido. Na equação 4.17, o último termo do lado direito da igualdade, dentro do colchete, representa o *tensor de tensões aparentes* ou *turbulentas*, ou seja, o *Tensor de Reynolds* (τ_{ij}). Este termo é resultado das interações entre as flutuações no campo de escoamento. Portanto, o processo de tomada da média faz com que apareçam correlações envolvendo flutuações de velocidade na equação do movimento médio.

Com isso, as variáveis dependentes do sistema passam a ser \bar{U}_i , \bar{P} , $\overline{\tilde{u}_i \cdot \tilde{u}_j}$ e $\bar{\rho}$ para um escoamento compressível e, conseqüentemente, o seu número passa a ser maior do que o número de equações disponíveis. Este

novo conjunto de incógnitas é dado pelo tensor de Reynolds ($\overline{u_i u_j}$). Logo, a resolução de um problema que envolva um escoamento turbulento requer um novo conjunto de equações que relacione as grandezas médias às grandezas instantâneas (problema de fechamento), ou seja, um modelo de turbulência. Diferentes modelos de turbulência foram desenvolvidos e propostos ao longo dos anos, sendo que cada um apresenta suas limitações quanto às situações em que podem ser empregados e quanto à precisão dos resultados fornecidos.

Os modelos de turbulência podem ser classificados segundo a dependência do conceito de viscosidade turbulenta, proposto por *Boussinesq* em 1887. Em ambos os grupos é necessário obter equações de transporte adicionais para o cálculo da viscosidade turbulenta ou para o fechamento alternativo das equações médias de Reynolds, sem passar pelo conceito de viscosidade turbulenta. Neste contexto, temos os modelos de turbulência de uma e de duas equações. Os baseados em duas equações de transporte serviram como base para muitas pesquisas e desenvolvimentos nas últimas décadas. Tratam-se de modelos compostos por uma equação de transporte para a energia cinética turbulenta e outra ou para o comprimento característico ou para a dissipação da energia cinética turbulenta.

Os modelos de duas equações mais utilizados nos últimos tempos são aqueles do tipo $k-\varepsilon$ e $k-\omega$. Os diferentes modelos disponíveis para uso no pacote comercial *CFX* são o *Laminar*, *Zero Equation*, *k-epsilon*, *RNG k-epsilon* ($k-\varepsilon$), *Shear Stress Transport k-omega* (*SST k- ω*), *Reynolds Stress*, *Omega-based Reynolds Stress*, *ANSYS CFX Transition*, *LES – Large Eddy Simulation*, *DES – Detached Eddy Simulation*, *Scale-Adaptive* e o *Bouyancy*. Tendo em vista a precisão dos cálculos e a capacidade de processamento computacional necessária para resolução dos modelos, o presente estudo utilizou o modelo *Shear Stress Transport k-omega* (*SST k- ω*) para estimar as propriedades inerentes ao escoamento turbulento desenvolvido no reator tubular vertical devido à agitação do sistema. Sendo assim, duas novas equações, além das Equações 4.15 e 4.17, foram consideradas na modelagem do sistema proposto: uma delas para a energia cinética turbulenta (k) e outra para a taxa específica de dissipação desta energia turbulenta (ω). Tendo em vista o escopo deste trabalho, a dedução destas equações não será apresentada, apenas sucintamente comentada.

A partir das Equações 4.16 e 4.17 pode-se deduzir uma equação para as flutuações de velocidade. O procedimento consiste em diminuir uma da outra, depois multiplicar a equação resultante por \tilde{u}_i , aplicar a regra da cadeia nas derivadas e, finalmente, aplicar o operador média temporal em toda a equação. Desta forma obtém-se a seguinte equação para o transporte da energia cinética turbulenta:

$$\bar{\rho} \cdot \frac{\partial k}{\partial t} + \bar{\rho} \cdot \frac{\partial (\overline{U_j \cdot k})}{\partial x_j} = -\bar{\rho} \cdot \overline{\tilde{u}_i \cdot \tilde{u}_j} \cdot \frac{\partial \overline{U_i}}{\partial x_j} - \mu \cdot \frac{\partial \overline{\tilde{u}_i}}{\partial x_k} \cdot \frac{\partial \overline{\tilde{u}_i}}{\partial x_k} + \frac{\partial}{\partial x_j} \left(\mu \cdot \frac{\partial k}{\partial x_j} \right) - \frac{\partial}{\partial x_j} \left(\frac{1}{2} \cdot \overline{\tilde{\rho} \cdot u_i \cdot u_i \cdot u_j} + \overline{\tilde{p} \cdot \tilde{u}_j} \right) \quad (4.18)$$

Na Equação 4.18 pode-se notar a presença de um momento de terceira ordem localizado no último termo do lado direito da igualdade, o que faz parte do problema de fechamento da turbulência. Desta forma, é necessário empregar uma correlação que consiga estimar este momento de terceira ordem. As seguintes correlações podem ser utilizadas para fechar a equação de transporte da energia cinética turbulenta (k):

$$\frac{1}{2} \overline{u_i u_i u_j} + \frac{1}{\rho} \overline{\rho \tilde{u}_j} = -\frac{v_t}{\sigma_k} \cdot \frac{\partial k}{\partial x_j} \quad (4.19)$$

$$\varepsilon = \frac{\mu}{\rho} \cdot \frac{\partial \tilde{u}_i}{\partial x_k} \cdot \frac{\partial \tilde{u}_i}{\partial x_k} ; \quad \nu = \frac{\mu}{\rho} \quad (4.20)$$

$$\varepsilon = C_D \cdot \frac{k^{3/2}}{\lambda} \quad (4.21)$$

Onde: - ν_t → viscosidade turbulenta (kg/m.s);
 - ν → viscosidade molecular (kg/m.s);
 - σ_k → constante a ser ajustada;
 - λ → comprimento característico (m).

Desta forma, reescrevendo a equação para o transporte da energia cinética turbulenta (k), temos:

$$\frac{\partial k}{\partial t} + \frac{\partial(\overline{U_j k})}{\partial x_j} = -\overline{\tilde{u}_i \tilde{u}_j} \cdot \frac{\partial \overline{U_i}}{\partial x_j} + \frac{\partial}{\partial x_j} \left(\left(\nu + \frac{\nu_t}{\sigma_k} \right) \cdot \frac{\partial k}{\partial x_j} \right) - C_D \cdot \frac{k^{3/2}}{\lambda} \quad (4.22)$$

A segunda equação deve ser uma equação para a taxa específica de dissipação (ϖ) que pode ser relacionada com k (energia cinética turbulenta), λ e ν_t das seguintes formas:

$$\lambda \approx \frac{k^{1/2}}{\varpi} \quad (4.23)$$

$$\nu_t = \frac{k}{\varpi} \quad (4.24)$$

$$\varpi = \frac{\varepsilon}{k} \quad (4.25)$$

Utilizando as relações acima (Equações 4.23, 4.24 e 4.25) e um procedimento semelhante a adotado para deduzir a equação para a energia cinética turbulenta – k (Equação 4.22), pode-se deduzir uma equação similar para a taxa específica de dissipação desta energia turbulenta (ϖ). As equações que caracterizam o modelo k - ϖ , propostas por Wilcox (1986) são as seguintes:

$$\frac{\partial k}{\partial t} + \frac{\partial(\overline{U_j k})}{\partial x_j} = -\overline{\tilde{u}_i \tilde{u}_j} \cdot \frac{\partial \overline{U_i}}{\partial x_j} + \frac{\partial}{\partial x_j} \left(\left(\nu + \frac{\nu_t}{\sigma_k} \right) \cdot \frac{\partial k}{\partial x_j} \right) - \beta_k \cdot k \varpi \quad (4.26)$$

$$\frac{\partial \varpi}{\partial t} + \frac{\partial(\overline{U_j \varpi})}{\partial x_j} = -\overline{\tilde{u}_i \tilde{u}_j} \cdot \alpha \cdot \frac{\varpi}{k} \cdot \frac{\partial \overline{U_i}}{\partial x_j} + \frac{\partial}{\partial x_j} \left(\left(\nu + \frac{\nu_t}{\sigma_\varpi} \right) \cdot \frac{\partial \varpi}{\partial x_j} \right) - \beta_\varpi \varpi^2 \quad (4.27)$$

Onde, de acordo com as informações providas na documentação do *software CFX*, temos:

$$\beta_k = 0,09 ; \beta_{\omega} = 0,075 ; \alpha = \frac{5}{9} ; \sigma_k = \sigma_{\omega} = 2$$

Conforme foi verificado ao longo desta seção, no que tange à descrição dos modelos turbulentos de duas equações apresentados, o modelo $k-\omega$ pode ser considerado como sendo um aperfeiçoamento do modelo $k-\varepsilon$, porém ambos os modelos apresentam limitações com relação às situações em que podem ser aplicados e com relação à precisão dos resultados fornecidos, pois não levam em conta o transporte das tensões cisalhantes turbulentas. Esta deficiência acarreta em uma superestimativa da viscosidade turbulenta e, conseqüentemente, compromete a precisão dos cálculos. O modelo *Shear Stress Transport k-omega (SST k- ω)*, utilizado no presente estudo para modelar o escoamento turbulento no reator tubular vertical agitado, leva em consideração o transporte das tensões cisalhantes turbulentas e fornece estimativas bastante precisas do início e da quantidade da separação do escoamento sob gradientes adversos de pressão (documentação do *CFX*).

No modelo *SST k- ω* , a primeira deficiência do modelo $k-\omega$ é corrigida pela imposição de um limite para a razão tensão-intensidade, ou em outras palavras, pelo uso de um limitador para a formulação da viscosidade turbulenta (Equação 4.28). A utilização deste limitador melhora a previsão de escoamentos com gradientes adversos de pressão ou com regiões de separação.

$$v_t = \min \left[\frac{c_{\mu} k}{\omega}, \frac{c_{\mu}^{1/2} k}{|\Omega \cdot F_2|} \right] \quad (4.28)$$

Outras correções para determinadas deficiências do modelo $k-\omega$ também devem ser realizadas, porém o presente documento não as detalhará, apenas as apresentará a seguir:

$$F_2 = \tanh(\arg_2^2) \quad (4.29)$$

$$\arg_2 = \max \left[\frac{2 \cdot k^{1/2}}{\omega \cdot y}, \frac{500 \cdot c_{\mu} \cdot \nu}{\omega \cdot y^2} \right] \quad (4.30)$$

$$F_1 = \tanh(\arg_1^4) \quad (4.31)$$

$$\arg_1 = \min \left[\max \left(\frac{2 \cdot k^{1/2}}{\omega \cdot y}, \frac{500 \cdot c_{\mu} \cdot \nu}{\omega \cdot y^2} \right), \frac{2 \cdot k \cdot \omega}{y^2 \cdot \max(\nabla k \cdot \nabla \omega, 10^{-20})} \right] \quad (4.32)$$

Portanto, as duas equações utilizadas pelo pacote comercial *CFX* no modelo de turbulência *SST k- ω* para simular o escoamento agitado e turbulento no reator tubular vertical agitado, são as seguintes:

$$(4.33)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial k}{\partial t} + \frac{\partial(\overline{U_j k})}{\partial x_j} &= -\overline{\tilde{u}_i \tilde{u}_j} \cdot \frac{\partial \overline{U_i}}{\partial x_j} + \frac{\partial}{\partial x_j} \left(\left(v + \frac{v_t}{\tilde{\sigma}_k} \right) \cdot \frac{\partial k}{\partial x_j} \right) - k \cdot \overline{\omega} \\ \frac{\partial \overline{\omega}}{\partial t} + \frac{\partial(\overline{U_j \overline{\omega}})}{\partial x_j} &= -\overline{\tilde{u}_i \tilde{u}_j} \cdot \tilde{c}_{\varepsilon 1} \cdot \frac{\overline{\omega}}{k} \cdot \frac{\partial \overline{U_i}}{\partial x_j} + \frac{\partial}{\partial x_j} \left(\left(v + \frac{v_t}{\tilde{\sigma}_\omega} \right) \cdot \frac{\partial \overline{\omega}}{\partial x_j} \right) - \tilde{c}_{\varepsilon 2} \overline{\omega}^2 + (1 - F_1) \cdot \frac{2}{\sigma_\omega} \cdot \frac{\partial k}{\partial x_j} \cdot \frac{\partial \overline{\omega}}{\partial x_j} \end{aligned} \quad (4.34)$$

As constantes do modelo de turbulência ($c_{\varepsilon 1}$, $c_{\varepsilon 2}$, σ_k , σ_ω), ou seja, das Equações 4.33 e 4.34 devem ser interpoladas, como o exemplo a seguir:

$$\tilde{c}_{\varepsilon 1} = (c_{\varepsilon 1})_{k-\overline{\omega}} \cdot F_1 + (c_{\varepsilon 1})_{k-\varepsilon} \cdot (1 - F_1) \quad (4.35)$$

De acordo com as hipóteses assumidas na modelagem matemática do reator tubular vertical, ainda falta apresentar o balanço de energia utilizado nas simulações. Algumas opções de modelos para a transferência de calor estão disponíveis no pacote comercial *CFX*, como o isotérmico, adiabático, energia total, energia térmica e transferência de calor conjugada. Conforme as informações contidas na documentação do *CFX*, este último modelo deve ser aplicado quando a condução de calor através de sólidos tiver de ser considerada, o que não é o caso da situação física estudada no presente trabalho. Outra situação que não se enquadra com a realidade do presente estudo é a operação em regime isotérmico. Portanto, as duas opções restantes foram os modelos de energia térmica e energia total. A diferença entre estes dois modelos de transferência de calor reside na consideração ou não dos efeitos da energia cinética do fluido, ou seja, a geração de calor devido à dissipação viscosa. Como o modelo de escoamento considerado na modelagem inclui os efeitos turbulentos, considerou-se conveniente e mais realístico adotar o modelo de *Energia Total* para simular a transferência de calor no reator tubular vertical agitado. Conforme apresentado nos arquivos da documentação do pacote comercial *CFX*, o modelo de *Energia Total* emprega a seguinte *EDP*:

$$\frac{\partial(\rho \cdot h_{tot})}{\partial t} - \frac{\partial P}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \cdot U_i \cdot h_{tot}) = \nabla \cdot (\lambda \cdot \nabla T) + \nabla \cdot (U_i \cdot \tau_{ij}) + U_i \cdot S_M + S_E \quad (4.36)$$

Onde h_{tot} é a entalpia total, relacionada à entalpia estática $h(T,P)$ através da seguinte equação:

$$h_{tot} = h + \frac{1}{2} U_i^2 \quad (4.37)$$

O termo $\nabla \cdot (U_i \cdot \tau_{ij})$ representa o trabalho devido às tensões viscosas e é denominado termo de trabalho viscoso. Já o termo $U_i \cdot S_M$ representa o trabalho devido às fontes externas de momento, porém o mesmo é negligenciado nos cálculos.

Portanto, o modelo matemático completo utilizado no pacote comercial *CFX* para simular o escoamento turbulento e a transferência de calor no reator tubular vertical agitado é composto pelas equações diferenciais parciais (*EDP's*) 4.15, 4.17, 4.33, 4.34 e 4.36.

4.1.3.2) Condições de Contorno do Modelo Matemático

Para completar a apresentação do modelo matemático utilizado para simular o reator tubular vertical agitado, ainda é necessário associar as condições de contorno consideradas para cada uma das *EDP's* do modelo matemático adotado. De acordo com a Figura 4.1, o domínio do reator tubular foi dividido em oito (08) diferentes regiões principais (fronteiras). Desta forma, cada uma delas deve conter suas próprias condições de contorno para que os cálculos sejam executados da forma correta. Vale ressaltar que o domínio de simulação estipulado na montagem do problema no pacote comercial *CFX* foi dividido em duas regiões: a do reator propriamente dito e a do impelidor. Na Figura 4.2 são apresentados estes domínios para as duas configurações do sistema de agitação consideradas nas simulações. O domínio do reator é igual tanto para a situação que considera a haste curta como para aquela da haste média, porém, neste último caso, tem-se dois domínios do impelidor devido a presença de dois impelidores instalados ao longo da haste. O modelo matemático simulado em cada domínio é composto pelas mesmas *EDP's* apresentadas anteriormente (Equações 4.15, 4.17, 4.33, 4.34 e 4.36). Entre cada um dos domínios de simulação (reator-impelidor), tem-se uma fronteira do tipo interface fluido-fluido, cujas condições de contorno são de conservação de fluxo nas interfaces (laterais, inferior e superior).

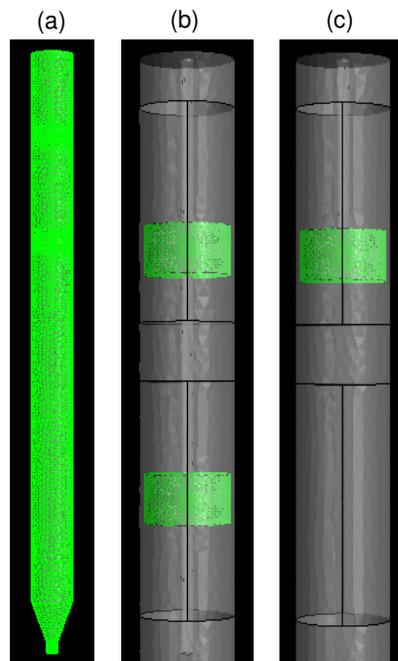


Figura 4.2 – Domínios de simulação: a) reator; b) impelidor na haste média; c) impelidor na haste curta.

A seguir são apresentadas as condições de contorno consideradas nas equações diferenciais parciais que descrevem o sistema estudado, pertinentes a cada uma das distintas regiões de fronteira do reator tubular vertical agitado.

a) Região do Topo:

O topo do reator foi considerado como sendo uma fronteira do tipo *parede* (*wall*), ou seja, um sólido impermeável ao escoamento do fluido, porém permeável ao fluxo de calor. A influência desta parede sobre escoamento do fluido foi considerada como sendo de *escorregamento livre* (*free slip*), o que significa que as componentes do vetor velocidade paralelas à parede possuem um valor finito e calculado, porém, as componentes normais do vetor velocidade e as tensões cisalhantes na parede são consideradas nulas ($U_{n,wall} = \tau_{wall} = 0$).

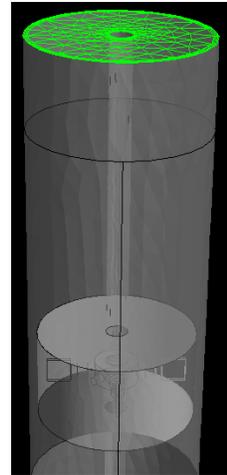


Figura 4.3 – Destaque da região do topo do reator tubular vertical agitado.

Ainda com relação ao escoamento na região do topo do reator, considerou-se a opção de *frame rotativo*, o que significa que o escoamento deve se desenvolver ao redor de um dos eixos do sistema cartesiano de coordenadas considerado, neste caso, o eixo Z.

Já para o balanço de energia, optou-se pelo uso de um *coeficiente de transferência de calor* (U_{topo}) para estimar a perda de energia para o ambiente. Neste caso, ao invés de utilizar um valor fixo, elaborou-se uma correlação para o cálculo do coeficiente global de troca térmica em função da temperatura interna do reator para tornar a simulação mais realística ($U_{topo}=f_{topo}(T)$). Os detalhes da obtenção desta correlação serão apresentados mais adiante, em uma seção especialmente destinada à apresentação dos cálculos e considerações realizadas para a obtenção de todos os coeficientes globais de troca térmica nas distintas regiões do reator.

b) Regiões Não-Isoladas:

Assim como no caso da região do topo do reator, o tipo de fronteira e *frame* considerados nas regiões não-isoladas também foi a de *parede* (*wall*) e *rotativo*, respectivamente. Porém, a influência das paredes destas regiões sobre escoamento do fluido foi considerada como sendo de *não-eskorregamento* (*no slip*). Neste caso, assume-se que a velocidade do fluido que escoo imediatamente próximo à parede possui a mesma velocidade da parede do domínio em questão. Neste caso, zero ($U_i=0$), pois a parede do reator não se move, ou seja, é estática.

Com relação ao balanço de energia, também se optou pela utilização de um *coeficiente de transferência de calor* ($U_{n\grave{a}o-isol.}$) para estimar as perdas de energia para o ambiente. Então, da mesma forma como na região apresentada anteriormente, uma correlação para o cálculo do coeficiente global de troca térmica em função da temperatura interna do reator foi elaborada ($U_{n\grave{a}o-isol.}=f_{n\grave{a}o-isol.}(T)$). Os detalhes da obtenção desta correlação também serão apresentados mais adiante.

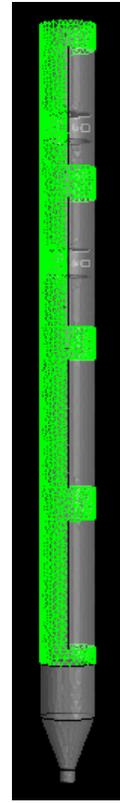


Figura 4.4 – Destaque das regiões não isoladas do reator tubular vertical agitado.

c) Regiões Isoladas:

Assim como no caso das regiões não-isoladas, o tipo de fronteira, *frame* e influência das paredes das regiões isoladas sobre escoamento do fluido considerados nestas regiões também foram de *parede* (*wall*), *rotativo* e *não-eskorregamento* (*no slip*), respectivamente. Para o balanço de energia, também se optou pela utilização de um *coeficiente de transferência de calor* ($U_{isol.} = f_{isol.}(T)$) para estimar a perda de energia desta região para o ambiente. Os detalhes da obtenção desta correlação também serão mostrados mais adiante.

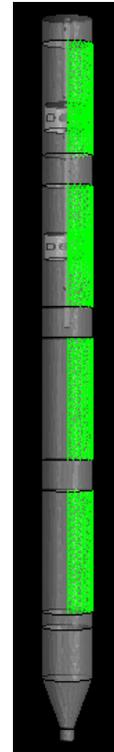


Figura 4.5 – Destaque das regiões isoladas do reator tubular vertical agitado.

d) Região da Resistência:

Mais uma vez, assim como no caso das regiões isoladas e não-isoladas, o tipo de fronteira, *frame* e influência da parede na região da resistência sobre escoamento do fluido também foram de *parede* (*wall*), *rotativo* e *não-eskorregamento* (*no slip*), respectivamente. Para o balanço de energia, foi utilizado um valor fixo para o *coeficiente de transferência de calor* ($U_{resist.}$), ao invés de uma correlação para ser empregada no cálculo do fluxo de calor para o interior do reator.

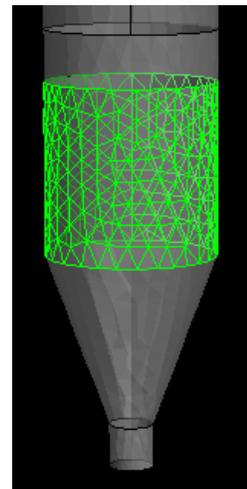


Figura 4.6 – Destaque da região da resistência do reator tubular vertical agitado.

e) Região do Funil:

Novamente, como no caso das regiões isoladas e não-isoladas, o tipo de fronteira, *frame* e influência da parede da região do funil sobre escoamento do fluido também foram de *parede (wall)*, *rotativo* e *não-eskorregamento (no slip)*, respectivamente. No balanço de energia, foi selecionada a opção de *coeficiente de transferência de calor* e, assim como nas regiões do topo, isoladas e não-isoladas, uma correlação foi utilizada para calcular o valor deste coeficiente ($U_{funil}=f_{funil}(T)$) e a perda de energia desta região para o ambiente. Os detalhes da obtenção de U_{funil} também serão mostrados mais adiante.

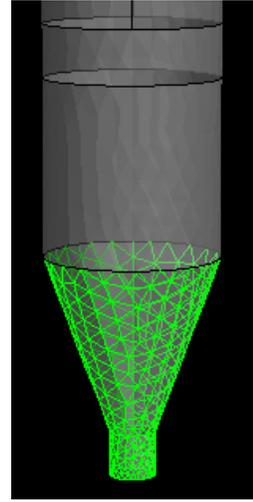


Figura 4.7 – Destaque da região do funil do reator tubular vertical agitado.

f) Região da Base:

Da mesma forma como nas regiões isoladas, não-isoladas, resistência e funil, o tipo de fronteira, *frame* e influência da parede da região da base sobre escoamento do fluido também foram de *parede (wall)*, *rotativo* e *não-eskorregamento (no slip)*, respectivamente. Porém, no balanço de energia foi selecionada a opção de *transferência de calor adiabática*, pois além da área superficial desta região ser consideravelmente menor que a área superficial total do reator, no equipamento real ainda existe uma válvula esfera conectada à base do reator tubular vertical agitado, o que contribui para a redução da perda de calor desta região para o ambiente.



Figura 4.8 – Destaque da região da base do reator tubular vertical agitado.

g) Região da Haste:

Também no caso da região da haste do reator, seja ela curta ou média, considerou-se o tipo de fronteira, *frame* e influência de suas paredes sobre escoamento do fluido como sendo de *parede (wall)*, *rotativo* e *não-eskorregamento (no slip)*, respectivamente. Porém, diferentemente de todas as outras regiões apresentadas anteriormente, selecionou-se a opção de *parede rotativa (rotating wall)*, sendo necessário especificar uma determinada frequência de rotação para esta parede. No balanço de energia considerou-se a opção de *transferência de calor adiabática* na região da haste, uma vez que a função desta região é a de simplesmente agitar o fluido (água) contido no interior do reator.

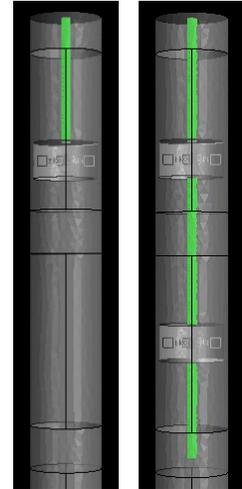


Figura 4.9 – Destaque da região da haste (curta e média) do reator tubular vertical agitado.

g) Região do Impelidor:

Nesta região, estando do impelidor presente na haste curta ou média, considerou-se o tipo de fronteira, *frame* e influência de suas paredes sobre escoamento do fluido como sendo de *parede (wall)*, *rotativo* e *não-eskorregamento (no slip)*, respectivamente. Assim como no caso da região da haste do reator, selecionou-se também a opção de *parede rotativa (rotating wall)*, sendo especificada a mesma frequência de rotação estipulada para a haste. No balanço de energia também se considerou a opção de *transferência de calor adiabática* na região do impelidor pelas mesmas razões apresentadas para a região da haste rotativa.

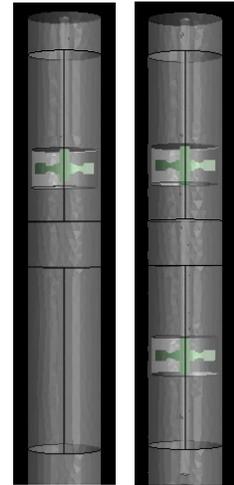


Figura 4.10 – Destaque da região do impelidor nas hastes curta e média do reator tubular vertical.

Nenhum estudo de refinamento da malha utilizada nas simulações foi realizado. Porém, de acordo com os resultados apresentados por *Silva (2006)*, para minimizar efeitos de difusão numérica, elementos tetraédricos foram considerados no interior do domínio do reator e impelidor, enquanto que elementos prismáticos foram utilizados nas regiões próximas às paredes do reator e da haste rotativa. Na Figura 4.11 são apresentados os detalhes da malha utilizada nos domínios da simulação (reator e impelidor), onde se observa a presença dos elementos tetraédricos e das cinco camadas de elementos prismáticos utilizados nas regiões próximas à parede do reator e da haste rotativa.

Apesar da Figura 4.11 apresentar a malha utilizada apenas para a situação com a haste curta, uma malha muito semelhante foi utilizada na situação com a haste média e, por esta razão, não será apresentada neste documento.

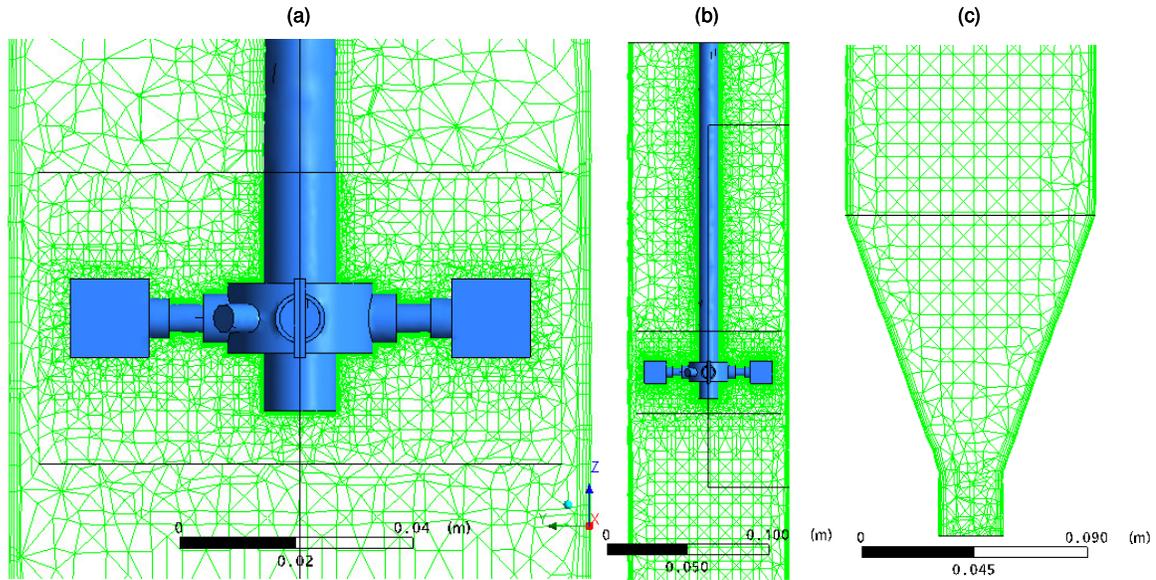


Figura 4.11 – Detalhes da malha empregada na simulação: os elementos tetraédricos e as cinco camadas de elementos prismáticos nas regiões de parede: a) ampliação na região do impelidor; b) região do topo, haste, impelidor e módulos superiores do reator; c) região final dos módulos do reator e funil (base).

4.1.4) As Propriedades Físicas Consideradas:

Como já foi mencionado anteriormente, o sistema simulado considerou apenas a presença de água no reator tubular vertical agitado. Desta forma, para tornar o sistema mais realístico, em vez de utilizar propriedades físicas constantes, optou-se por trabalhar correlações em função da temperatura do sistema para a grande maioria das propriedades físicas da água contempladas nas equações diferenciais parciais do modelo matemático gerado. As propriedades termodinâmicas consideradas no modelo como funções da temperatura foram a densidade ($\rho = \rho(T)$), no caso a equação de estado do modelo, e o calor específico ($C_p = C_p(T)$).

$$\rho = 1,56 \times 10^{-5} T^3 - 0,0187 T^2 + 6,7456 T + 235,06 \quad (4.38)$$

$$C_p = -5,633 \times 10^{-5} T^3 + 0,06534 T^2 - 24,06 T + 7036,55 \quad (4.39)$$

As outras propriedades termodinâmicas consideradas no modelo foram a entalpia específica de referência (H_{ref}) e a entropia específica de referência (S_{ref}), porém ao invés de correlações em função da temperatura serem utilizadas, valores constantes e sugeridos pelo próprio *software* utilizado foram empregados (valores de referência):

$$H_{ref} = -1,586634 \times 10^7 \quad (4.40)$$

$$S_{ref} = 3882,25 \quad (4.41)$$

O pacote comercial *CFX* ainda permite considerar o uso de propriedades de radiação no modelo matemático. Neste caso, foram incluídos o índice de refração ($I_{refr}=1,0$ m/m), coeficiente de absorção ($C_{absor}=1,0$ m⁻¹) e o coeficiente de espalhamento ($C_{esp}=0,0$ m⁻¹).

A propriedade ascensional (*buoyance*) considerada no modelo como função da temperatura foi a expansividade térmica ($\beta_T=\beta_T(T)$):

$$\beta_T = -\frac{1}{\rho} \cdot (\rho - 235,06) \quad (4.42)$$

As propriedades de transporte consideradas no modelo como funções da temperatura foram a viscosidade dinâmica ($\mu=\mu(T)$), a condutividade térmica ($k=k(T)$) e o coeficiente global de troca térmica ($U_n=U_n(T)$), onde n representa a n -ésima fronteira do domínio de simulação.

$$\mu = -2,613 \times 10^{-9} \cdot T^3 + 2,728 \times 10^{-6} \cdot T^2 - 9,531 \times 10^{-4} \cdot T + 0,112 \quad (4.43)$$

$$k = -2,62 \times 10^{-8} \cdot T^3 + 1,886 \times 10^{-5} \cdot T^2 - 0,00278 \cdot T + 0,453 \quad (4.44)$$

Conforme comentado anteriormente, o coeficiente de global de troca térmica (U) depende da região de fronteira no domínio de simulação. O mecanismo de transferência de calor do interior do reator (água) para o ambiente (ar), considerado no presente estudo, foi o de convecção natural. A seguir serão apresentados, de forma detalhada, os procedimentos adotados e as hipóteses assumidas para obter cada um dos distintos coeficientes globais de troca térmica pertinentes a cada uma das fronteiras (região) do reator.

De acordo com *Holman* (1992), estes coeficientes dependem das resistências às transferências de calor impostas pelos materiais que constituem a fronteira do domínio e pelos fluidos existentes em cada um dos lados da fronteira. Desta forma, o cálculo do coeficiente global de troca térmica (U) deve incluir resistências convectivas e condutivas à transferência de calor. No presente estudo, o fluxo de calor ocorre de dentro para fora do reator em todas as regiões do equipamento, com exceção da região da resistência, onde calor é fornecido ao reator através de uma resistência elétrica instalada externamente a esta região. Portanto, nas regiões onde ocorre perda de calor para o ambiente, dever-se-ia considerar uma resistência convectiva interna devido a presença da água, uma resistência condutiva devido a existência de uma parede sólida, seja esta isolada ou não, e uma resistência convectiva externa devido a presença do ar. O esquema genérico mostrado na Figura 4.12 mostra como deve ser a real transferência de calor global através da parede cilíndrica do reator, sendo esta isolada ou não.

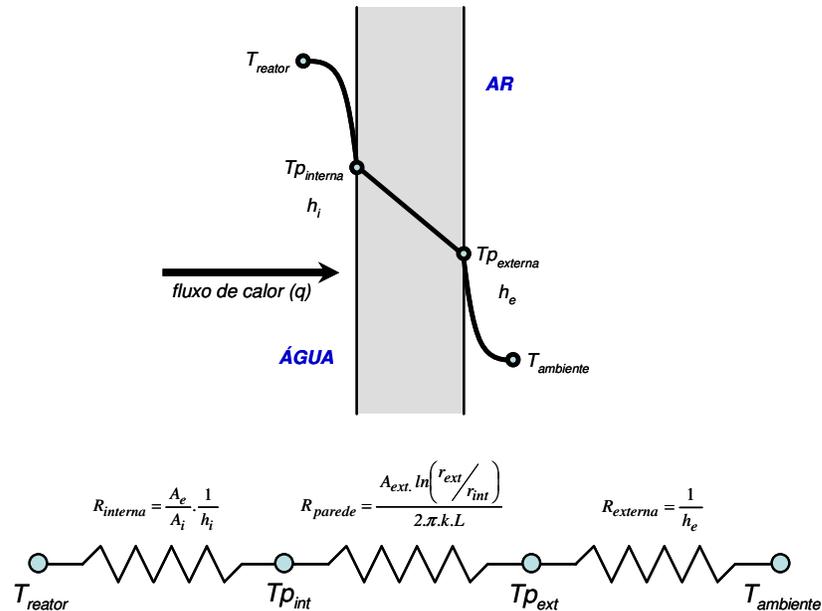


Figura 4.12 – Esquema da transferência real de calor global através da parede cilíndrica do reator.

Porém, tendo em vista algumas características do sistema e algumas limitações teóricas de cálculos para o coeficiente convectivo interno, optou-se por simplificar o mecanismo da transferência de calor. A primeira hipótese assumida considera que a camada limite interna apresenta uma espessura desprezível e que a temperatura interna da parede poderia ser considerada como sendo a mesma daquela verificada em regiões mais centrais do reator (T_{reator}). De forma análoga, assumiu-se que a temperatura externa da parede era a mesma da temperatura ambiente. Além destas duas hipóteses, considerou-se uma temperatura média e constante através da parede do reator (T_{parede}), sendo esta isolada ou não, apesar da temperatura da parede não ser incluída nos cálculos dos coeficientes globais de troca térmica.

A última hipótese adotada negligenciou a resistência interna à transferência convectiva de calor. Neste caso, a principal razão que levou a esta consideração foi o padrão de escoamento desenvolvido no interior do reator, no caso um escoamento rotacional altamente turbulento. Devido a este tipo de escoamento, não foi possível encontrar na literatura sobre os fenômenos de transferência de calor, procedimentos de cálculos ou correlações matemáticas que fornecessem valores coerentes para o coeficiente interno de transferência de calor convectivo. Além disso, se imaginarmos a inexistência de um perfil interno de temperatura devido à turbulência do escoamento, podemos supor que um possível valor para este coeficiente convectivo interno (h_i) fosse algumas vezes maior que o coeficiente convectivo externo (h_e) e, desta forma, a resistência interna à transferência de calor ($R_{interna}$) seria algumas vezes menor que a resistência externa ($R_{externa}$). Portanto, o efeito da resistência interna à transferência convectiva de calor sobre o valor do coeficiente global de troca térmica (U) seria considerado suficientemente pequeno para alterar de forma significativa este valor. Por esta razão, esta resistência interna foi desprezada nos cálculos.

A primeira etapa do procedimento de obtenção do coeficiente global de troca térmica foi a determinação dos coeficientes convectivos de transferência de calor, considerando uma situação de convecção natural (ar estagnado ao

redor do reator). De posse destes valores, dos dados geométricos de cada uma das fronteiras do sistema e das propriedades físicas dos materiais que separam a região interna da externa do reator, foi possível calcular os coeficientes globais de troca térmica. O cálculo do coeficiente convectivo de transferência de calor (h) foi realizado tendo como base a *temperatura de filme* (T_f) do sistema, definida aqui com sendo a média aritmética entre as temperaturas internas e externas ao reator, conforme a equação a seguir:

$$T_f = \frac{T_{reator} + T_{ambiente}}{2} \quad (4.45)$$

A temperatura de filme foi utilizada para avaliar as propriedades físicas do ar necessárias aos cálculos de h . Então, utilizando as tabelas contidas em *Holman* (1992), determinou-se, por interpolação linear dos dados, a condutividade térmica (k_{ar}), a expansividade térmica (α_{ar}) e a viscosidade cinemática (ν_{ar}) do ar na T_f . Conforme foi apresentado anteriormente, duas situações distintas foram simuladas (haste curta e haste média) e os modelos elaborados foram validados experimentalmente. Porém, cada um dos experimentos foi conduzido em condições climáticas distintas. No experimento realizado com a haste curta a temperatura ambiente média durante o experimento foi de 30,64°C, enquanto que naquele realizado com a haste média esta temperatura foi de 19,22°C. Desta forma, temperaturas de filme distintas foram consideradas em cada uma das situações simuladas.

Utilizando os valores obtidos para a expansividade térmica (α_{ar}) e a viscosidade cinemática (ν_{ar}) do ar na T_f , determinou-se o número adimensional de *Prandtl* (Pr), um parâmetro físico que relaciona as difusividades térmica (campo de temperatura) e de momento (campo de velocidade):

$$Pr = \frac{\nu_{ar}}{\alpha_{ar}} = \frac{\mu_{ar} / \rho_{ar}}{k_{ar} / \rho_{ar} \cdot Cp_{ar}} = \frac{\mu_{ar} \cdot Cp_{ar}}{k_{ar}} \quad (4.46)$$

Ainda utilizando a temperatura de filme, o coeficiente de expansão volumétrica (β) foi calculado através da seguinte equação:

$$\beta = \frac{1}{T_f} \quad (4.47)$$

Em seguida, tendo calculado as propriedades físicas do ar, o número de *Prandtl* e o coeficiente de expansão volumétrica, calculou-se o número adimensional de *Grashof* (Gr). Fisicamente, o número de *Grashof* representa a relação entre as forças ascensionais e as forças viscosas em um sistema de escoamento convectivo livre. Este número adimensional poder ser representado pela seguinte equação:

$$Gr = \frac{[g \cdot \beta \cdot (T_{reator} - T_{ambiente}) \cdot D_{reator}^3]}{\nu_{ar}^2} \quad (4.48)$$

Com o número de Gr e Pr previamente calculados, determinou-se o número adimensional da *Rayleigh* (Ra) através da seguinte equação:

$$Ra = Gr \cdot Pr \quad (4.49)$$

O número adimensional de *Rayleigh* foi utilizado neste procedimento para selecionar a correlação a ser empregada no cálculo do número adimensional de *Nusselt* (Nu). Assim, para números de Ra entre 10^{-1} e 10^{12} , como é o caso do presente estudo, o número de Nu pode deve ser calculado pela seguinte equação:

$$Nu^{1/2} = 0,825 + \frac{0,387 \cdot Ra^{1/6}}{\left[1 + \left(\frac{0,492}{Pr} \right)^{9/16} \right]^{8/27}} \quad (4.50)$$

Fisicamente, o número adimensional de Nu representa a relação entre os coeficientes de transferência de calor por convecção e condução. Para uma geometria cilíndrica, o número de Nu pode ser expresso através da seguinte relação:

$$Nu = \frac{h \cdot D}{k} \quad (4.51)$$

Portanto, a partir da Equação 4.51 foi possível determinar o coeficiente convectivo externo de transferência de calor (h_e), necessário aos cálculos dos coeficientes globais de troca térmica das distintas fronteiras do domínio do reator:

$$h_e = \frac{Nu \cdot k_{ar}}{D_{reator}} \quad (4.52)$$

Com o valor de h_e determinou-se a resistência ao transporte de energia imposto pelo ar no processo de perda de calor pelo reator por convecção natural (R_{ar}):

$$R_{ar} = \frac{1}{h_e} \quad (4.53)$$

Finalmente, de posse de h_e de R_{ar} , foi possível calcular os coeficientes globais de troca térmica (U) pertinentes a cada uma das regiões de fronteiras do domínio do reator tubular vertical. A seguir serão apresentados os procedimentos de cálculo para determinar cada um destes coeficientes.

- **Região do Topo (U_{topo}):**

Na região do topo do reator considerou-se que a transferência de calor ocorre através de uma placa plana ao invés de uma parede com geometria cilíndrica, como nas outras regiões de fronteira do domínio do reator. Desta

forma, o cálculo da resistência à transferência de calor através da tampa do reator ($R_{aço\ inox\ 316}$) dever ser um pouco diferente daquele mostrado no esquema da Figura 4.14 (R_{parede}).

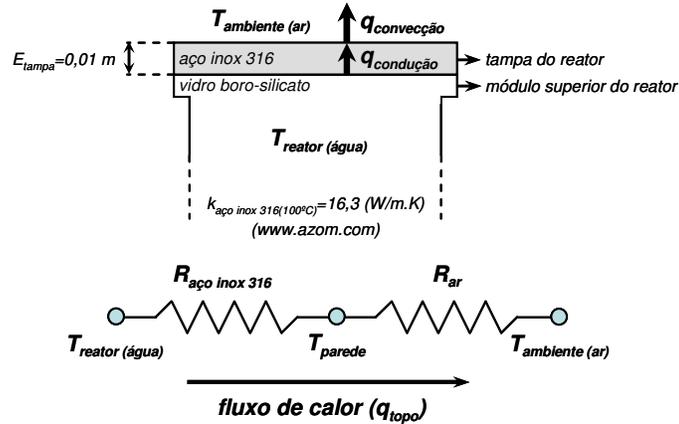


Figura 4.13 – Esquema da transferência de calor pelo topo do reator tubular vertical agitado (vista lateral).

$$R_{aço\ inox\ 316} = \frac{E_{tampa}}{k_{aço\ inox\ 316}} \quad (4.54)$$

Portanto, o cálculo do coeficiente global de troca térmica na fronteira superior do reator, ou seja, na região do topo do equipamento (U_{topo}), foi realizado da seguinte maneira:

$$U_{topo} = \frac{1}{\frac{E_{tampa}}{k_{aço\ inox\ 316}} + \frac{1}{h_e}} \quad (4.55)$$

- **Regiões Não-Isoladas ($U_{não-isolado}$):**

Na região não-isolada do reator, o cálculo da resistência à transferência de calor através do vidro ($R_{vidro\ borosilicato}$) foi realizado conforme a equação apresentada no esquema da Figura 4.12 para calcular a resistência ao fluxo de calor através da parede (R_{parede}). Desta forma, utilizou-se a seguinte equação para estimar o coeficiente global de troca térmica através das paredes não-isoladas do reator ($U_{não-isolado}$):

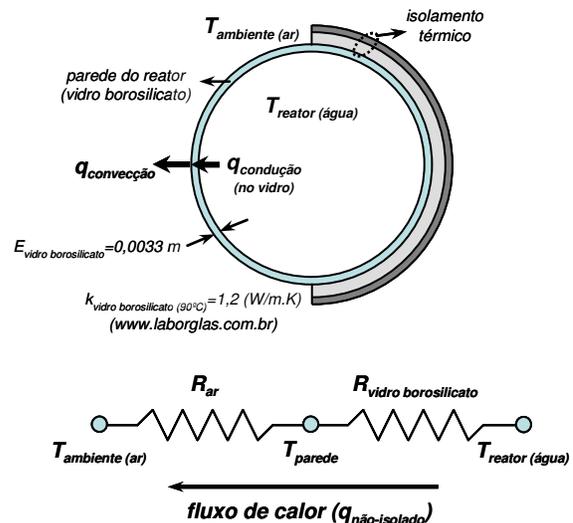


Figura 4.14 – Esquema da transferência de calor através

das fronteiras não-isoladas do reator tubular vertical agitado (vista superior).

$$U_{\text{não-isolado}} = \frac{1}{\frac{A_e \cdot \ln\left(\frac{r_{V \text{ ext}}}{r_{V \text{ int}}}\right)}{2 \cdot \pi \cdot k_{\text{vidro borossilicato}} \cdot L_{ni}} + \frac{1}{h_e}} \quad (4.56)$$

- **Regiões Isoladas (U_{isolado}):**

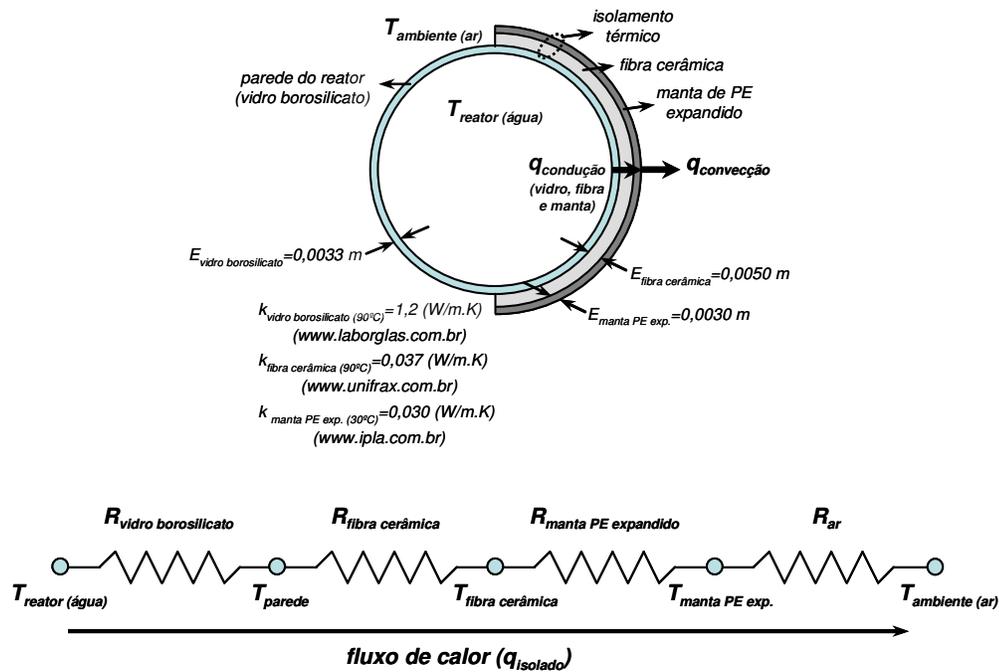


Figura 4.15 – Esquema da transferência de calor através das fronteiras isoladas do reator tubular vertical agitado (vista superior).

Seguindo o mesmo raciocínio apresentado para as regiões isoladas, o coeficiente global de troca térmica através das paredes de vidro isoladas do reator ($U_{\text{não-isolado}}$) foi realizado através da seguinte equação:

$$U_{\text{isolado}} = \frac{1}{\frac{A_e \cdot \ln\left(\frac{r_{V \text{ ext}}}{r_{V \text{ int}}}\right)}{2 \cdot \pi \cdot k_{\text{vidro borossilicato}} \cdot L_i} + \frac{A_e \cdot \ln\left(\frac{r_{FC \text{ ext}}}{r_{FC \text{ int}}}\right)}{2 \cdot \pi \cdot k_{\text{fibra cerâmica}} \cdot L_i} + \frac{A_e \cdot \ln\left(\frac{r_{MPE \text{ ext}}}{r_{MPE \text{ int}}}\right)}{2 \cdot \pi \cdot k_{\text{manta PE exp.}} \cdot L_i} + \frac{1}{h_e}} \quad (4.57)$$

- **Região do Funil:**

Antes de apresentar a fórmula para o cálculo do coeficiente global de troca térmica através das paredes isoladas do funil de alumínio localizado na base do reator (U_{funil}), é importante comentar a consideração realizada com relação ao diâmetro utilizado na Equação 4.48. Como esta equação requer o uso de um valor fixo para o

diâmetro e no funil este parâmetro é variável, optou-se por utilizar o valor do diâmetro de um cilindro com área superficial equivalente à do funil.

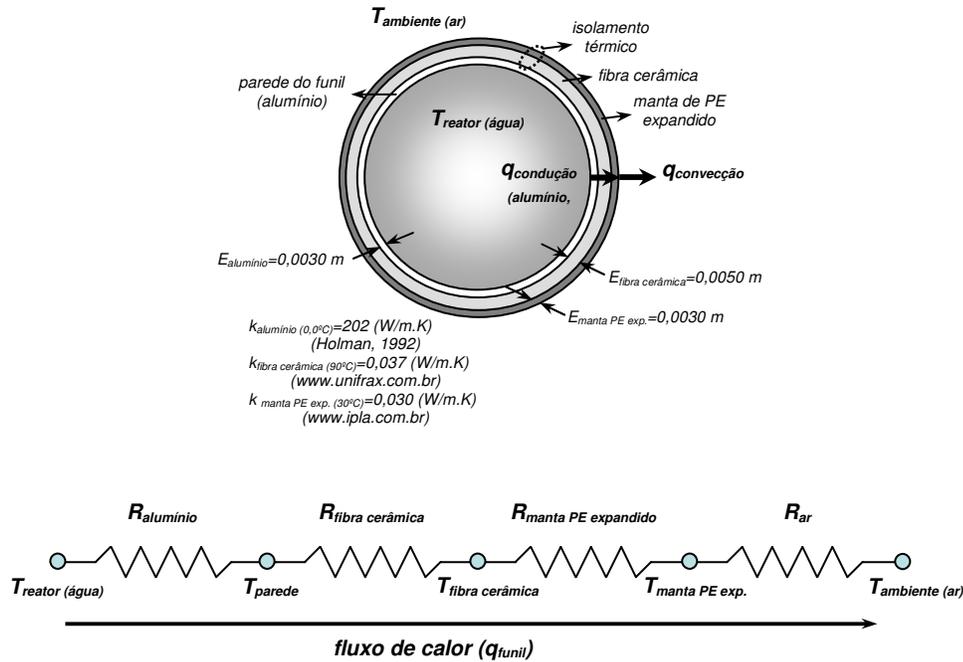


Figura 4.16 – Esquema da transferência de calor através das fronteiras do funil do reator tubular vertical agitado (vista superior).

$$U_{funil} = \frac{1}{\frac{A_e \cdot \ln\left(\frac{r_{C\ ext}}{r_{C\ int}}\right)}{2 \cdot \pi \cdot k_{aluminio} \cdot L_c} + \frac{A_e \cdot \ln\left(\frac{r_{FC\ ext}}{r_{FC\ int}}\right)}{2 \cdot \pi \cdot k_{fibra\ cerâmica} \cdot L_i} + \frac{A_e \cdot \ln\left(\frac{r_{MPE\ ext}}{r_{MPE\ int}}\right)}{2 \cdot \pi \cdot k_{manta\ PE\ exp.} \cdot L_i} + \frac{1}{h_e}} \quad (4.58)$$

4.1.5) Validação do Modelo Matemático Fluidodinâmico e de Transferência de Calor:

A validação do modelo matemático considerado no pacote comercial CFX foi realizada apenas com base em testes experimentais da dinâmica de aquecimento do reator tubular vertical agitado preenchido apenas com água. Para isso, dois testes foram realizados. No primeiro deles, com o sistema de agitação constituído pela haste curta e apenas um impelidor, a temperatura inicial do sistema foi de aproximadamente 30,0°C. No outro teste, com o sistema de agitação constituído pela haste média e dois conjuntos de impelidor, a temperatura inicial do sistema foi de aproximadamente 19,0°C. Assim, durante a condução dos experimentos para obtenção das dinâmicas de aquecimento do reator, a temperatura interna do equipamento variou desde uma temperatura muito próxima à ambiente até a temperatura considerada como padrão para condução das reações de polimerização em suspensão do estireno, ou seja, 84°C. Por esta razão, para tornar o modelo matemático mais realístico, distintos valores de U_n como função da temperatura interna do reator, através do uso de uma correlação empírica, foram considerados nas simulações

realizadas para validar o modelo. Vale ressaltar que todos os experimentos foram conduzidos mantendo-se uma frequência de agitação de 300 RPM durante todo o teste de aquecimento do reator tubular vertical agitado.

Portanto, todo o procedimento de cálculo apresentado na seção anterior para a obtenção dos coeficientes globais de troca térmica nas distintas regiões de fronteira do domínio do reator (U_n , com ‘n’ sendo a n -ésima fronteira), foi implementado em um código computacional elaborado na linguagem *Fortran* para permitir que estes coeficientes fossem avaliados nas distintas temperaturas do reator tubular vertical agitado durante o aquecimento até uma temperatura pré-estabelecida (84°C). Nas Figuras 4.17 e 4.18 são apresentadas as variações de U_n em função da temperatura interna do reator para as duas situações testadas, ou seja, haste curta e média, respectivamente.

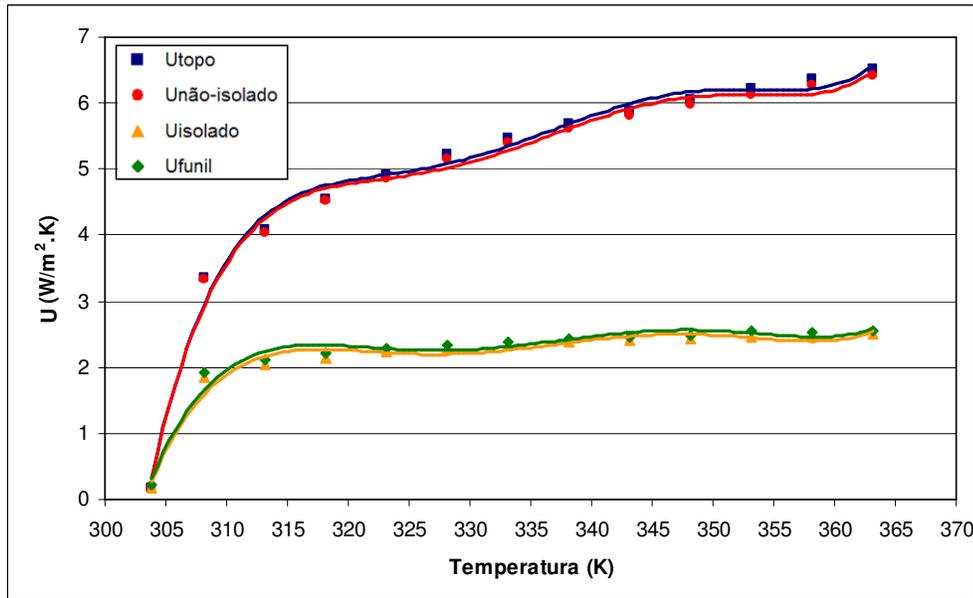


Figura 4.17 – Variações de U_n em função da temperatura interna do reator considerando a haste curta.

Na Figura 4.17, os pontos representam os valores de U fornecidos pelo programa para determinadas temperaturas do reator, considerando a haste curta, enquanto que as linhas representam os polinômios de 5ª ordem obtidos através da regressão polinomial dos respectivos dados discretos. Estes polinômios, ou seja, as correlações para os coeficientes globais de troca térmica (U) referentes a cada uma das fronteiras do domínio do reator, considerando a haste curta e apenas um impelidor, são apresentados a seguir:

$$U_{\text{topo}}^{\text{Hcurta}} = 0,0000001893388492.T_{\text{reator}}^5 - 0,0003197244092501.T_{\text{reator}}^4 + 0,2158043639243710.T_{\text{reator}}^3 - 72,7788388689172.T_{\text{reator}}^2 + 12263,4978724246.T_{\text{reator}} - 826001,122635933 \quad (4.59)$$

$$U_{\text{não-isolado}}^{\text{Hcurta}} = 0,0000001872278673.T_{\text{reator}}^5 - 0,0003161900897203.T_{\text{reator}}^4 + 0,2134391674484440.T_{\text{reator}}^3 - 71,9880007155087000.T_{\text{reator}}^2 + 12131,3744901524.T_{\text{reator}} - 817177,503846942 \quad (4.60)$$

$$U_{\text{isolado}}^{\text{Hcurta}} = 0,0000001120674665.T_{\text{reator}}^5 - 0,000189158593707.T_{\text{reator}}^4 + 0,1276162501286220.T_{\text{reator}}^3 - 43,0159099818544.T_{\text{reator}}^2 + 7244,29288078945.T_{\text{reator}} - 487635,971429128 \quad (4.61)$$

$$U_{\text{funil}}^{\text{Hcurta}} = 0,0000001116714049.T_{\text{reator}}^5 - 0,0001885834590261.T_{\text{reator}}^4 + 0,12728976793832.T_{\text{reator}}^3 - 42,9260872665134.T_{\text{reator}}^2 + 7232,4815002355.T_{\text{reator}} - 487057,704517757 \quad (4.62)$$

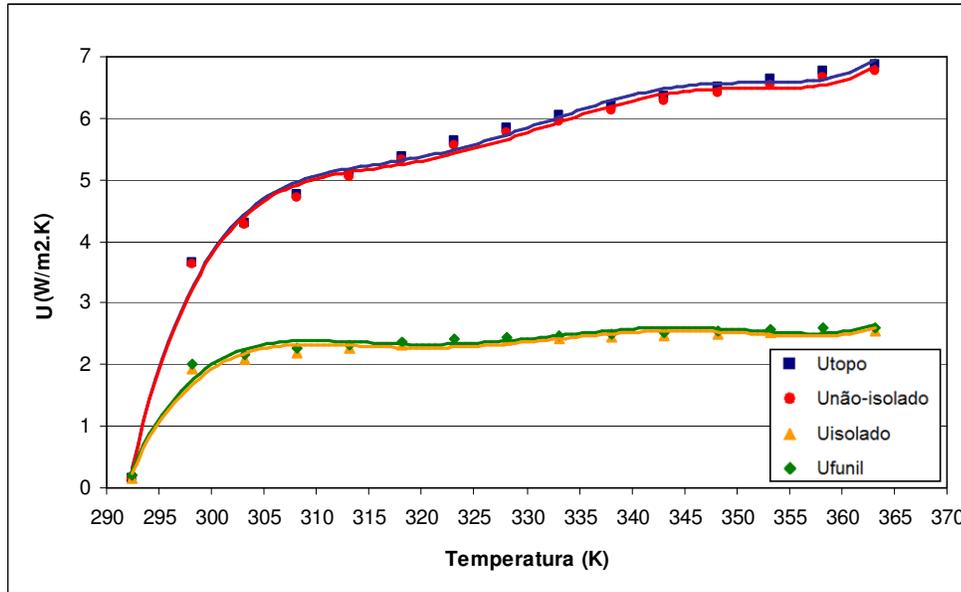


Figura 4.18 – Variações de U_n em função da temperatura interna do reator considerando a haste média.

Da mesma forma, os pontos apresentados na Figura 4.18 representam os valores de U fornecidos pelo programa para determinadas temperaturas do reator, considerando a haste média, enquanto que as linhas representam os polinômios de 5ª ordem obtidos através da regressão polinomial dos respectivos dados discretos. Estes polinômios, ou seja, as correlações para os coeficientes globais de troca térmica (U) referentes a cada uma das fronteiras do domínio do reator, considerando a haste média e dois impelidores, são apresentados a seguir:

$$U_{\text{topo}}^{\text{Hmédia}} = 0,0000000764249036.T_{\text{reator}}^5 - 0,0001273082305582.T_{\text{reator}}^4 + 0,0847420420538131.T_{\text{reator}}^3 - 28,1758048730196.T_{\text{reator}}^2 + 4679,47139669357.T_{\text{reator}} - 310566,157040533 \quad (4.63)$$

$$U_{\text{não-isolado}}^{\text{Hmédia}} = 0,0000000759891194.T_{\text{reator}}^5 - 0,0001265809766293.T_{\text{reator}}^4 + 0,0842569902808427.T_{\text{reator}}^3 - 28,0141806384208.T_{\text{reator}}^2 + 4652,56370790734.T_{\text{reator}} - 308775,468211509 \quad (4.64)$$

$$U_{\text{isolado}}^{\text{Hmédia}} = 0,0000000444430869.T_{\text{reator}}^5 - 0,0000739784468327.T_{\text{reator}}^4 + 0,0492042099285175.T_{\text{reator}}^3 - 16,3457569775942.T_{\text{reator}}^2 + 2712,155734997.T_{\text{reator}} - 179811,616290781 \quad (4.65)$$

$$U_{\text{funil}}^{\text{Hmédia}} = 0,0000000450786335.T_{\text{reator}}^5 - 0,0000750332120034.T_{\text{reator}}^4 + 0,049903523909672.T_{\text{reator}}^3 - 16,5772802620899.T_{\text{reator}}^2 + 2750,43016973345.T_{\text{reator}} - 182339,042527539 \quad (4.66)$$

Utilizando as correlações para os coeficientes globais de troca térmica, ou seja, as Equações numeradas de 4.59 a 4.62 e de 4.63 a 4.66 nas condições de contorno dos balanços de energia das situações que consideram o uso da haste curta e da haste média, respectivamente, obtiveram-se as curvas simuladas apresentadas nas Figuras 4.19 e 4.20. Nestas figuras, as curvas simuladas são comparadas com os dados experimentais obtidos em cada um dos

módulos do reator tubular vertical agitado durante os testes de caracterização da dinâmica de aquecimento do equipamento. O ajuste do modelo matemático desenvolvido foi realizado através do coeficiente global de troca térmica referente à região da resistência ($U_{resistência}$). Os valores de $U_{resistência}$ considerados adequados para validar o modelo matemático foram obtidos por tentativa e erro.

Nas Figuras 4.19.a, 4.19.b, 4.19.c e 4.19.d (situação com a haste curta), percebe-se um pequeno distanciamento entre os dados experimentais obtidos com os termopares e com os termômetros digitais. Este fato se deve a uma calibração ineficiente realizada nos termopares instalados no reator. Desta forma, a validação do modelo matemático, especificamente o balanço de energia para a situação com a haste curta, foi realizada com base nos resultados experimentais de temperatura obtidos com os termômetros digitais.

Já nas Figuras 4.20.a, 4.20.b, 4.20.c e 4.20.d (situação com a haste média), percebe-se que o pequeno distanciamento verificado na situação da haste curta entre os dados experimentais obtidos com os termopares e com os termômetros digitais não são mais tão perceptíveis. O motivo para esta melhora na concordância destes dados foi a realização de um procedimento de calibração dos termopares mais correto e eficiente.

Observando as Figuras 4.19 e 4.20 percebe-se que o modelo matemático utilizado no pacote computacional *CFX* conseguiu fornecer boas estimativas do comportamento térmico do reator tubular vertical agitado tanto na situação com a haste curta e apenas um impelidor, quanto naquela com a haste média e dois impelidores. Além disso, apenas para o caso em que a haste média foi considerada, nota-se uma tendência dos perfis simulados serem um pouco distantes aos obtidos experimentalmente nas temperaturas mais elevadas (próximas à 90°C). Apesar disso, os resultados simulados ainda podem ser considerados muito bons.

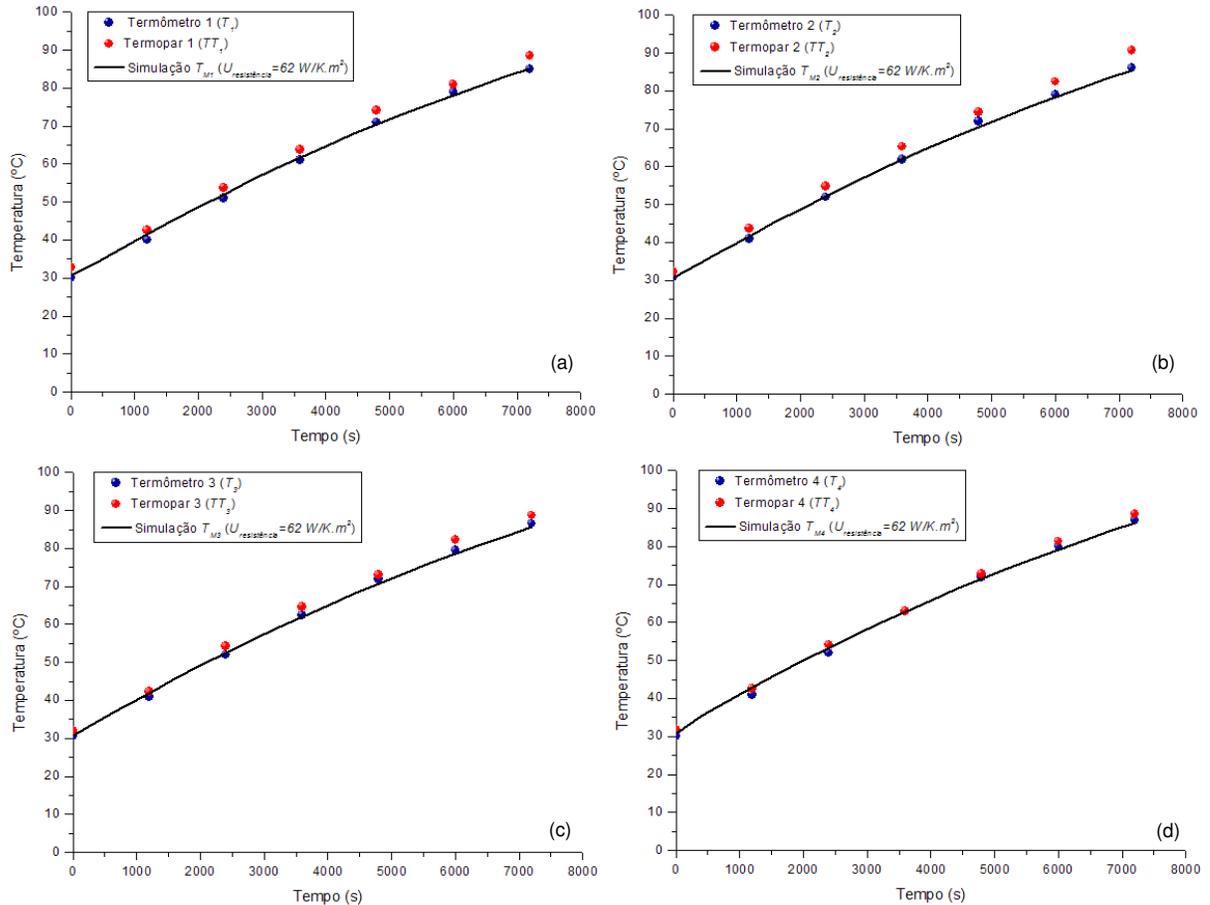


Figura 4.19 – Validação do balanço de energia para a situação com a haste curta: a) 1º módulo (superior); b) 2º módulo; c) 3º módulo; d) 4º módulo (inferior).

Com relação ao modelo fluidodinâmico do escoamento, apesar de não ter sido validado experimentalmente, pelo fato dos valores obtidos para os resíduos de simulação das variáveis térmicas e do escoamento ficarem próximos a 10^{-4} , e devido aos ótimos comportamentos térmicos obtidos nas simulações apresentadas anteriormente, pode-se concluir que os resultados obtidos para os campos de velocidade, tensão e pressão sejam confiáveis pelo menos ao nível qualitativo. Este fato justifica o emprego da técnica de simulação da fluidodinâmica do sistema para auxiliar na compreensão do comportamento do reator tubular vertical agitado e na explicação dos motivos que levaram à obtenção das distintas distribuições de tamanhos das partículas de poliestireno obtidas nos experimentos conduzidos com distintas configurações do sistema de agitação deste equipamento.

De acordo com os resultados apresentados, independentemente do sistema de agitação empregado (haste curta ou média), o parâmetro de ajuste do modelo (coeficiente global de troca térmica na região da resistência – $U_{resistência}$) apresentou o mesmo valor, ou seja, 62 W/K.m^2 .

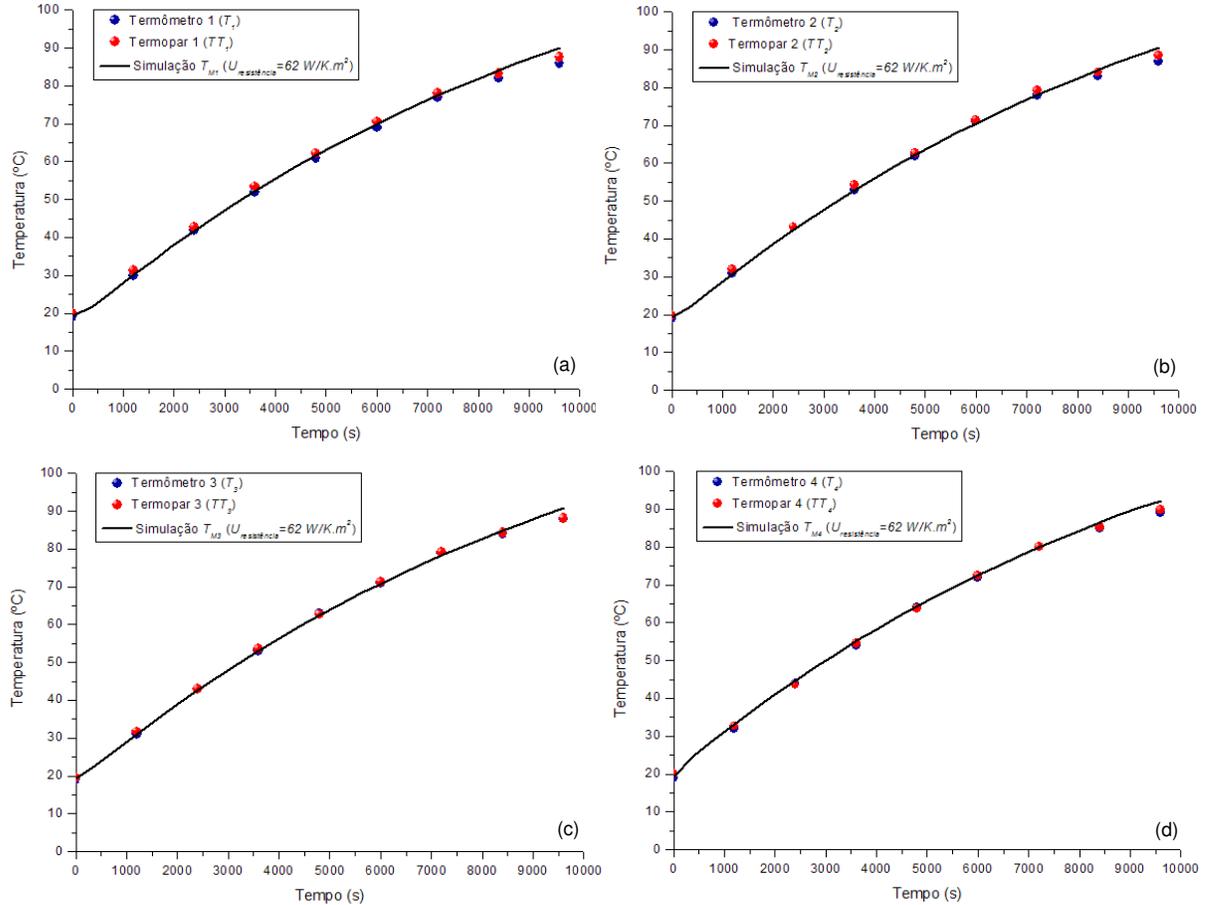


Figura 4.20 – Validação do balanço de energia para a situação com a haste média: a) 1° módulo (superior); b) 2° módulo; c) 3° módulo; d) 4° módulo (inferior).

4.2 – Conclusões

O presente capítulo apresentou o desenvolvimento do modelo matemático utilizado para auxiliar na análise de alguns dos resultados experimentais que serão apresentados no próximo capítulo. O modelo matemático foi capaz de simular o comportamento térmico e fluidodinâmico no reator tubular vertical agitado e, por esta razão, será utilizado como suporte para as teorias sugeridas para explicar os comportamentos dos resultados experimentais obtidos nas reações de polimerização em suspensão conduzidas neste equipamento. O capítulo seguinte apresentará todos os resultados experimentais obtidos com os dois reatores mostrados na seção 3.3 (tipo tanque agitado e tubular).

CAPÍTULO 5

Análise e Discussão dos Resultados

O estudo experimental mostrado no presente capítulo está dividido em duas partes. Na primeira delas, serão apresentados os resultados obtidos em um reator tipo tanque agitado, com baixo valor para a relação altura/diâmetro, operando em regime batelada. A principal razão para a realização desta etapa do estudo foi a de compreender o relacionamento entre alguns parâmetros de projeto e de processo com as propriedades das partículas. Na segunda e última parte do presente capítulo, serão apresentados os resultados obtidos com o reator tubular vertical agitado (torre de polimerização) operando em regime descontínuo e semi-contínuo.

5.1 – Reator Tipo Tanque Agitado Operando Em Regime Batelada

As reações de polimerização do estireno em suspensão, conduzidas no reator tipo tanque agitado operando em regime batelada, foram realizadas com o propósito de avaliar os efeitos da mistura turbulenta, causada pelo impelidor projetado (Figura 3.4), instalado na haste curta (Figura 3.5.a), no comportamento da suspensão e, conseqüentemente, nas propriedades finais das partículas. Além disso, foram investigados os efeitos, nestas mesmas propriedades, de alguns parâmetros operacionais, como a frequência de agitação, concentração de iniciador e *holdup* do sistema. A Tabela 5.1 apresenta a formulação básica empregada em todas as reações conduzidas no reator batelada. Nesta tabela, a concentração do agente estabilizante é dada em relação ao volume da fase contínua, enquanto que a fração mássica do iniciador é dada em relação à massa de monômero. O *holdup* é a fração volumétrica da fase orgânica no sistema.

Tabela 5.1 – Parâmetros operacionais utilizados em todas as reações conduzidas com o reator operando em batelada.

<i>Temperatura</i> (°C)	[PVP] (g/l)	[BPO] (% em massa)	<i>Holdup</i>	<i>Tipo de</i> <i>Impelidor</i>	<i>Número</i> <i>de Pás</i>
90,0	0,78	4,914	0,300	<i>Flat-Blades</i>	4

O primeiro teste realizado com o impelidor projetado (tipo *flat-blades* com 04 pás inclinadas a 90° com relação ao plano horizontal) consistiu na *avaliação do efeito da variação da*

freqüência de agitação na forma da distribuição dos tamanhos das partículas (*DTP*) produzidas, no diâmetro médio de *Sauter* (d_{32}) e na dispersão (desvio padrão adimensional) dos tamanhos destas partículas. Nestes experimentos, freqüências de agitação variando desde 250 até 450 RPM foram testadas. De acordo com a Figura 5.1, aplicando a formulação apresentada na Tabela 5.1, mantendo a inclinação das quatro pás do impelidor em 90° com relação ao plano horizontal e adotando o procedimento descrito na seção 3.3.1, verificou-se que o aumento da freqüência de agitação levou ao deslocamento das *DTP*'s no sentido das partículas de menor tamanho. Na Figura 5.1 e em todas as subseqüentes que apresentarem histogramas neste capítulo, encontrar-se-á inclusa uma miniatura dos mesmos, porém os pontos do histograma aparecerão conectados através de uma linha suavizada para facilitar na visualização dos efeitos das condições testadas nas *DTP*'s.

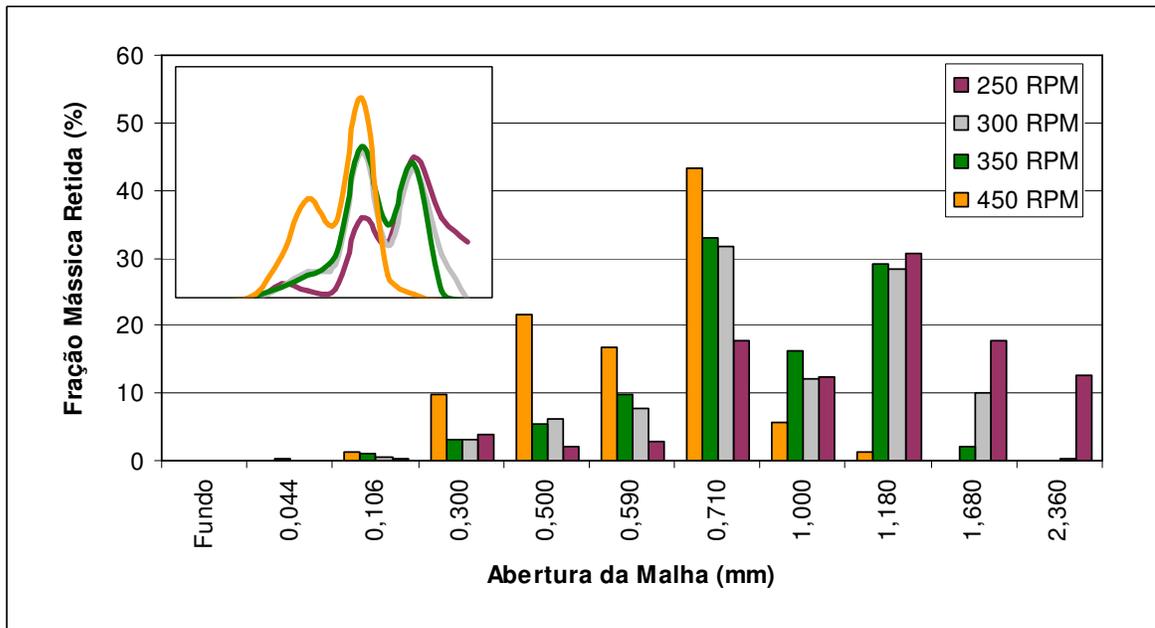


Figura 5.1 – Distribuição dos tamanhos das partículas em função da freqüência de agitação (pás inclinadas em 90°).

Analisando as Figuras 5.2 e 5.3, nota-se que o diâmetro médio de *Sauter* (d_{32}) e a dispersão dos tamanhos das partículas apresentaram uma tendência em diminuir seus valores com o acréscimo da freqüência de agitação. Estes resultados estão totalmente coerentes com a teoria, uma vez que o aumento da freqüência de agitação deve resultar em uma mistura turbulenta mais homogênea e com maior taxa de dissipação de energia por unidade de volume da fase contínua. Segundo *Shinnar* (1961), o aumento na taxa de dissipação de energia reduz o tamanho da micro-

escala de turbulência e, conseqüentemente, reduz o diâmetro máximo estável ($d_{máx.}$), acima do qual as gotas se fragmentam. Além disso, os resultados indicam que o aumento na frequência de agitação resulta em um aumento maior na taxa de quebraimento do que na de coalescência das gotas. Portanto, partículas com menores tamanhos devem ser produzidas à medida que a frequência de agitação é aumentada. O mesmo comportamento foi verificado por vários outros pesquisadores, independentemente do tipo de impelidor usado e sua forma de operação, além do sistema disperso estudado (Coulaloglou e Tavlarides, 1976, Coulaloglou e Tavlarides, 1977, Arai et al., 1977, Lazrak et al., 1998, Yang et al., 2000 e Machado, 2000).

Observando a Figura 5.2, nota-se uma queda constante no diâmetro médio das partículas com o aumento da frequência de agitação, porém com um aparente início de tendência à estabilização próxima ao diâmetro de 0,600 mm para frequências de agitação superiores à 450 RPM. Este comportamento corrobora as conclusões alcançadas por Machado (2000), onde o autor afirma que existe uma tendência do diâmetro médio das partículas em atingir um valor mínimo com o aumento da frequência de agitação. Caso este valor mínimo não seja suficientemente pequeno, agentes estabilizantes devem ser utilizados para reduzir ainda mais o tamanho das partículas. Segundo Lazrak et al. (1998), nos sistemas dispersos que utilizam agentes estabilizantes, frequências de agitação muito altas, associadas a elevadas tensões interfaciais, podem ter um efeito negativo na estabilidade de uma suspensão, pois causariam uma redução na quantidade de agente estabilizante adsorvido na superfície das gotas de monômero-polímero e, conseqüentemente, levariam a um aumento no tamanho médio das partículas.

Acredita-se ainda que, acima de 450 RPM, haja um valor da frequência de agitação a partir do qual as flutuações das velocidades turbulentas não são mais tão importantes na prevenção da coalescência, mas sim no favorecimento da ocorrência deste fenômeno em virtude do aumento da frequência e intensidade dos choques entre as gotas. De acordo com as definições de diâmetro máximo ($d_{máx.}$) e mínimo ($d_{mín.}$) apresentadas no Capítulo 2, e conforme os resultados apresentados por Church e Shinnar (1961), e Shinnar (1961), existe um valor máximo para a frequência de agitação no qual o $d_{mín.}$ e o $d_{máx.}$ se igualam. Isto faz com que a região estável dos tamanhos das partículas, compreendida entre os valores de $d_{mín.}$ e o $d_{máx.}$, praticamente desapareça. Nesta frequência de agitação específica a coalescência das gotas ocorre a uma taxa muito semelhante à do quebraimento, e o diâmetro médio atinge um valor médio mínimo. Se a frequência de agitação continuar a aumentar, o diâmetro mínimo estável ($d_{mín.}$), abaixo do qual

ocorre preferencialmente a coalescência das gotas, passa a ser maior que o $d_{m\acute{a}x.}$. Isto faz com que o fenômeno da coalescência supere o de quebraamento e resulte em gotas de maior tamanho médio. Portanto, acredita-se que o início de tendência à estabilização verificada na Figura 5.2, represente um momento da curva $d_{32} \times N$ que antecede o alcance do diâmetro médio mínimo. No sistema estudado, acredita-se que este diâmetro médio mínimo deve ser atingido em uma frequência de agitação não muito maior que 450 RPM.

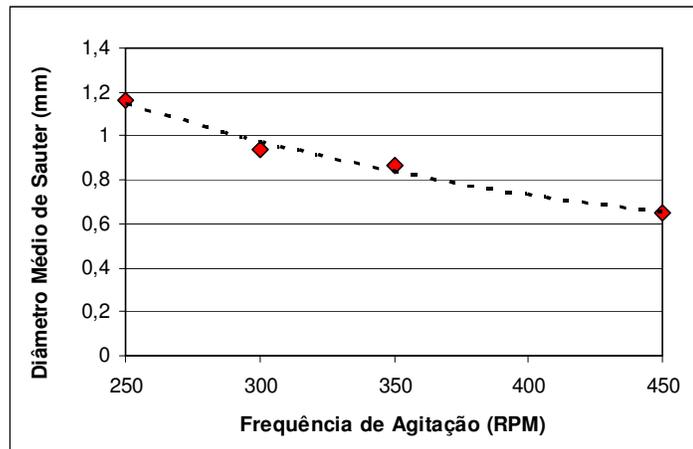


Figura 5.2 – Influência da frequência de agitação no diâmetro médio de Sauter (d_{32}) das partículas.

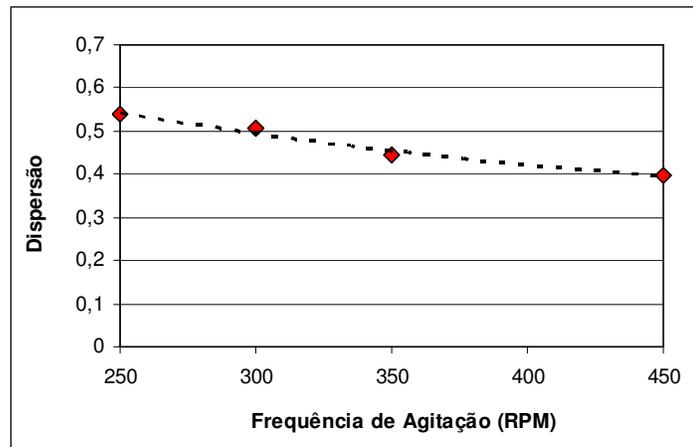


Figura 5.3 – Influência da frequência de agitação na dispersão dos tamanhos das partículas.

Ter uma mistura turbulenta mais homogênea, devido ao aumento da frequência de agitação, significa ter um aumento da região de alto cisalhamento, com conseqüente redução da região de circulação das partículas. Com isso, espera-se uma redução na variação da taxa de dissipação de energia em função da posição no reator. Em outras palavras, pode-se dizer que se

espera um estreitamento da curva de distribuição da taxa de cisalhamento na direção do centro para as paredes do reator. Logo, mesmo que as gotas de monômero-polímero experimentem velocidades turbulentas maiores ao longo da reação, o que leva à redução de seu tamanho médio, as mesmas sofrem perturbações mais homogêneas devido à menor amplitude nas oscilações das velocidades turbulentas, resultando em partículas com uma distribuição de tamanhos mais uniforme. Além disso, o fato da razão entre o diâmetro do impelidor projetado ($D_{impelidor}$) e o diâmetro do reator (D_{reator}) poder ser considerada relativamente grande ($D_{impelidor} / D_{reator} = 0,80$), o que naturalmente deve resultar em um espectro de energia mais estreito devido à maior homogeneidade da mistura no tanque (Shinnar, 1961 e Oldshue et al., 1982), certamente contribuiu para um estreitamento ainda maior da distribuição do tamanho das partículas obtidas em função do aumento na agitação. Na Figura 5.3 é possível visualizar a forma como os valores de dispersão diminuiram devido ao aumento da frequência de agitação.

Para explorar ainda mais as características do impelidor projetado, as configurações do sistema de agitação foram alteradas. Nestes novos experimentos, as quatro pás do impelidor foram inclinadas em 45° com relação à horizontal. Além disso, se avaliou os efeitos desta nova configuração nas propriedades das partículas. Utilizando o mesmo reator de 1,0 litro empregado nos experimentos anteriores e mantendo as condições operacionais apresentadas na Tabela 5.1, variou-se a frequência de agitação desde 250 até 550 RPM.

Na Figura 5.4 são apresentadas as *DTP's* obtidas nestes experimentos conduzidos com as pás inclinadas em 45° . Como era de se esperar, com base nos resultados apresentados anteriormente com as pás inclinadas em 90° , o aumento da frequência de agitação, utilizando agora o impelidor com as pás inclinadas em 45° , causou um deslocamento da *DTP* na direção das partículas de menor tamanho. As Figuras 5.5, 5.6 e 5.7 permitem comparar as *DTP's* obtidas com as pás do impelidor inclinadas em 45° e 90° , para as diferentes frequências de agitação testadas. Já as Figuras 5.8 e 5.9 comparam as propriedades estatísticas (diâmetro médio e dispersão de tamanhos) calculadas a partir dos histogramas da distribuição dos tamanhos das partículas apresentados nas Figuras 5.5, 5.6 e 5.7.

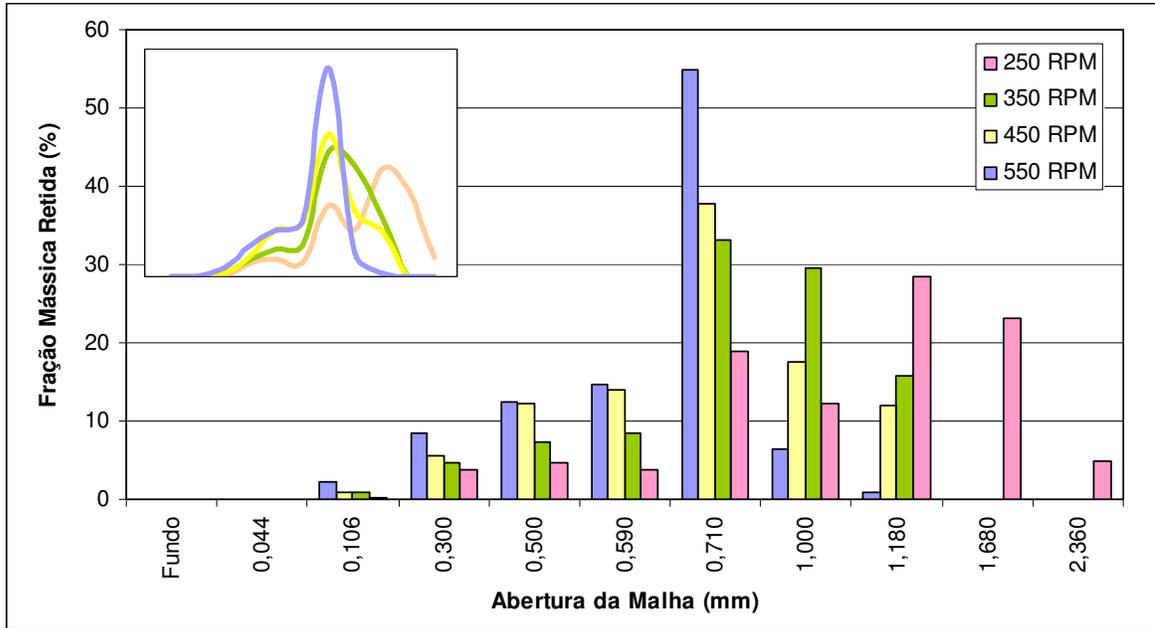


Figura 5.4 – Distribuição do tamanho das partículas variando a frequência de agitação: pás inclinadas em 45°.

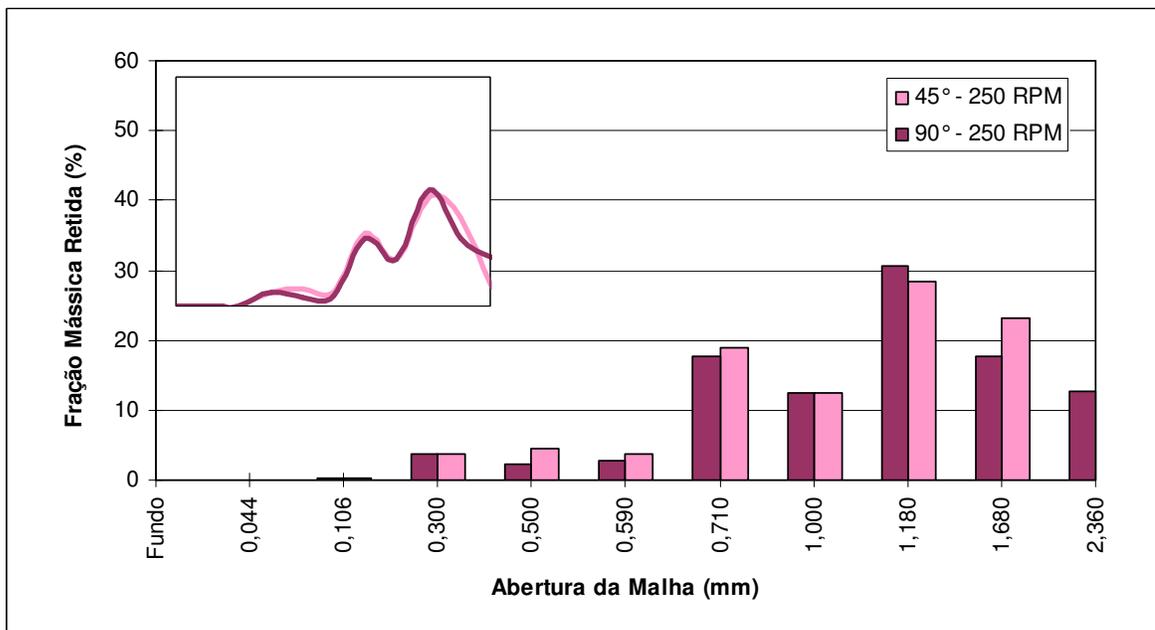


Figura 5.5 – Distribuição dos tamanhos das partículas em função da inclinação das pás: $N = 250$ RPM.

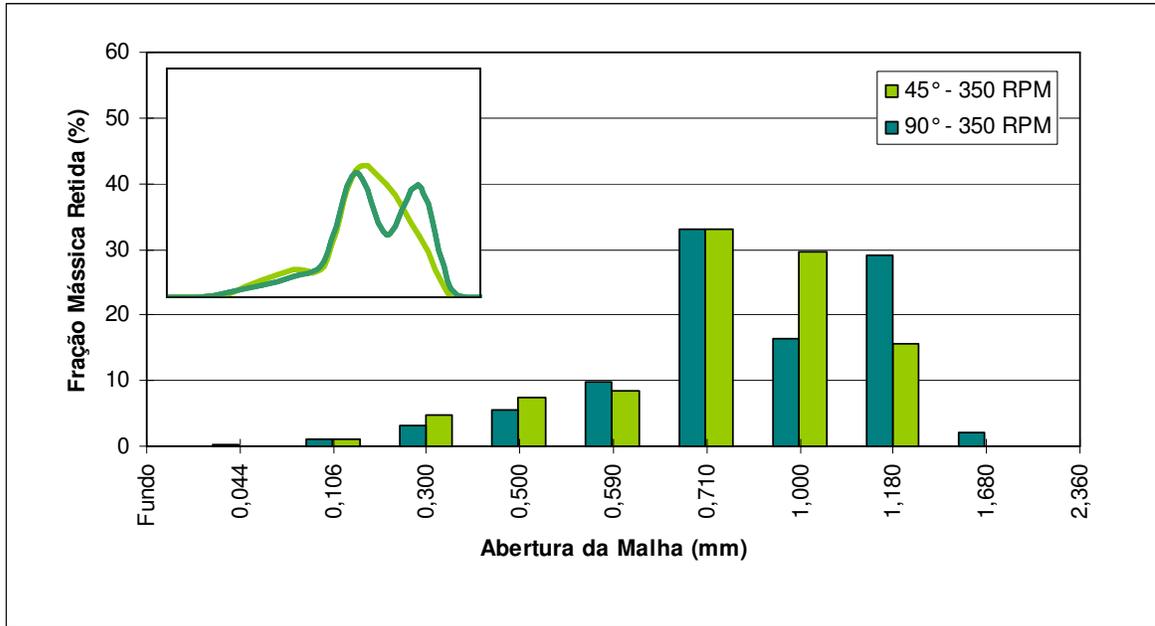


Figura 5.6 – Distribuição dos tamanhos das partículas em função da inclinação das pás: $N = 350$ RPM.

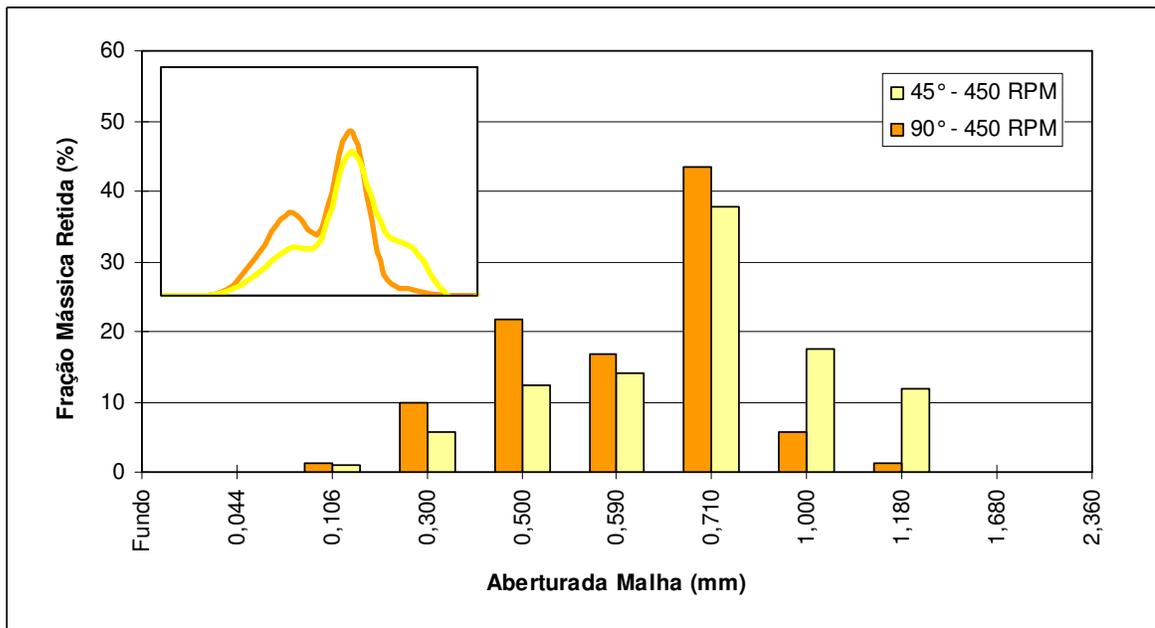


Figura 5.7 – Distribuição dos tamanhos das partículas em função da inclinação das pás: $N = 450$ RPM.

Analisando as Figuras 5.6 e 5.7, verifica-se que a mudança na inclinação das pás de 90° para 45° , juntamente com o aumento da frequência de agitação, resultou em histogramas de distribuição dos tamanhos das partículas com uma forma aparentemente mais estreita, tendendo a uma distribuição monomodal, ou seja, com apenas uma moda. Deve-se dizer aparentemente

porque a técnica empregada na obtenção destes dados experimentais, ou seja, o peneiramento, não é tão precisa como uma difração de *laser* ou até mesmo a contagem de partículas a partir de fotografias tiradas com um microscópio óptico, por exemplo. Por esta razão, não se pode assegurar que os resultados obtidos com as pás inclinadas em 45° , com frequências de agitação de 350, 450 e 550 RPM, se comportem realmente como distribuições monomodais. No caso da frequência de agitação de 250 RPM, certamente este valor foi insuficiente para manter uma mistura homogênea e, conseqüentemente, uma suspensão totalmente estável. Com isso, a distribuição dos tamanhos das partículas praticamente não sofreu alteração em função da inclinação das pás (Figura 5.5), assim como o diâmetro médio de *Sauter* e a dispersão dos tamanhos das partículas (Figuras 5.8 e 5.9, respectivamente).

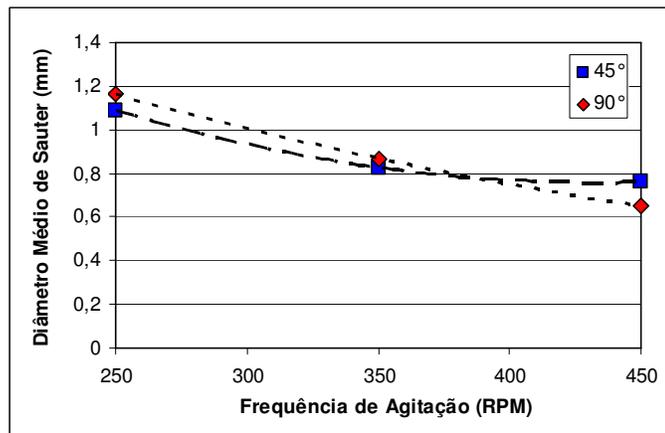


Figura 5.8 – Influência da frequência de agitação no diâmetro médio de *Sauter* (d_{32}) das partículas para diferentes ângulos de inclinação das pás do impelidor.

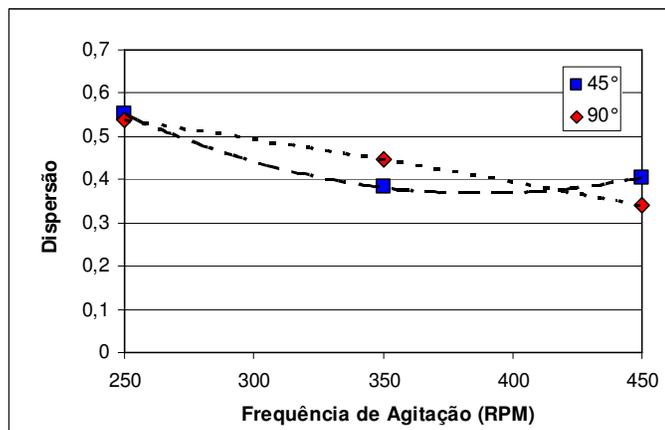


Figura 5.9 – Influência da frequência de agitação na dispersão dos tamanhos das partículas para diferentes ângulos de inclinação das pás do impelidor.

A partir dos resultados contidos na Figura 5.8, verifica-se que quando pás com uma inclinação de 45° são utilizadas, o efeito do aumento da frequência de agitação no diâmetro médio das partículas é um pouco menos pronunciado do que no caso das pás inclinadas em 90°. Os resultados mostram que o aumento na frequência de agitação resultou na diminuição do tamanho das partículas em ambas as situações. Além disso, para frequências de agitação inferiores a 350 RPM, nota-se que as partículas obtidas com as pás inclinadas em 45° são ligeiramente menores que as obtidas com as pás inclinadas em 90°. Acredita-se que a explicação para tal fato esteja na área projetada das pás do impelidor que impulsionam as fases aquosa e orgânica para promover a mistura turbulenta.

Quando as pás estão inclinadas em 45° com relação ao plano horizontal, apesar da área projetada da pá ser aproximadamente 50% menor do que quando as pás estão inclinadas em 90°, elas são capazes de produzir um efeito de mistura maior, o que favorece o quebraamento da fase dispersa. Porém, para frequências de agitação superiores a 350 RPM, verifica-se uma inversão dos valores de diâmetro médio. No caso destas frequências de agitação, acredita-se que a configuração das pás em 45° deva gerar um diâmetro mínimo estável maior que aquele observado com as pás inclinadas em 90°. A partir desta frequência de agitação limite (pouco maior que 350, de acordo com a Figura 5.8), as pás do impelidor inclinadas em 45° devem formar vórtices dissipativos maiores e, conseqüentemente, levar a produção de partículas com um diâmetro médio estável maior. Nota-se que quando as pás estão inclinadas em 90°, o diâmetro médio das partículas continua a apresentar uma tendência em reduzir seu valor com o aumento da frequência de agitação, mesmo acima de 450 RPM. Analisando-se o valor do diâmetro médio para a frequência de agitação de 550 RPM, obtido com as pás inclinadas em 45°, ou seja, $d_{32}=0,67065$ mm, pode-se perceber o comportamento assintótico e a tendência em se obter uma estabilização do diâmetro médio em uma frequência de agitação menor do que aquela que seria observada na situação com as pás inclinadas em 90°.

Na Figura 5.9, percebe-se que apenas na região intermediária do intervalo de frequência de agitação entre 250 e 450 RPM, as pás inclinadas em 45° foram capazes de fornecer partículas com uma distribuição de tamanhos menos dispersas do que com as pás inclinadas em 90°. Mesmo que qualitativamente, não é fácil identificar o estreitamento ou alargamento dos histogramas de distribuição dos tamanhos das partículas em função da inclinação das pás (Figuras 5.5, 5.6 e 5.7). Porém, é possível verificar através das Figuras 5.6 e 5.7, que houve uma tendência à eliminação

da característica bimodal dos histogramas com o emprego de pás inclinadas em 45°. Apesar da aparente melhora no efeito de mistura, o escoamento turbulento promovido com as pás à 45° pareceu ser mais homogêneo apenas em uma faixa relativamente estreita da frequência de agitação (aproximadamente entre 300 e 400 RPM), favorecendo a obtenção de um polímero em suspensão com uma dispersão de tamanhos menor.

Mesmo com as vantagens observadas quando as pás inclinadas em 45° são utilizadas, os resultados que serão apresentados a partir deste ponto do documento para o reator batelada foram obtidos com o impelidor operando com as pás inclinadas em 90° (Figura 5.6.a). Esta configuração foi adotada por se tratar daquela que deve promover a menor dispersão axial no reator tubular agitado e, supostamente, evitar os problemas de “sobre-conversão” e crescimento desigual das partículas no caso de uma operação contínua, conforme reportado na patente da *Union Carbide Corporation* (1961). Apesar disso, o estudo com as pás do impelidor inclinadas em 45° é válido já que a hipótese de utilização destas no reator tubular vertical não foi descartada e, como será visto mais adiante, testes com esta configuração dos impelidores foram realizados na torre de polimerização.

Para avaliar o efeito da cinética da reação nas propriedades finais da suspensão, reduziu-se em cinco vezes a fração mássica do iniciador (*BPO*) apresentada na Tabela 5.1. Os resultados deste experimento, presentes na Figura 5.10, mostram que a cinética da reação é capaz de influenciar sutilmente as propriedades finais das partículas obtidas. Na Tabela 5.2, os resultados mostram que não foi muito expressiva a variação dos valores do diâmetro médio de *Sauter* (d_{32}) e da dispersão de tamanhos das partículas (δ), em função da concentração do iniciador.

Conforme apresentado na Figura 5.10 e observado na Tabela 5.2, a redução da quantidade de iniciador utilizada desloca a *DTP* no sentido das partículas de maior tamanho. Isto ocorre porque menores quantidades de iniciador levam a uma baixa taxa de polimerização, com um longo período de pronunciamento do efeito gel, momento no qual as gotas se tornam altamente pegajosas. O resultado disso é o aumento da taxa de coalescência neste período e, conseqüentemente, as gotas crescem mais do que em uma situação com alta concentração de iniciador, pois o tempo no qual elas estão sujeitas ao fenômeno da coalescência é maior. Além disso, a redução na concentração de iniciador leva a formação de cadeias poliméricas maiores. A presença de longas cadeias no interior das gotas aumenta a viscosidade da fase dispersa,

colaborando com as forças que se opõem ao quebramento. Em situações de baixa concentração de iniciador, o tempo no qual as partículas apenas coalescem é consideravelmente maior do que na outra situação estudada (elevada concentração de iniciador), resultando em partículas finais com maiores diâmetros e possivelmente mais uniformes.

No caso de alta concentração de iniciador, o curto tempo de manifestação do efeito gel e a baixa massa molar das cadeias poliméricas resultam em uma menor viscosidade da fase dispersa, favorecendo o quebramento das gotas (Machado, 2000). Neste caso, as propriedades físicas da fase dispersa evoluem mais rapidamente do que o diâmetro das gotas, e a diferença entre o diâmetro inicial e final é menor se comparada à outra situação estudada (pouco iniciador). Conseqüentemente, o tamanho final das partículas deve ser menor (Lazrak et al., 1998).

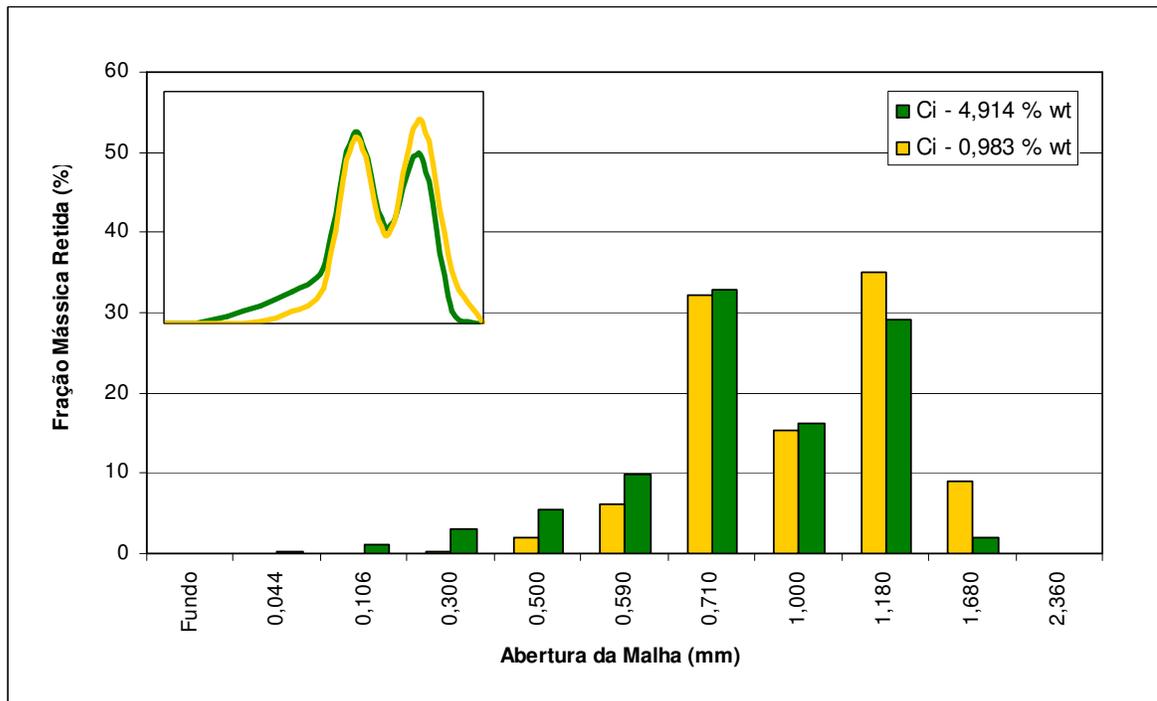
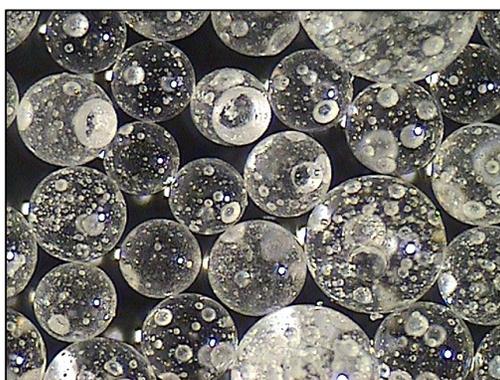


Figura 5.10 – Influência da fração mássica de iniciador na distribuição dos tamanhos das partículas.

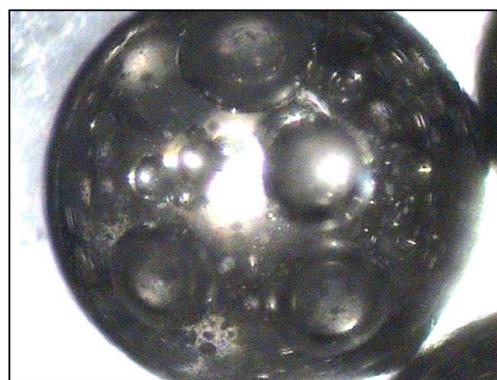
Tabela 5.2 – Propriedades médias das partículas em função da fração mássica de iniciador.

<i>Fração Mássica de Iniciador (% wt)</i>	<i>Diâmetro Médio de Sauter (mm)</i>	<i>Dispersão</i>
0,983	1,01840	0,42134
4,914	0,86883	0,44636

Apesar da dispersão dos tamanhos verificada na situação com muito iniciador ser apenas um pouco maior do que a obtida na situação com menor quantidade de iniciador, este comportamento pode ser explicado pelo aumento do fenômeno de quebramento por erosão das gotas devido à baixa resistência mecânica das mesmas. Este tipo de quebramento aumenta a quantidade de gotas pequenas e pode gerar irregularidades na superfície das partículas obtidas no final da reação, como pode ser observado na Figura 5.11.b. Vale ressaltar que as irregularidades na superfície da partícula apresentada na Figura 5.11.b também podem ser oriundas de choques com partículas de menor tamanho. As bolhas observadas nas partículas apresentadas na Figura 5.11.a devem ser uma consequência do aprisionamento das bolhas de ar formadas pelo escoamento agitado e altamente turbulento, favorecido pela baixa massa molar das cadeias poliméricas (baixa resistência à deformação), e pela dificuldade de liberação destas bolhas devido à rápida variação das propriedades físicas e, conseqüentemente, enrijecimento das gotas.



(a)



(b)

Figura 5.11 – Microscopia óptica de uma reação conduzida com elevada concentração de iniciador (4,914% em massa): a) aumento de 18 x; b) aumento de 40 x.

Ainda utilizando o reator tipo tanque agitado operando em regime batelada, experimentos foram conduzidos variando-se a fração volumétrica do monômero no sistema (*holdup*). Dois valores distintos de *holdup* (0,125 e 0,300) foram testados em três diferentes frequências de agitação (250, 350 e 450 RPM).

Nas das Figuras 5.12, 5.13 e 5.14, é possível comparar os histogramas obtidos com os diferentes valores de *holdup* e frequência de agitação. A partir das figuras mencionadas, independentemente da agitação empregada, verifica-se claramente que o aumento no *holdup* do sistema desloca as *DTP's* no sentido das partículas de maiores tamanhos. Estes resultados estão

em concordância com os publicados por outros autores (Coulaloglou e Tavlarides, 1976, Coulaloglou e Tavlarides, 1977, Lazrak et al., 1998)

Segundo Coulaloglou e Tavlarides (1976), o aumento no *holdup* do sistema causa um aumento na frequência de coalescência. Yuan et al. (1991) afirmaram que o aumento do tamanho médio das partículas com o acréscimo da fração volumétrica de monômero ocorre devido ao acréscimo da taxa de coalescência e ao amortecimento da turbulência causado pela maior quantidade de gotas presentes no sistema. De acordo com os resultados experimentais de Lazrak et al. (1998), o aumento no *holdup* do sistema causa um aumento da superfície das gotas. Desta forma, a quantidade de agente estabilizante adsorvida por unidade de superfície decresce e, conseqüentemente, partículas com maiores tamanhos são obtidas ao final da reação. Diferentes valores de *holdup* podem ser utilizados, porém valores muito altos devem ser evitados quando a quantidade de água no sistema for insuficiente para preencher o volume entre as gotas (Munzer e Trommsdorff, 1977).

Além dos efeitos no diâmetro médio de Sauter (d_{32}), verificados na Figura 5.15 e comentados anteriormente, observa-se na Figura 5.16, que o aumento do *holdup* resulta em partículas com distribuição de tamanho mais estreitas (menor dispersão dos tamanhos). Isto aconteceu porque o amortecimento da turbulência favorece o desenvolvimento de um campo de velocidades menos oscilatório e mais homogêneo. Os resultados mostraram que este comportamento pode ser considerado válido para quaisquer valores de frequência de agitação dentro dos intervalos testados nos experimentos para este parâmetro de processo.

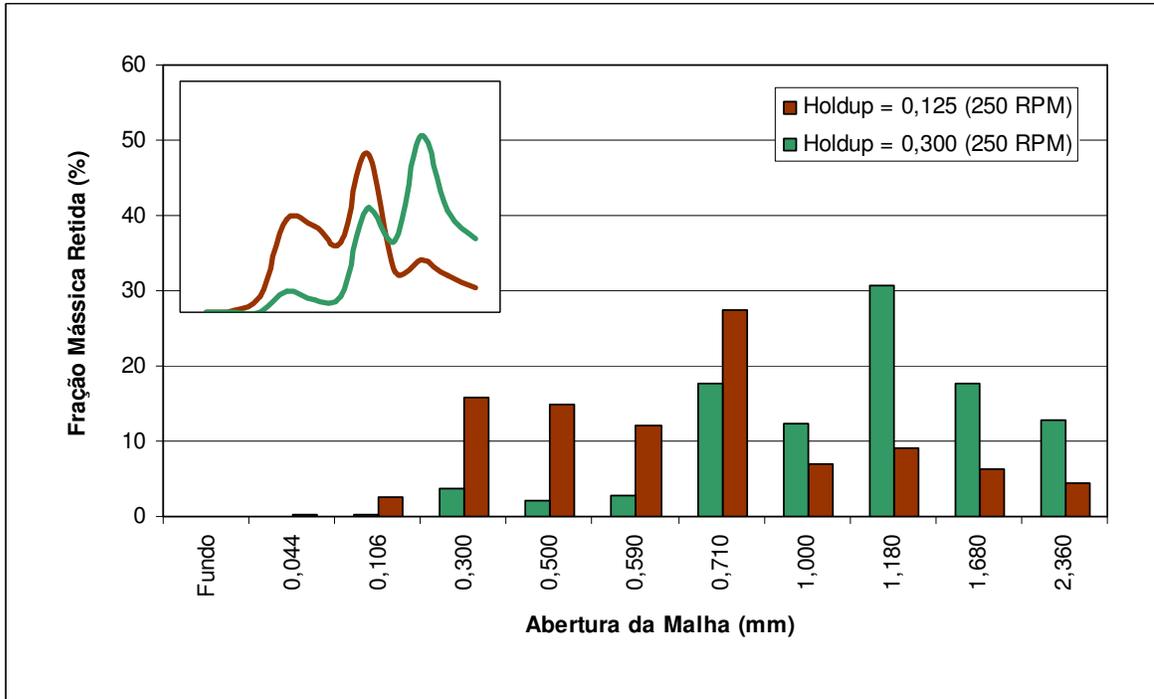


Figura 5.12 – Influência do *holdup* na distribuição dos tamanhos das partículas: $N = 250$ RPM.

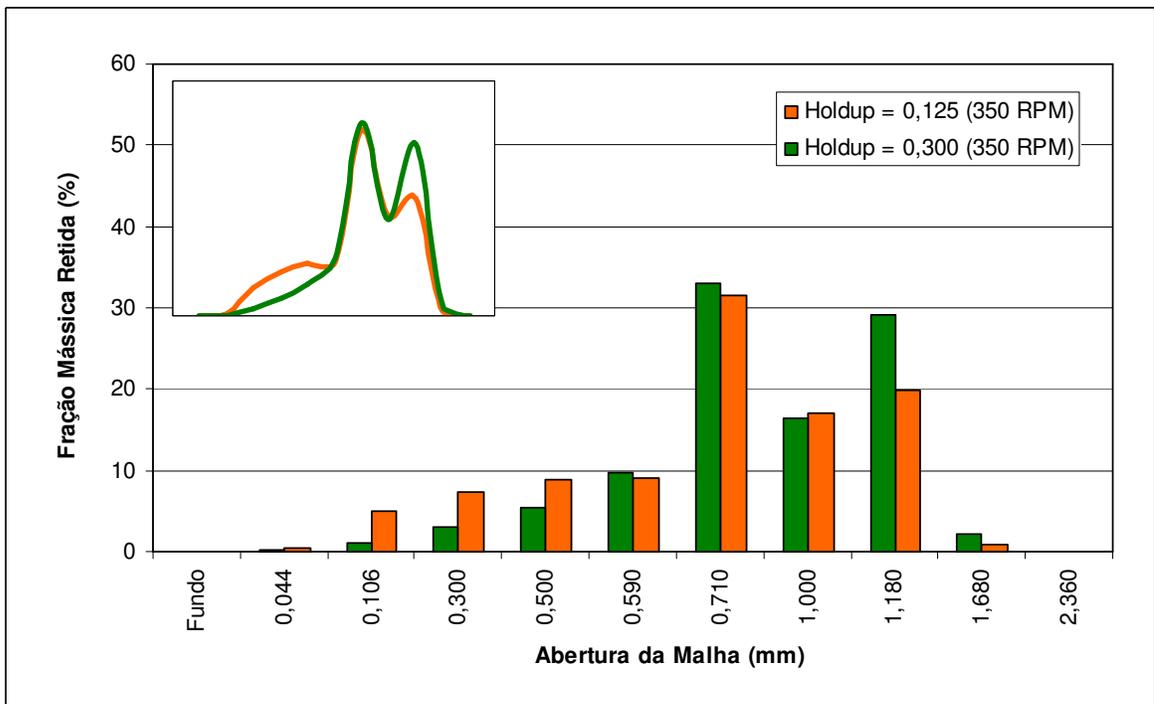


Figura 5.13 – Influência do *holdup* na distribuição dos tamanhos das partículas: $N = 350$ RPM.

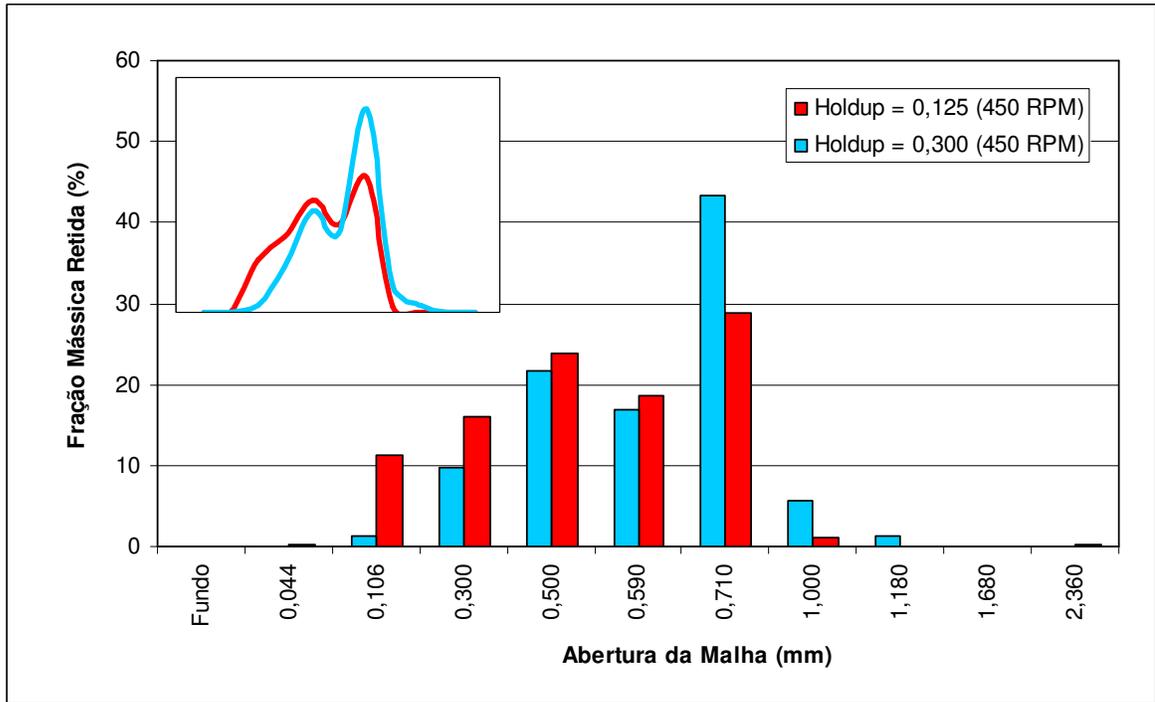


Figura 5.14 – Influência do *holdup* na distribuição dos tamanhos das partículas: $N = 450$ RPM.

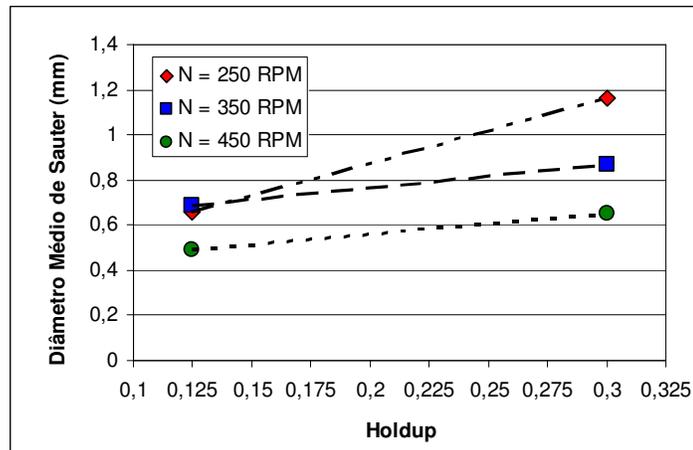


Figura 5.15 – Influência da frequência de agitação e do *holdup* no diâmetro médio de Sauter (d_{32}) das partículas.

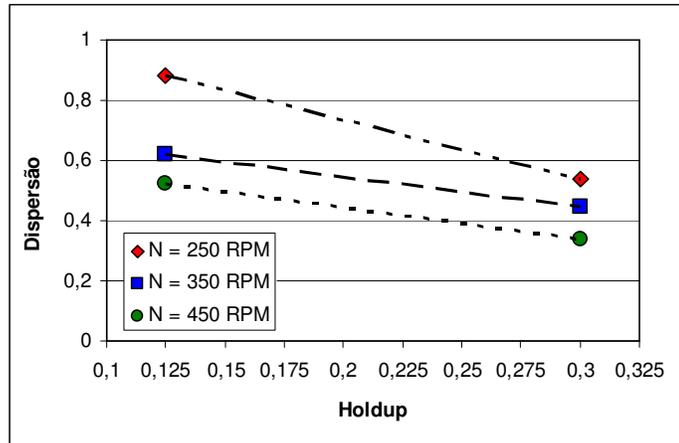


Figura 5.16 – Influência da frequência de agitação e do *holdup* na dispersão das partículas.

Os resultados apresentados nesta seção auxiliaram na aquisição de conhecimentos empíricos e básicos sobre o relacionamento entre alguns importantes parâmetros de processo e as propriedades das partículas produzidas. Além disso, permitiram explorar o comportamento do sistema mediante o uso do impelidor projetado, operando com suas pás inclinadas à 45 e 90° com relação à horizontal. Estes experimentos ainda foram fundamentais para auxiliar na seleção de condições operacionais a serem empregadas nos ensaios com o reator tubular vertical agitado. Os resultados apresentados nesta seção são complementares ao escopo principal da tese proposta.

5.2 – Reator Tubular Vertical Agitado (Torre de Polimerização)

O reator tubular vertical agitado, também chamado de torre de polimerização, foi construído com o objetivo principal de produzir continuamente partículas poliméricas em suspensão. Porém, em virtude das descobertas realizadas sobre o comportamento do reator e de diversos contratempos, como por exemplo, quebras excessivas do reator (fragilidade do viro) e a conseqüente ociosidade deste equipamento, não foi possível que o estudo atingisse o objetivo principal proposto nesta tese de doutorado, ou seja, a produção contínua de polímeros em suspensão. Mesmo assim, um estudo investigativo, com certo grau de detalhamento, foi realizado no reator tubular proposto, o que permitiu conhecer e avaliar o comportamento desta nova configuração de reator na condução de reações de polimerização em suspensão, mesmo que em operação descontínua. Para isso, diversas reações de polimerização do estireno em suspensão foram conduzidas no reator tubular vertical agitado operando em regime batelada e até mesmo semi-batelada.

Através dos ensaios experimentais em batelada, buscou-se estudar os efeitos desta nova geometria de reator, de algumas configurações do sistema de agitação e de alguns parâmetros de processo (frequência de agitação, concentração de agente estabilizante e *holdup*) nas propriedades finais das partículas de poliestireno. Além disso, alguns ensaios em semi-batelada também foram realizados no reator proposto para estudar o processo de sedimentação natural das partículas, ou seja, retirada de produto pelo fundo do reator. Estes resultados obtidos com a operação do reator em regime semi-batelada serão apresentados no final desta seção. Por fim, simulações numéricas também foram realizadas e o modelo matemático apresentado no Capítulo 4 foi utilizado para prover informações sobre a fluidodinâmica e a transferência de calor ao longo do reator tubular vertical agitado. Estes dados também foram utilizados para auxiliar na análise dos comportamentos das características das partículas de poliestireno obtidas nos experimentos conduzidos em suspensão.

5.2.1) Análise Numérica da Fluidodinâmica e Transferência de Calor no Reator Tubular:

Antes de iniciar a apresentação dos resultados experimentais obtidos com o reator tubular vertical agitado operando em regime batelada, e um sistema de agitação composto pela haste curta e apenas um impelidor de 4 pás planas inclinadas em 90°, serão apresentados alguns

resultados de simulação numérica para que o leitor possa compreender como deve ser o comportamento térmico e fluidodinâmico do reator durante sua operação no estado estacionário. Os resultados obtidos por simulação, especificamente aqueles pertinentes à fluidodinâmica do reator, foram utilizados para auxiliar nas explicações dos motivos que levaram à obtenção de partículas de poliestireno com distintas características (*DTP*, diâmetro médio e dispersão dos tamanhos) em função das diferentes condições operacionais selecionadas para a condução dos experimentos. Duas situações distintas foram simuladas no *CFX*: *haste curta com um impelidor* e *haste média com dois impelidores*.

5.2.1.1) Simulação para a Situação da Haste Curta com Um Impelidor:

Os resultados de simulação considerando a *haste curta* e que serão apresentados a seguir foram obtidos a partir da situação apresentada na Figura 4.19 ($N=300$ RPM e $T_0=30,64^\circ\text{C}$). Estes resultados fornecem informações sobre os campos de velocidade e temperatura no tempo específico de 7200 segundos. Além disso, simulam uma condição específica de operação do reator tubular vertical agitado no estado estacionário.

De acordo com a situação física estudada (agitação pela haste curta), a energia mecânica dissipada pelo impelidor para agitar o fluido gera um escoamento altamente turbulento nas vizinhanças do impelidor (região de alto cisalhamento). Tendo em vista a natureza dissipativa dos escoamentos turbulentos, a energia associada a este escoamento deve ser decrescente na direção da base do equipamento (região de baixo cisalhamento), uma vez que não há nenhum outro sistema que possa realizar a manutenção desta energia nas regiões inferiores do reator. Associada a esta energia turbulenta está a velocidade com que o escoamento se desenvolve no reator. Portanto, quanto maior a energia turbulenta do escoamento, mais intensas devem ser as velocidades imprimidas pelo fluido. Os resultados apresentados nas Figuras 5.17.a e 5.17.b mostram exatamente este comportamento, ou seja, as maiores velocidades do escoamento se desenvolvem na região próxima ao impelidor, decrescendo na direção da base do equipamento. Na região da parede é possível observar que as velocidades desenvolvidas são maiores do que aquelas verificadas na região central do reator tubular vertical agitado. Além disso, este comportamento é verificado ao longo de todo o comprimento do equipamento.

Na Figura 5.17.c é possível visualizar o perfil de temperatura ao longo do reator tubular vertical agitado. Os resultados mostram que a temperatura é bastante homogênea ao longo do reator e, apenas no módulo inferior, pode-se perceber um perfil de temperatura através da seção transversal do equipamento (direção radial), onde na região central nota-se uma concentração maior de energia do que nas paredes do reator. Os motivos para este comportamento térmico serão apresentados apenas após a explanação da fluidodinâmica desenvolvida no reator.

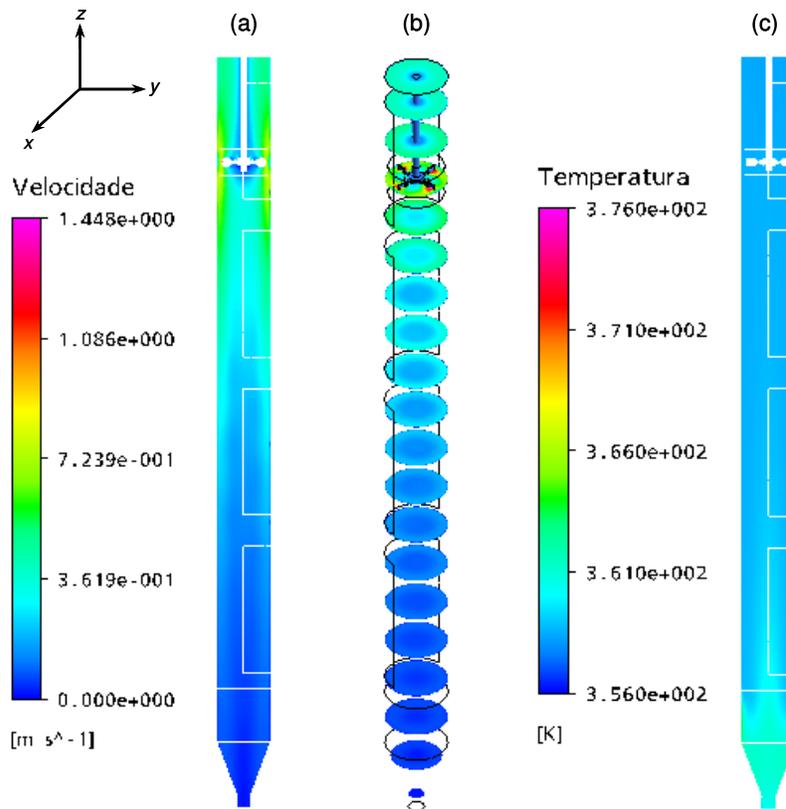


Figura 5.17 – Resultados de simulação para a situação com a *haste curta*: a) campo de intensidades da velocidade de escoamento no plano yz ; b) campo de intensidades da velocidade de escoamento no plano xy ; c) campo de intensidades da temperatura no plano yz .

A Figura 5.18 permite observar em maiores detalhes os mesmos resultados apresentados na Figura 5.17.b, ou seja, como a velocidade do escoamento varia do centro para as paredes do equipamento (plano xy), ao longo de toda sua extensão (eixo z). Os resultados apresentados na Figura 5.18 mostram que as maiores velocidades se desenvolvem na região próxima às pás do impelidor. Ao analisar a Figura 5.19, onde o escoamento está representado na forma vetorial, através da projeção tangencial do vetor velocidade, percebe-se que o sentido rotacional do escoamento é anti-horário e que, portanto, as maiores velocidades verificadas no reator se

encontram na região posterior das pás do impelidor. As Figuras 5.18 e 5.19 ainda mostram que as velocidades desenvolvidas são maiores nas regiões próximas à parede do que no centro do equipamento, apesar da condição de não-escorregamento (*no slip*) imposta na condição de contorno do balanço de quantidade de movimento. A razão para este comportamento é o fato do sistema estar sendo agitado por um impelidor do tipo turbina radial (Figura 3.4.b), muito semelhante a uma turbina do tipo *Rushton*, no qual o fluido é diretamente lançado contra as paredes do reator, por onde escoar com maior quantidade de movimento devido a grande energia com a qual ele chega nesta região do equipamento.

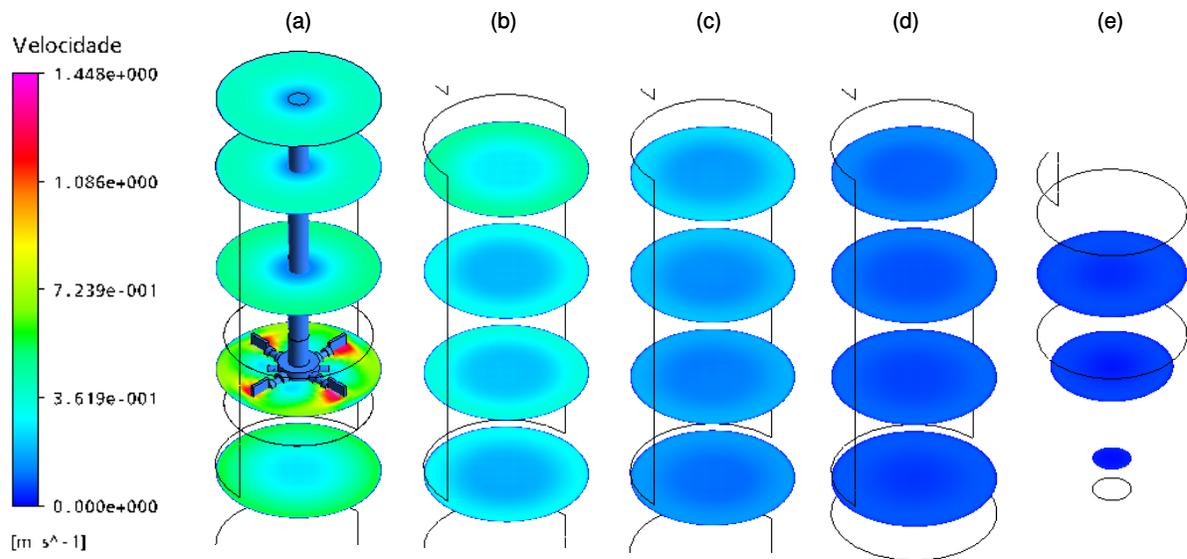


Figura 5.18 – Detalhes dos resultados de simulação das intensidades do campo de velocidade ao longo do reator tubular vertical agitado (coordenada z), no plano transversal xy , considerando a situação com a *haste curta*: a) região do topo e módulo superior (primeiro módulo); b) segundo módulo; c) terceiro módulo; d) módulo inferior (quarto módulo); e) região da resistência e do funil.

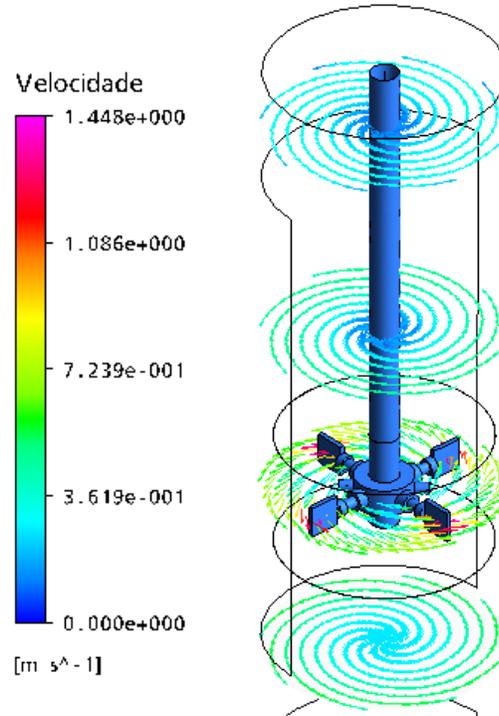


Figura 5.19 – Projeção tangencial do vetor velocidade em torno do eixo do agitador (eixo z).

Analisando as Figuras 5.20 e 5.21 nota-se que além das velocidades desenvolvidas próximas à parede serem maiores do que aquelas verificadas no centro do equipamento, assim como na Figura 5.19, percebe-se que na região da parede o fluxo é descendente, enquanto que na região central o mesmo é ascendente. Os padrões de escoamento obtidos nos resultados apresentados nas Figuras 5.20 e 5.21 estão de acordo com o comportamento previsto para impelidores do tipo turbina radial, também conhecidos por *Rushton* (Platzer e Noll, 1988, Kuncewicz, 1992, Brucato et al., 2000, Deglon e Meyer, 2006), no qual o fluido é lançado diretamente sobre as paredes do equipamento, onde se divide em duas porções. Uma delas é direcionada para a parte de superior, enquanto que a outra é direcionada para a parte inferior.

A porção de fluido lançada para a parte superior do impelidor ascende pela região periférica do equipamento até um ponto onde começa a se redirecionar para a região central do mesmo. Quando este fluxo ascendente e periférico atinge a região central do equipamento, sofre uma inversão na sua direção e então é lançado para baixo, na direção do impelidor. Já a porção de fluido refletida para a região inferior do equipamento, o fluxo é descendente na região da parede até que em certo ponto ele se redireciona para o centro e, quando atinge esta região, passa a fluir no sentido ascendente, na direção do impelidor. Então, como pode ser observado na Figura 5.20,

ocorre a formação de quatro grandes vórtices principais no escoamento, onde em dois deles (acima do impelidor) o fluido ascende pela região periférica e descende pela central, enquanto que nos outros dois (abaixo do impelidor) o fluido descende pela região periférica e ascende pela central.

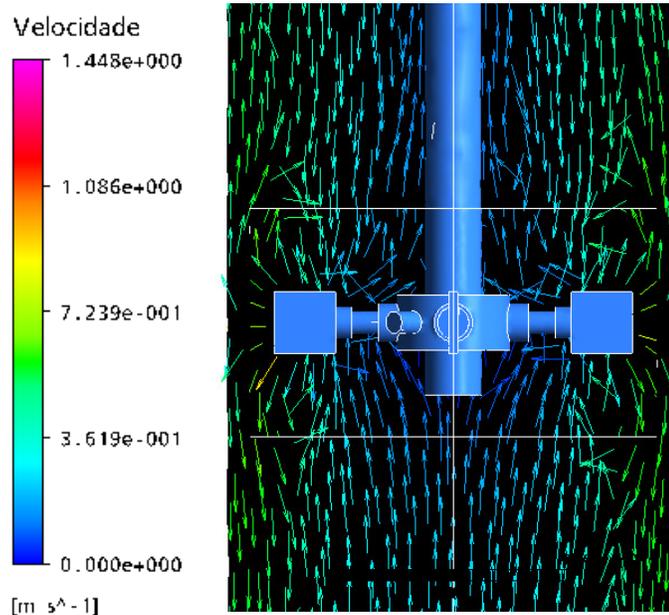


Figura 5.20 – Projeção tangencial do vetor velocidade no plano yz na região do impelidor da *haste curta*.

Um outro detalhe sobre o escoamento que pode ser observado nas Figuras 5.18, 5.19, 5.20 e 5.21 é que na região da parede da haste e do impelidor propriamente dito, as velocidades do escoamento são baixas principalmente devido à condição de contorno de não-escorregamento (*no slip*) imposta ao modelo matemático considerado. Além disso, observando a Figura 5.20, é possível observar que na região bem próxima à parede da haste, o fluxo é ascendente ao invés de descendente, ao contrário do que foi relatado anteriormente para o padrão de escoamento verificado na região central do reator e acima do impelidor. Acredita-se que este comportamento na região bem próxima à parede da haste se deva a um arraste do fluido produzido pelo movimento giratório e anti-horário do sistema de agitação.

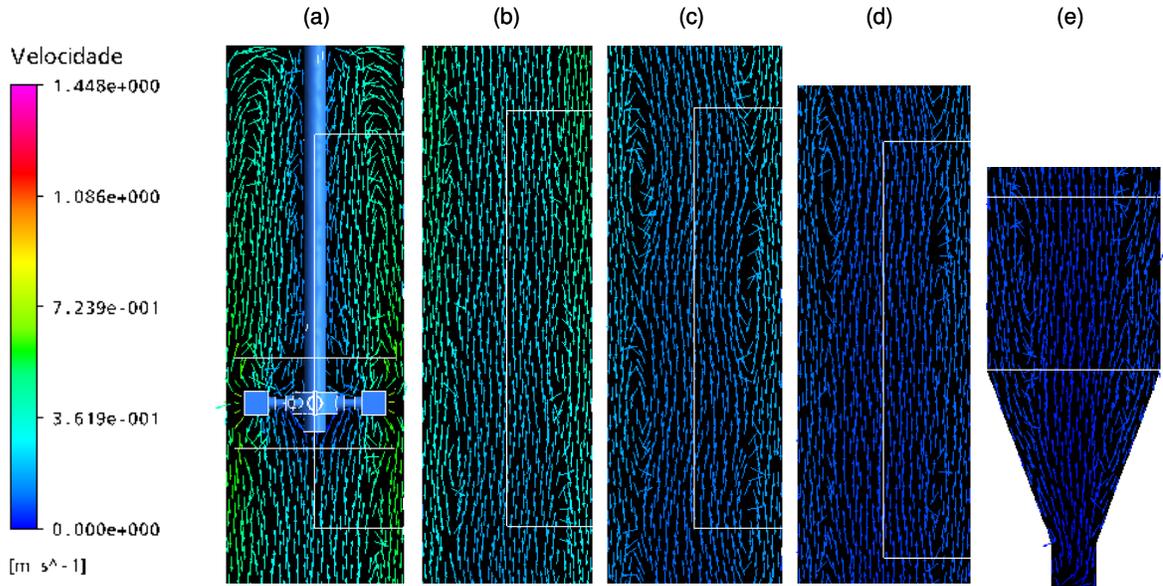


Figura 5.21 – Projeção tangencial do vetor velocidade no plano yz ao longo do reator tubular vertical agitado (coordenada z), considerando a situação com a *haste curta*: a) região do topo e módulo superior (primeiro módulo); b) segundo módulo; c) terceiro módulo; d) módulo inferior (quarto módulo); e) região da resistência e do funil.

Na Figura 5.21 pode-se observar um comportamento mais geral da orientação do escoamento turbulento (sentido do fluxo) gerado ao longo de todo o reator tubular vertical agitado. Nota-se, a partir da região inferior do segundo módulo do reator, na direção da base do equipamento, a presença de alguns pontos de instabilidade no escoamento, manifestados na forma de vórtices que podem ser vistos até na região do funil. Segundo *Neto* (2002), estes vórtices são conhecidos como instabilidades ou turbilhões de *Kelvin-Helmholtz* e se formam quando existe o contato entre duas camadas de fluido que escoam com velocidades muito distintas (escoamentos cisalhantes). Para que estes vórtices pudessem ser visualizados mais claramente, uma malha com uma quantidade muito maior de elementos deveria ser utilizada para conseguir simular com precisão a microescala da turbulência e seus efeitos no comportamento global do escoamento.

Com base nos resultados obtidos anteriormente para os perfis de velocidade gerados ao longo do comprimento do reator, é possível compreender o motivo que fez com que houvesse uma maior concentração de calor na região central do módulo inferior do equipamento, conforme verificado na Figura 5.17.c. A resistência elétrica instalada abaixo do módulo inferior e acima da região do funil do reator, foi utilizada para dissipar calor para o interior do equipamento para que os experimentos pudessem ser conduzidos sob uma temperatura controlada. Este calor, apesar de

ser gerado em uma região situada na parte de baixo do reator, é transportado para o restante do equipamento devido aos fenômenos da convecção natural e convecção forçada, também conhecida por advecção.

Como as velocidades desenvolvidas em toda a região abaixo do impelidor, devido à agitação do sistema, geram um fluxo descendente pela região periférica do equipamento e outro ascendente pela região central, todo o calor dissipado pela resistência deve ser transportado para a parte superior pelas correntes convectivas ascendentes que se desenvolvem na região central do reator. Por esta razão, verifica-se um acúmulo de calor nesta região ao longo do módulo inferior do equipamento, gerando um perfil radial de temperatura. Além disso, como as correntes descendentes localizadas próximas à parede transportam a água mais fria que se encontra na região superior do equipamento, e pelo fato das paredes do reator estarem em contato com o meio externo (região que cede calor ao ambiente) que possui uma temperatura bem inferior (aproximadamente 30°C) àquela interna ao reator na operação (entre 84 e 88°C), é natural que na região próxima à parede do reator as temperatura verificadas sejam inferiores às do centro.

5.2.1.2) Simulação para a Situação da Haste Média com Dois Impelidores:

Os resultados de simulação considerando a *haste média* e que serão apresentados a seguir foram obtidos a partir da situação apresentada na Figura 4.20 ($N=300$ RPM e $T_0=19,22^\circ\text{C}$). Estes resultados forneceram informações sobre os campos de velocidade e temperatura no tempo específico de 9600 segundos. Assim como no caso da haste curta, estes resultados simulam uma condição específica de operação do reator tubular vertical agitado no estado estacionário.

Os resultados apresentados na Figura 5.22 indicam que o emprego de um segundo impelidor, mesmo mantendo a frequência de agitação considerada na situação da haste curta ($N=300$ RPM), levou ao desenvolvimento de maiores velocidades por todo o reator, tanto na região central como periférica do equipamento. Comparando os resultados apresentados nas Figuras 5.22.a e 5.22.b com os aqueles mostrados nas Figuras 5.17.a e 5.17.b, respectivamente, percebe-se que a tendência de homogeneização dos perfis de velocidade na direção da base do equipamento, verificada no caso com a haste curta e um impelidor, não é mais observada no caso da haste média com dois impelidores. A presença do segundo impelidor não só causou um considerável aumento da velocidade na região da parede próxima aos impelidores, mas também

levou a um significativo acréscimo deste parâmetro na região da parede ao longo de todo o comprimento do equipamento, inclusive na região da base. Conseqüentemente, um campo de velocidades mais heterogêneo foi obtido devido ao emprego do segundo impelidor (geração de perfil radial acentuado em todo o reator).

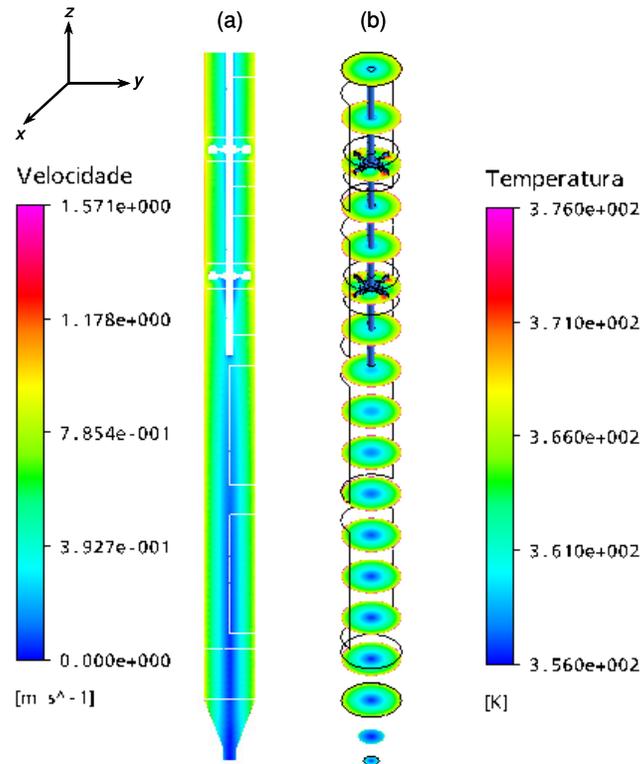


Figura 5.22 – Resultados de simulação para a situação com a *haste média*: a) campo de intensidades da velocidade de escoamento no plano yz; b) campo de intensidades da velocidade de escoamento no plano xy; c) campo de intensidades da temperatura no plano yz.

Na Figura 5.23, além de ser possível verificar claramente o desenvolvimento de fortes perfis radiais de velocidade ao longo de todo o equipamento, pode-se também observar como as velocidades desenvolvidas bem próximas às paredes do equipamento são consideravelmente maiores do que na região central. Apesar de um campo de velocidades heterogêneo ter se desenvolvido no equipamento (perfis radiais acentuados), os perfis axiais e radiais de temperatura apresentaram pouca variação no reator, assim como verificado experimentalmente (Figura 4.20), com exceção das regiões da resistência e do funil, onde nota-se uma grande concentração de energia e, conseqüentemente, uma razoável diferença entre as temperaturas nestas regiões e nos quatro módulos superiores do equipamento. Na região central do módulo inferior do equipamento

nota-se uma concentração de energia um pouco maior do que nas paredes, assim como verificado na situação para a haste curta. A explicação para este comportamento é a mesma daquela já exposta para a situação da haste curta.

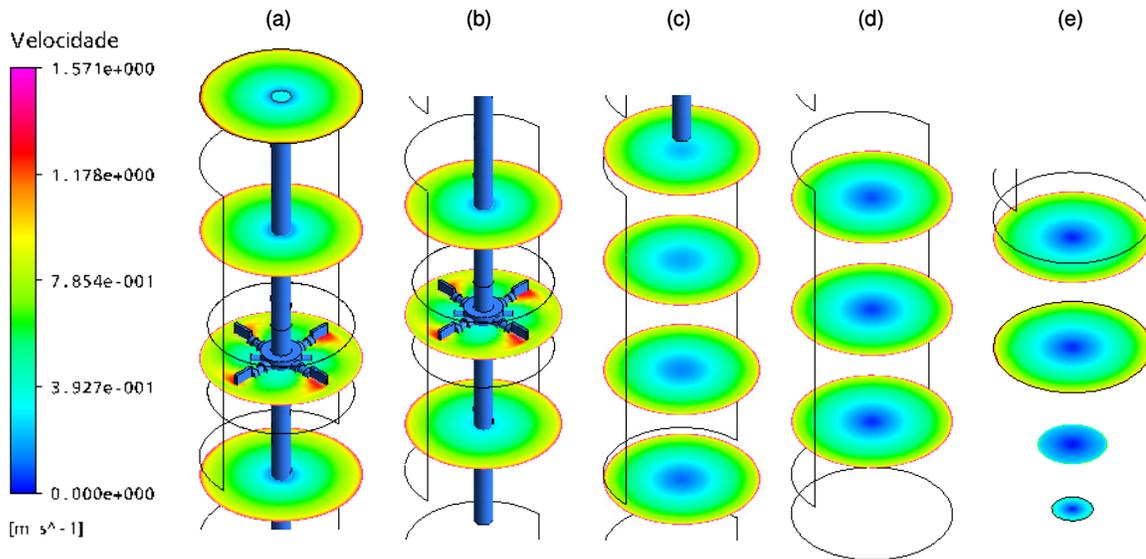


Figura 5.23 – Detalhes dos resultados de simulação das intensidades do campo de velocidade ao longo do reator tubular vertical agitado (coordenada z), no plano transversal xy , considerando a situação com a *haste média*: a) região do topo e módulo superior (primeiro módulo); b) segundo módulo; c) terceiro módulo; d) módulo inferior (quarto módulo); e) região da resistência e do funil.

Outra observação a ser realizada sobre os perfis de temperatura verificados na situação com a haste média, é que as temperaturas em todo o reator são superiores às observadas na situação com a haste curta. A razão para este comportamento é que o teste da dinâmica de aquecimento do reator realizado com a haste média foi conduzido por mais tempo do que aquele com a haste curta, e os dados simulados selecionados para serem apresentados nesta seção foram aqueles referentes ao momento final dos testes experimentais. Vale ressaltar que em ambos os testes (haste curta e média), a resistência elétrica operou na sua capacidade máxima, dissipando aproximadamente 600 W de potência. Apesar das temperaturas ambientes terem apresentado uma diferença de cerca de 11°C durante os testes de aquecimento, o maior tempo de condução do experimento com a haste média foi suficiente para fornecer maiores temperaturas no reator ao final do experimento.

Na Figura 5.24 são apresentados, na forma vetorial, os detalhes do campo de velocidades na região dos dois impelidores do reator tubular vertical agitado. A Figura 5.24.a representa o

impelidor superior, enquanto que a Figura 5.24.b representa o impelidor inferior. Analisando as linhas de corrente do escoamento ao redor do impelidor superior, verifica-se o mesmo comportamento descrito anteriormente para o impelidor instalado na haste curta. Em outras palavras, o fluido é lançado na direção da parede, onde se divide em duas correntes, uma ascendente e outra descendente. A corrente ascendente se desloca para o topo do reator pela região periférica do mesmo e retornando por sua região central até o impelidor. Este comportamento gera dois grandes vórtices no escoamento na região acima do impelidor, conforme verificado na figura 5.24.a e, mais claramente, na Figura 5.25.a, onde é possível avaliar de maneira mais global o comportamento fluidodinâmico na região do módulo superior do reator. Já a corrente descendente escoar na direção da base do equipamento pelas paredes e ascende pela região central na direção do impelidor. Da mesma forma como na situação para a haste curta, nota-se uma corrente de fluido ascendente muito próxima à parede da haste rotativa na região acima do impelidor superior (Figura 5.24.a). A provável causa para este comportamento deve ser a mesma daquela exposta para a situação da haste curta.

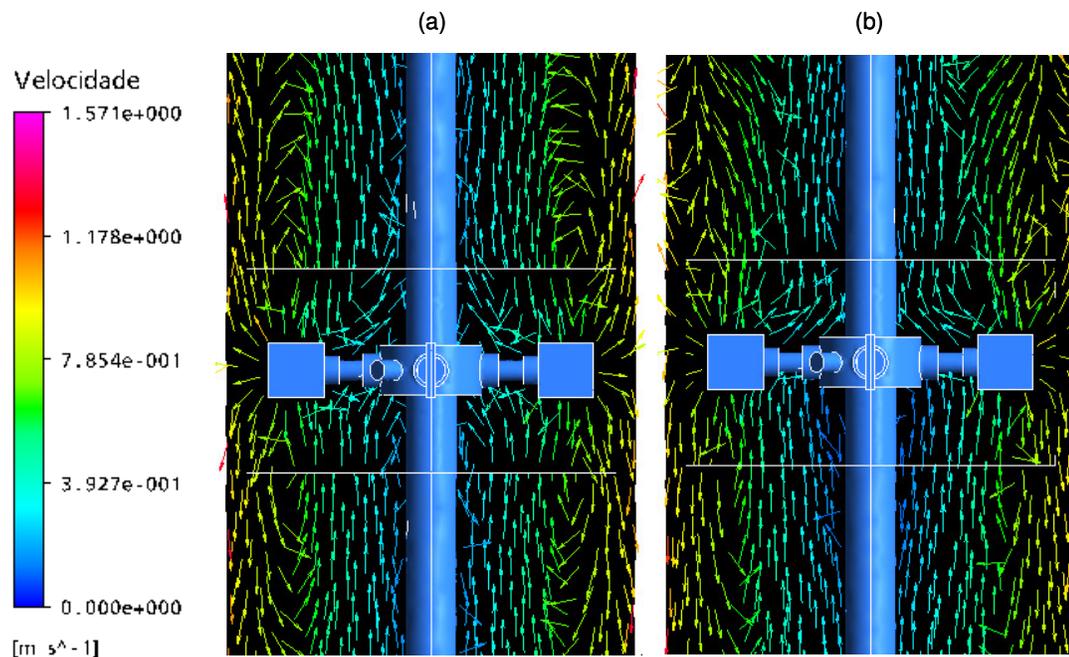


Figura 5.24 – Projeção tangencial do vetor velocidade no plano yz na região dos impelidores da *haste média*: a) impelidor superior; b) impelidor inferior.

Analisando a Figura 5.24.b, nota-se que os padrões de escoamento desenvolvidos na região em torno do impelidor inferior da haste média são um pouco diferentes daqueles

observados tanto no impelidor superior da mesma haste (Figura 5.24.a), quanto no impelidor da haste curta (Figura 5.20). Na região inferior do impelidor de baixo, os padrões de escoamento desenvolvidos são semelhantes aos verificados para os casos já apresentados, porém na região superior do mesmo impelidor esta afirmação não pode ser realizada. Assim, nota-se que na região superior do impelidor inferior da haste média, a corrente de fluido que deixa a parede e tenta ascender por esta região sofre um impedimento por aquela descendente proveniente do impelidor superior. Devido ao encontro destes fluxos contrários na região da parede, logo acima do impelidor inferior, a corrente descendente sofre um desvio na direção do centro, enquanto que aquela que tenta ascender, logo após iniciar sua ascensão retorna à pá do impelidor, formando um pequeno vórtice nesta região. Apesar da malha empregada na simulação não ser refinada o suficiente para demonstrar claramente este comportamento, é possível visualizar a formação deste pequeno vórtice acima da extremidade do impelidor.

Ainda analisando a Figura 5.24.b, nota-se que as correntes de fluido são ascendentes na parte central do reator, desde a região abaixo do impelidor até a região acima dele. Este comportamento é um reflexo do padrão global do escoamento estabelecido no interior do reator, como pode ser verificado na Figura 5.25. Nota-se que abaixo do impelidor inferior da haste média o padrão de escoamento estabelecido é semelhante àquele observado no caso da haste curta, ou seja, fluxo descendente pelas paredes e ascendente pela região central do reator. Observando a Figura 5.25 de uma forma geral, verifica-se que não ocorre a formação dos pequenos vórtices gerados nos módulos localizados abaixo do impelidor inferior, como no caso com a haste curta. Apenas percebe-se que a corrente de fluido descendente se incorpora gradualmente na ascendente, sem gerar aquela condição de instabilidade verificada anteriormente na região de contato entre estas duas camadas cisalhantes que escoam em sentidos opostos. Suspeita-se que as maiores velocidades das correntes ascendentes e descendentes tenham um nível de energia elevado o suficiente para amortecerem as instabilidades geradas nesta interface de contato, e evitarem a formação de vórtices isolados.

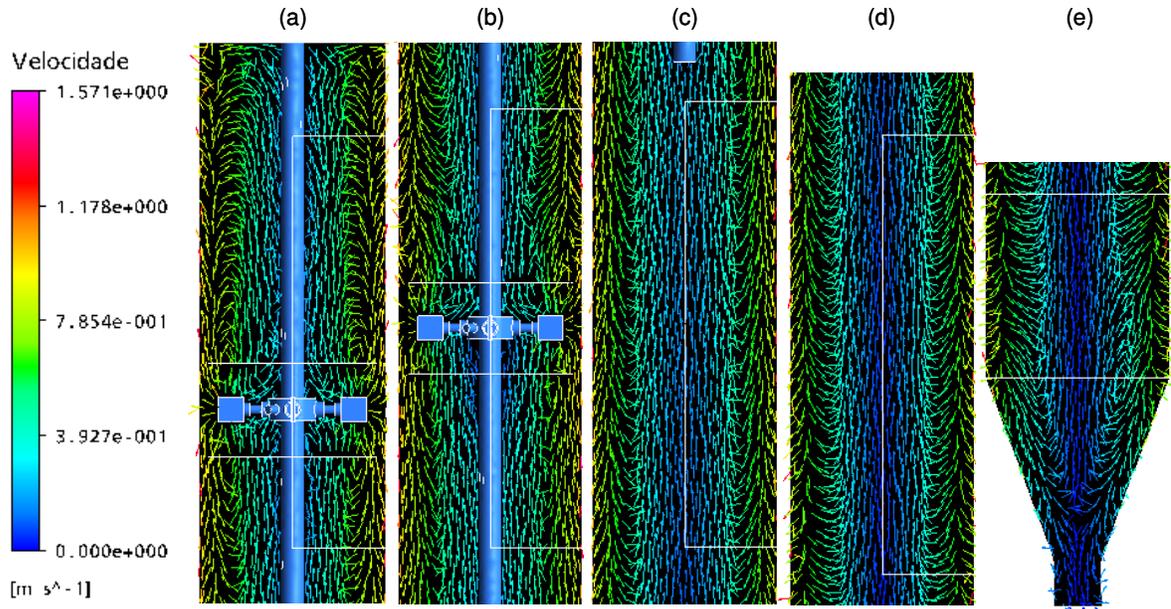


Figura 5.25 – Projeção tangencial do vetor velocidade no plano yz ao longo do reator tubular vertical agitado (coordenada z), considerando a situação com a *haste média*: a) região do topo e módulo superior (primeiro módulo); b) segundo módulo; c) terceiro módulo; d) módulo inferior (quarto módulo); e) região da resistência e do funil.

Na Figura 5.26 tem-se uma melhor visualização dos padrões do escoamento gerados na região entre os dois impelidores instalados na haste média. Nesta figura é possível observar claramente a incorporação da corrente descendente pela ascendente, abaixo do impelidor superior, à medida que a primeira se desloca na direção da base do reator, o impedimento da ascensão do fluxo originado pelo impelidor inferior na região da parede e, por fim, a interação completa entre os escoamentos gerados pelos impelidores inferior e superior. Resultados relativamente semelhantes foram observados no estudo fluidodinâmico realizado por *Zalc et al.* (2001 e 2002). Nestes trabalhos, os autores utilizaram um tanque cilíndrico ($H/D_{tanque}=1,5$) equipado com um sistema de agitação constituído por uma haste rotativa disposta axialmente e contendo três impelidores do tipo turbina *Rushton* ($D_{tanque}/D_{impelidor}=3,0$). Apesar dos autores utilizarem um sistema com relações geométricas distintas das utilizadas na presente tese de doutorado ($H/D_{tanque}=13$ e $D_{tanque}/D_{impelidor}=1,25$, respectivamente), os resultados obtidos por eles, mas especificamente os padrões de escoamento verificados entre o impelidor do meio e o inferior, podem ser utilizados para suportar os resultados obtidos na simulação da situação com a haste média.

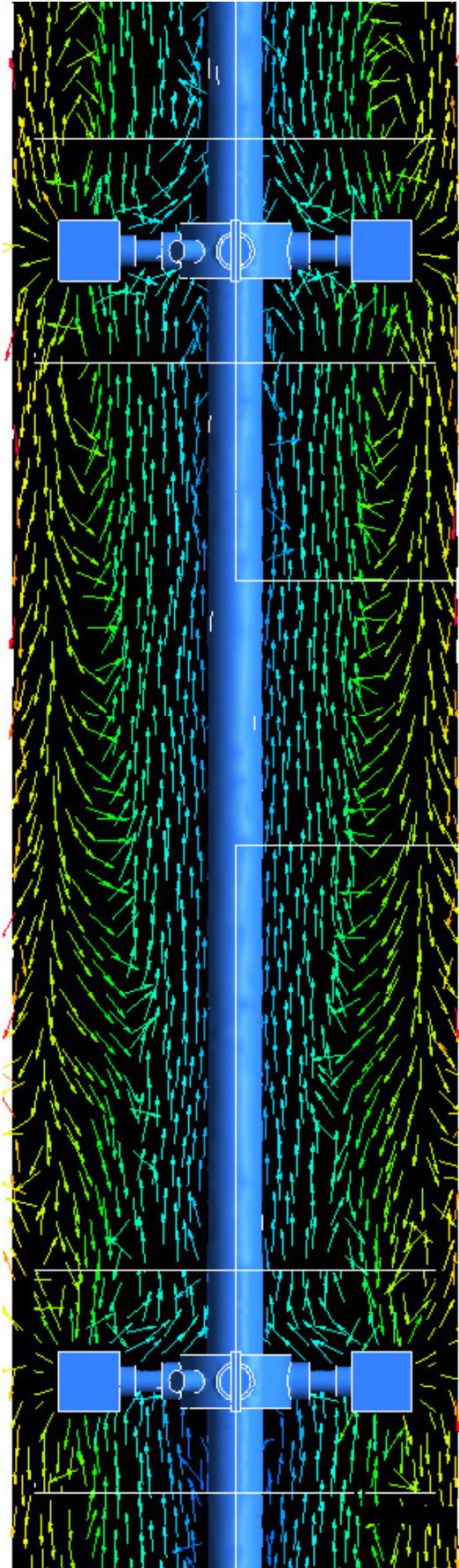


Figura 5.26 – Projeção tangencial do vetor velocidade no plano yz entre os dois impelidores do reator tubular vertical agitado (coordenada z), considerando a situação com a *haste média*.

De posse dos resultados de simulação da fluidodinâmica e da compreensão dos padrões de escoamento estabelecidos no interior do reator tubular vertical agitado quando operado com a haste curta (um impelidor) e com a haste média (dois impelidores), é possível apresentar os resultados experimentais e tentar correlacionar as características das partículas de poliestireno obtidas com o comportamento fluidodinâmico desenvolvido no sistema. Apesar dos testes experimentais também contemplarem outras configurações do sistema de agitação e do reator que não foram consideradas nas simulações, acredita-se que os resultados de simulação obtidos para as situações apresentadas para a haste curta e para a haste média sejam suficientes para auxiliar na compreensão e análise da maioria dos resultados experimentais obtidos nas condições não simuladas.

5.2.2) Análise e Discussão dos Resultados Experimentais:

5.2.2.1) Variação da Fração Volumétrica de Monômero:

O primeiro conjunto de ensaios experimentais contemplou a avaliação do efeito da variação do *holdup* do sistema sobre as propriedades das partículas produzidas. Além disso, com este estudo inicial, buscou-se identificar a capacidade do reator em ser operado de forma estável considerando frações volumétricas de monômero (*holdup*) relativamente elevadas, uma vez que este primeiro protótipo do reator não possui camisa de resfriamento.

Por se tratar de um reator com volume reacional relativamente grande para uma unidade em escala laboratorial (aproximadamente 10,0 litros), e sem camisa de resfriamento, decidiu-se iniciar as reações com um *holdup* de 0,1 e uma concentração de iniciador baixa (semelhante à empregada industrialmente) para evitar problemas de disparos térmicos ou até mesmo de fervura da mistura água-monômero, uma vez que o reator não foi projetado para operar pressurizado e evitar esta situação. Desta forma, pôde-se realizar com segurança uma investigação sobre o comportamento térmico do reator durante a condução das reações de polimerização do estireno em suspensão, mediante acréscimos gradativos no *holdup* do sistema. A idéia foi variar o *holdup* para uma determinada frequência de agitação, concentração de iniciador e do agente estabilizante, até que o equipamento fosse incapaz de controlar a temperatura do meio reacional, causando um disparo térmico, ou até que a frequência de agitação fosse incapaz de manter a

suspensão estável, já que nestes testes foi utilizada a haste curta com apenas 01 impelidor (Figura 3.5.a). Na Tabela 5.3 é apresentada a formulação básica utilizada nos ensaios iniciais conduzidos no reator tubular vertical agitado.

Tabela 5.3 – Parâmetros operacionais utilizados nas reações iniciais conduzidas na torre de polimerização.

<i>Temperatura</i> (°C)	[PVP] (g/L)	[BPO] (% em massa)	<i>Tipo de</i> <i>Impelidor</i>	<i>Inclinação</i> <i>das Pás</i>	<i>Número de</i> <i>Pás</i>	<i>Frequência de</i> <i>Agitação</i>
84,0	2,0	0,9101	<i>Flat-Blades</i>	90°	04	350 RPM

Na Figura 5.27 são apresentadas as distribuições dos tamanhos das partículas (*DTP's*) obtidas a partir das reações de polimerização do estireno conduzidas na torre de polimerização com diferentes valores de *holdup*. Nos experimentos realizados para obtenção destes histogramas, utilizou-se uma haste pequena contendo apenas um impelidor de 04 pás inclinadas em 90° (Figura 3.4.b), operando com uma frequência de agitação (*N*) de 350 RPM. Como pode ser observado na Figura 5.27, o aumento da fração volumétrica de monômero resultou no deslocamento das *DTP's* no sentido das partículas de maiores tamanhos. Este resultado está totalmente de acordo com o previsto pela teoria pertinente aos processos de polimerização em suspensão, pois o aumento do *holdup* leva a um aumento do número de gotas dispersas, que por sua vez resulta em um acréscimo na taxa de coalescência devido ao aumento da probabilidade de choques. Além disso, o aumento do *holdup* causa um amortecimento da turbulência no sistema, o que reduz a taxa de quebraimento das gotas e, conseqüentemente, favorece a manutenção de gotas com diâmetros médios superiores. Portanto, partículas de poliestireno com diâmetro médio cada vez maior foram obtidas ao final da reação à medida que o *holdup* foi aumentado (Figura 5.28).

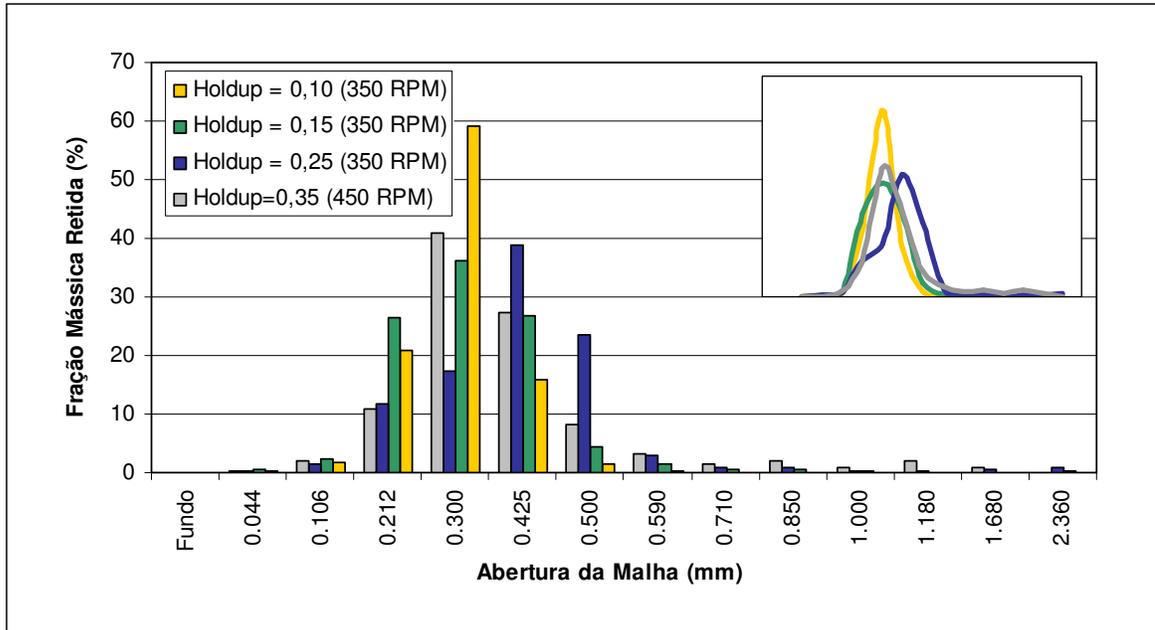


Figura 5.27 – Distribuições dos tamanhos das partículas obtidas nas reações conduzidas na torre de polimerização operando em regime batelada: influência do *holdup* do sistema.

Além disso, verificou-se que o aumento no *holdup* do sistema resultou em um alargamento das *DTP's* (Figura 5.27) e, conseqüentemente, em um aumento na dispersão dos tamanhos das partículas produzidas conforme observado na Figura 5.29. Porém, este comportamento foi contrário ao verificado nos resultados obtidos para o reator tipo tanque agitado operando em regime descontínuo (Figura 5.16), onde o aumento do *holdup* do sistema resultou em partículas de poliestireno com menores valores para a dispersão dos tamanhos.

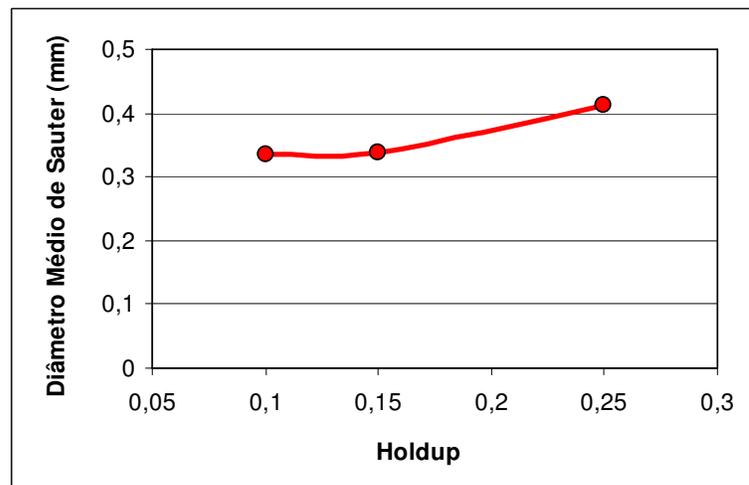


Figura 5.28 – Efeito do *holdup* no diâmetro médio de *Sauter* das partículas obtidas nas reações conduzidas na torre de polimerização operando em regime batelada ($N=350$ RPM).

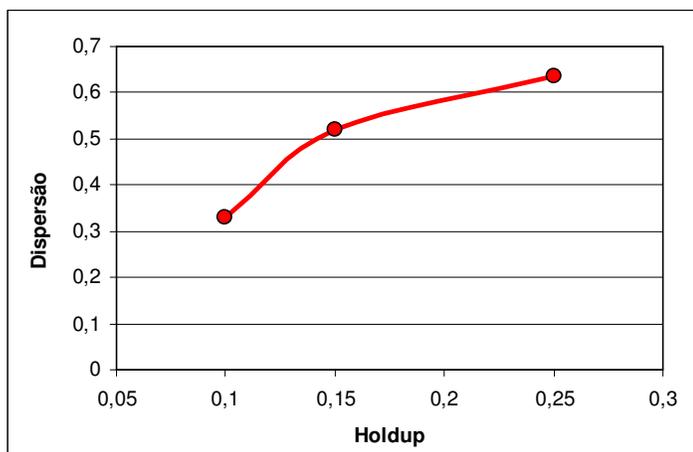


Figura 5.29 – Efeito do *holdup* na dispersão dos tamanhos das partículas obtidas nas reações conduzidas na torre de polimerização operando em regime batelada ($N=350$ RPM).

De acordo com a configuração do sistema de agitação para conduzir estas reações (haste pequena e um impelidor com 04 pás inclinadas em 90° , como apresentado na Figura 3.5.a), e tendo em vista os resultados de simulação apresentados para esta situação (Figuras 5.17.a, 5.17.b e 5.18), apenas o primeiro módulo superior do reator pode ser considerado como região de alto cisalhamento, onde o quebramento deve ser predominante perante a coalescência das gotas devido a um escoamento mais turbulento e veloz. O segundo módulo do reator, por ter um campo de velocidades mais ameno, pode ser considerado como sendo uma região de cisalhamento intermediário, onde tanto o quebramento como a coalescência devem ocorrer, porém de forma menos intensa que no módulo superior. Em contrapartida, os dois módulos inferiores, incluindo a região do funil, podem ser considerados como sendo uma região de circulação da fase dispersa, com uma energia turbulenta cada vez menor à medida que se aproxima da base do reator. Nesta região inferior, devido à baixa intensidade do campo de velocidades estabelecido, o quebramento e a coalescência das gotas devem ser muito baixos e, dependendo da posição em que as gotas estiverem, ou seja, quanto mais próximas da base do reator, estes fenômenos podem inclusive não se manifestar. Neste caso, as gotas seriam apenas transportadas pelo fluido, sem sofrerem alteração em suas características morfológicas. Portanto, percebe-se que o reator tubular vertical apresenta uma grande heterogeneidade na distribuição de energias turbulentas que se manifestam ao longo do equipamento, ao contrário do reator tipo tanque agitado, onde sua própria geometria (baixa relação H/D) favorece a manifestação de um escoamento turbulento bem mais homogêneo. Tendo em vista este comportamento fluidodinâmico do reator tubular, acredita-se que o aumento

da dispersão dos tamanhos das partículas, verificado com o aumento do *holdup* do sistema, esteja diretamente relacionado, de alguma forma, com esta grande heterogeneidade de intensidades do campo de velocidades e, conseqüentemente, das energias turbulentas manifestadas no sistema.

Para tentar entender um pouco mais as razões para este aumento na dispersão dos tamanhos com o aumento da fração volumétrica de monômero (*holdup*), alguns testes sem reação química foram realizados apenas para avaliar visualmente o efeito do aumento do *holdup* na fluidodinâmica do sistema. Neste teste, o objetivo principal foi avaliar o grau de dispersão da fase orgânica na aquosa mediante acréscimos na fração volumétrica do monômero. Diversas configurações do sistema de agitação foram testadas e todas convergiram para o mesmo resultado, ou seja, independentemente do *holdup* empregado, sempre se verificou um perfil axial da fração volumétrica das gotas de monômero a longo do reator. Além disso, quanto maior o *holdup* do sistema, maior era a dispersão axial das gotas no reator. Desta forma, acredita-se que o aumento do *holdup* levou a um aumento no número de gotas residindo ou experimentando regiões do equipamento com valores bastante distintos de energia turbulenta, o que resultou no aumento da dispersão dos tamanhos das partículas de poliestireno obtidas. Apesar do alargamento das *DTP's* em virtude do aumento no *holdup*, pode-se considerar que os histogramas ainda representam dados com dispersão de valores relativamente baixa e, aparentemente, com uma distribuição monomodal.

Este aumento do número de gotas nas regiões com campos de velocidade pouco intensos também deve ter contribuído para o aumento do número de choques seguido de coalescência entre elas, já que a energia turbulenta do sistema para redispersar as gotas após o choque e prevenir a coalescência certamente é menor nestas regiões. Desta forma, acredita-se que quanto maior o número de gotas experimentando regiões de cisalhamento inferior (campos de velocidades menos intensos), menor deve ser o quebramento das gotas e maior deve ser a coalescência destas principalmente durante a manifestação do efeito gel. Portanto, o aumento do tamanho médio final das partículas com o aumento do *holdup* não deve ter sido causado apenas pelas mesmas razões colocadas para o caso do reator tipo tanque agitado, ou seja, aumento da taxa coalescência e ao amortecimento da turbulência causado pela maior quantidade de gotas presentes no sistema, mas também pelo aumento da coalescência das gotas nas regiões afastadas do impelidor.

Na Figura 5.27 ainda é apresentada a distribuição dos tamanhos das partículas obtidas em uma reação conduzida com frequência de agitação de 450 RPM e *holdup* de 0,35. Durante a realização dos testes de aumento do *holdup* do sistema, quando este parâmetro do processo foi variado de 0,25 para 0,35, o sistema operando com uma frequência de agitação de 350 RPM não foi capaz de dispersar adequadamente a fase orgânica na aquosa, produzindo uma suspensão instável. Por esta razão, a frequência de agitação foi aumentada para 400 RPM para superar este problema. Porém, mesmo com este acréscimo na frequência de agitação não foi possível dispersar a fase orgânica na aquosa de forma estável. Desta forma, a frequência de agitação foi aumentada para 450 RPM e, nesta condição, foi possível dispersar adequadamente a fase orgânica na aquosa, produzindo uma suspensão estável que se manteve até o final da reação. A *DTP* desta reação, cujas propriedades médias obtidas foram $d_{32}=0,38893$ mm e $\delta=0,67666$, está apresentada na Figura 5.27 apenas para permitir uma comparação com as demais reações conduzidas com $N=350$ RPM e avaliar, de uma forma geral, o comportamento das *DTP*'s obtidas com este novo sistema reacional operando em distintas condições de operação. Como é possível observar na Figura 5.27, todas as *DTP*'s apresentaram uma forma aparentemente monomodal, com uma dispersão de valores relativamente baixa.

Analisando ainda a Figura 5.27, nota-se a formação de uma “cauda” nas *DTP*'s obtidas nas reações conduzidas com *holdup* de 0,25 e 0,35. Acredita-se que a causa para este comportamento deva ter sido o aumento da coalescência devido ao maior número de gotas presentes nas regiões inferiores do reator, causado não só pelo aumento do *holdup*, mas também pelo aumento da agitação, no caso específico do *holdup* de 0,35.

Em um teste seguinte, ao invés de aumentar a frequência de agitação para auxiliar a dispersão das gotas na fase contínua como no caso anterior, propôs-se o uso de uma haste maior para agitar o sistema, contendo dois conjuntos de impelidores com 04 pás inclinadas em 90°, distanciados em 24,0 cm um do outro (Figura 3.5.b). Desta forma, buscou-se uma forma alternativa para superar a falta de energia turbulenta verificada na situação com a haste curta e apenas um impelidor para agitar o sistema com *holdup* de 0,35. O experimento com a haste média foi conduzido empregando-se a formulação básica apresentada na Tabela 5.3, porém utilizando um *holdup* de 0,35 e uma frequência de agitação de 350 RPM. Esta nova configuração do sistema de agitação foi capaz de fornecer uma quantidade suficiente de energia ao sistema para promover a dispersão da fase orgânica na aquosa e mantê-la estável até o final da reação.

Para explorar ainda mais esta nova configuração do sistema de agitação (haste média com 02 impelidores de 04 pás à 90°), um valor de *holdup* ainda maior foi testado. Mesmo aumentando o *holdup* do sistema para 0,40, ainda foi possível promover a dispersão e mantê-la estável durante toda a reação de polimerização. A Figura 5.30 permite avaliar o comportamento das distribuições dos tamanhos das partículas obtidas com *holdup* de 0,35 e 0,40, utilizando uma haste média com dois conjuntos de impelidores. Na Tabela 5.4 são apresentadas as propriedades estatísticas calculadas a partir dos histogramas presentes na Figura 5.30.

Como pode se observar a partir da Figura 5.30 e da Tabela 5.4, não houve nenhuma variação significativa no comportamento das distribuições dos tamanhos das partículas obtidas nas reações conduzidas com *holdup* 0,35 e 0,40. O tamanho médio permaneceu praticamente inalterado, enquanto que a dispersão dos tamanhos aumentou um pouco com o acréscimo do *holdup*, assim como nas situações estudadas anteriormente com a haste curta. Nos dois histogramas contidos na Figura 5.30 nota-se que houve um aumento na “cauda” da *DTP* na direção das partículas de maiores tamanhos, quando comparados aos histogramas apresentados na Figura 5.27.

Apesar dos resultados de simulação apresentados para a situação com a haste média (Figuras 5.22 a 5.26) terem sido obtidos para uma situação com $N=300$ RPM, as conclusões obtidas sobre o comportamento fluidodinâmico do reator podem ser utilizadas para auxiliar na explicação dos resultados experimentais obtidos com a haste média e $N=350$ RPM, assim como no caso da haste curta. Desta forma, de acordo com os resultados de simulação, o uso do segundo impelidor levou ao desenvolvimento de maiores velocidades descendentes na região da parede, abaixo do sistema de agitação, e a um considerável gradiente radial para a velocidade nos dois módulos inferiores do reator (baixas velocidades no centro). Estas maiores velocidades descendentes devem ter contribuído para um aumento da dispersão axial das gotas e, as baixas velocidades no centro, para que as mesmas sofressem um aumento nas suas taxas de coalescência, principalmente no período de manifestação do efeito gel. Como consequência deste comportamento, observou-se a formação de uma determinada quantidade de partículas com diâmetros acima de 0,710 mm.

As duas reações conduzidas com *holdup* elevado mostraram que o reator, mesmo sem camisa, foi capaz de controlar bem a temperatura em todos os seus módulos para as formulações

adotadas. Porém, acredita-se ter chegado muito próximo ao limite da capacidade térmica do reator, pois no experimento conduzido com *holdup* 0,40, foi necessário restringir o calor liberado pela resistência em aproximadamente 10,0% da sua capacidade máxima durante o pronunciamento do efeito gel para evitar um superaquecimento do reator em virtude do elevado calor liberado pela reação. Ainda é possível explorar mais detalhadamente a questão da capacidade térmica do reator, porém este estudo somente será realizado nas atividades de continuidade do projeto em questão.

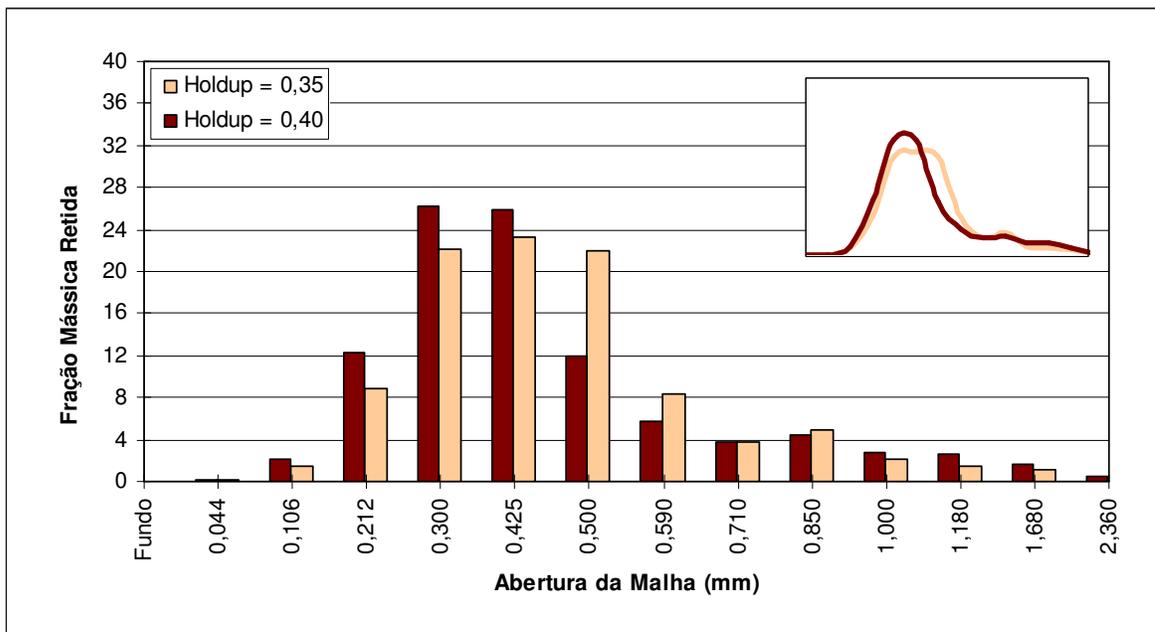


Figura 5.30 – Distribuições dos tamanhos das partículas obtidas na torre de polimerização operando em regime batelada, utilizando uma haste média com dois conjuntos de impelidores: influência do *holdup* do sistema.

Tabela 5.4 – Propriedades estatísticas calculadas a partir das *DTP's* apresentadas na Figura 5.30.

<i>Holdup</i>	<i>Diâmetro Médio de Sauter (mm)</i>	<i>Dispersão</i>
0,35	0,4465	0,6817
0,40	0,4218	0,8379

Os resultados apresentados nas Figuras 5.27 e 5.30 mostram que a formulação adotada nos experimentos conduzidos com a torre de polimerização forneceu partículas com um diâmetro médio relativamente baixo. O pequeno diâmetro médio das partículas produzidas, associado ao escoamento turbulento no reator, provavelmente deve dificultar a sedimentação destas à medida que a suas densidades superam a da fase contínua. Então, para buscar aumentar o tamanho médio

das partículas e avaliar o comportamento do reator durante a produção de partículas de maior tamanho, um novo conjunto de experimentos foi realizado, mediante ajustes na formulação. A tentativa de produzir partículas com tamanhos superiores aos obtidos nos experimentos anteriores deve favorecer o processo de sedimentação das partículas no meio altamente turbulento, além de adequar o tamanho médio das partículas ao comumente obtido em outras situações industriais. Esta preocupação com a facilidade ou dificuldade de sedimentação das partículas está vinculada à necessidade em se obter uma formulação que resulte em partículas de poliestireno que favoreçam o desenvolvimento de um processo contínuo de produção.

5.2.2.2) *Variação de Parâmetros Operacionais para Aumento do Diâmetro Médio das Partículas:*

Como primeira tentativa para aumentar o diâmetro médio das partículas de poliestireno produzidas no reator tubular vertical agitado, mantendo haste média com 02 impelidores de 04 pás inclinadas em 90°, espaçados 24,0 cm um do outro, a frequência de agitação (N) foi reduzida para 300 RPM. Desta forma, mantendo estas características para o sistema de agitação, reações foram conduzidas com *holdup* de 0,35 e distintas concentrações de PVP: 1,25 ; 0,625 ; 0,1513 e 0,0757 g/L. Porém, para este conjunto de reações, o *holdup* do sistema (0,35) foi calculado com base no volume de água presente apenas no módulo superior do reator, ao invés de calculado em relação à quantidade total de água presente no reator, como nos casos apresentados na seção 5.2.2.1. A idéia foi reduzir a quantidade de monômero para que a dispersão axial das gotas formadas fosse minimizada e, desta forma, o reator operasse com duas zonas distintas: ***zona reacional*** (elevado cisalhamento) e ***zona de circulação/sedimentação*** (baixo cisalhamento).

Como o monômero possui densidade menor que a da água, o sistema naturalmente segrega a fase orgânica nas primeiras horas de reação, mantendo a maior parte das gotas preferencialmente no módulo superior do reator. Porém, à medida que a reação prossegue a densidade da fase orgânica aumenta de acordo com a taxa de produção de polímero no interior das gotas e, a partir de determinado momento, a densidade da fase orgânica supera a da fase aquosa. Conseqüentemente, as partículas devem começar a sedimentar (Figura 5.54). Nos testes de fluidodinâmica realizados e sucintamente comentados na seção 5.2.2.1, notou-se que quando o monômero era disperso na fase aquosa, apesar de haver a formação de um gradiente axial de

holdup, a maior parte do monômero ficava concentrada na parte superior do equipamento, ou seja, no primeiro módulo e na região superior do segundo.

Na Figura 5.31 são apresentados os histogramas obtidos para as diferentes concentrações de *PVP* mencionadas anteriormente, utilizando a haste média com dois impelidores e uma frequência de agitação de 300 RPM. Já nas Figuras 5.32 e 5.33 é mostrado como o diâmetro médio de *Sauter* e a dispersão dos tamanhos das partículas, respectivamente, variou com a concentração do agente estabilizante. De acordo com os resultados apresentados na Figura 5.32, a significativa mudança na concentração do agente estabilizante causou pouca alteração no diâmetro médio das partículas (máximo de 0,1 mm) e na dispersão dos tamanhos das mesmas (máximo de 0,2). A mudança de 0,0757 g/L para 0,1513 g/L não alterou de forma significativa o diâmetro médio e a dispersão dos tamanhos das partículas, porém a forma da *DTP* obtida foi bastante distinta. Nitidamente, percebe-se que a menor concentração (0,0757 g/L) não foi capaz de conduzir de forma estável a reação, produzindo partículas de poliestireno com uma distribuição de tamanhos aparentemente multimodal.

Com o aumento da concentração de *PVP* de 0,1513 g/L para 0,625 g/L, o diâmetro médio sofreu uma redução em seu valor, enquanto que a dispersão aumentou, apesar da “cauda” formada na região das partículas de maiores tamanhos ter diminuído. Finalmente, Com o aumento da concentração do agente estabilizante de 0,625 g/L para 1,25 g/L, o diâmetro médio sofreu um sutil aumento e a dispersão dos tamanhos diminuiu. Suspeita-se que e baixa variação no diâmetro médio possa ser resultado da utilização de uma quantidade de agente estabilizante elevada o suficiente (0,625 g/L), acima da qual as partículas não sofrem variação significativa em algumas de suas propriedades morfológicas. Quando a $[PVP]=1,25$ g/L, nota-se apenas que a *DTP* sofreu um estreitamento e a “cauda” permaneceu reduzida como no caso da $[PVP]=0,625$ g/L. Nota-se ainda que as *DTP*'s apresentaram aparente monomodalidade, exceto aquela obtida com a menor concentração de *PVP*.

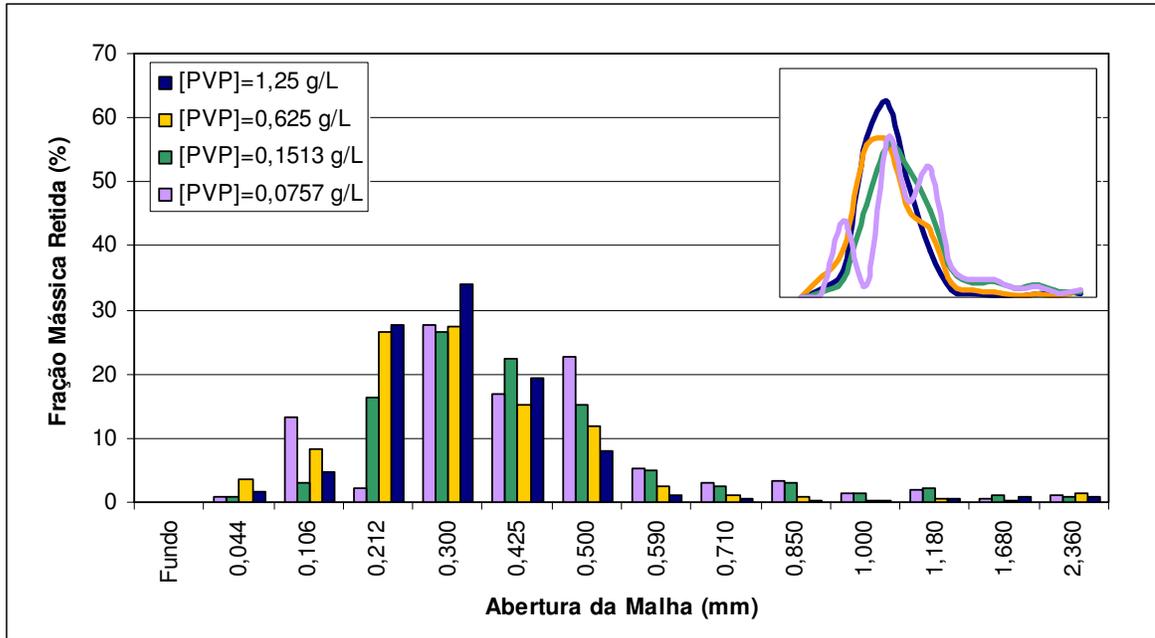


Figura 5.31 – Efeito da variação da [PVP] na DTP considerando a haste média e $N=300$ RPM..

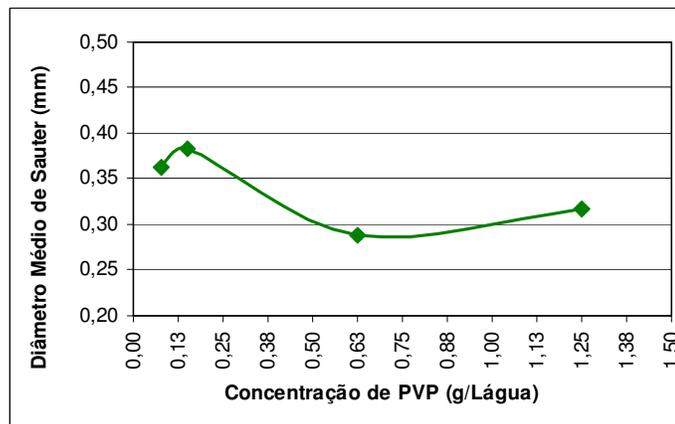


Figura 5.32 – Efeito da variação da [PVP] no diâmetro médio de Sauter.

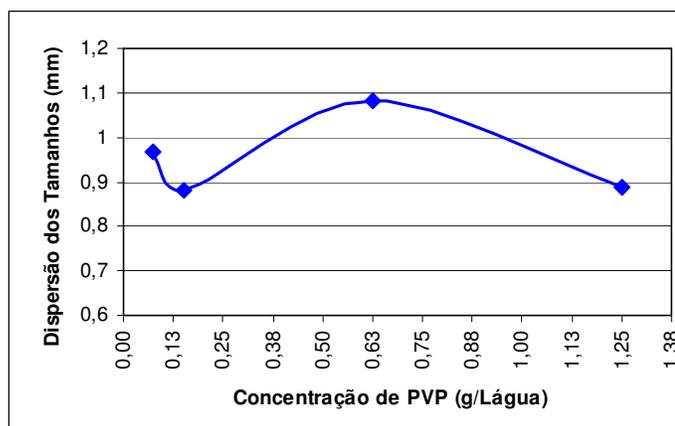


Figura 5.33 – Efeito da variação da [PVP] na dispersão dos tamanhos das partículas.

Os resultados apresentados nas Figuras 5.31, 5.32 e 5.33, mostram que para uma frequência de agitação de 300 RPM, a considerável variação da concentração de PVP não afetou de forma significativa a forma da distribuição dos tamanhos das partículas de poliestireno produzidas, assim como a dispersão dos tamanhos e, principalmente, o diâmetro médio das mesmas.

Para checar os efeitos da variação da concentração do agente estabilizante em condições operacionais distintas e tentar aumentar o diâmetro médio final das partículas produzidas, a frequência de agitação foi reduzida de 300 para 250 RPM. Quando este parâmetro foi alterado, percebeu-se que o sistema não foi capaz de dispersar adequadamente a fase orgânica na fase aquosa, gerando uma dispersão ineficiente e instável que, certamente, levaria à perda da reação por separação de fases. Desta forma, para superar tal dificuldade e permitir a formação de uma suspensão estável, a localização dos impelidores foi alterada para permitir a condução dos testes com $N=250$ RPM.

Nas situações descritas até o presente momento para a haste média, se considerarmos o sistema estático, ou seja, sem agitação, o impelidor superior estava localizado abaixo da interface água-monômero, conforme o esquema apresentado na Figura 5.34.a. Para viabilizar a condução de reações com frequências de agitação abaixo de 300 RPM, os dois impelidores foram instalados 7,0 cm acima da posição original, mantendo o mesmo espaçamento inicial entre eles, ou seja, 24,0 cm. Desta forma, o impelidor superior ficou localizado exatamente na interface água-monômero, conforme o esquema apresentado na Figura 5.34.b, o que permitiu uma dispersão eficiente e a condução estável da reação não só para a frequência de agitação de 250 RPM, mas também para a frequência de agitação de 200 RPM. A Figura 5.34 mostra um esquema simplificado da localização dos impelidores antes e após o reposicionamento de ambos.

Por causa deste teste, percebeu-se o quão importante era o posicionamento dos impelidores nas características da dispersão das gotas de monômero na fase aquosa no início da reação, principalmente a posição do impelidor superior com relação à localização da interface água-monômero. Apesar disso, nenhum estudo aprofundado da influência do posicionamento dos impelidores com relação à localização da interface água-monômero foi realizado na presente tese de doutorado.

Nos experimentos conduzidos com uma frequência de agitação de 250 RPM, com os impelidores instalados na nova posição, duas concentrações do agente estabilizante foram testadas: 0,625 g/L e 0,3125 g/L. As distribuições dos tamanhos das partículas obtidas nestas reações estão apresentadas na Figura 5.35, enquanto que na Tabela 5.5 são mostrados os valores das propriedades médias das partículas calculadas a partir dos histogramas apresentados nesta figura.

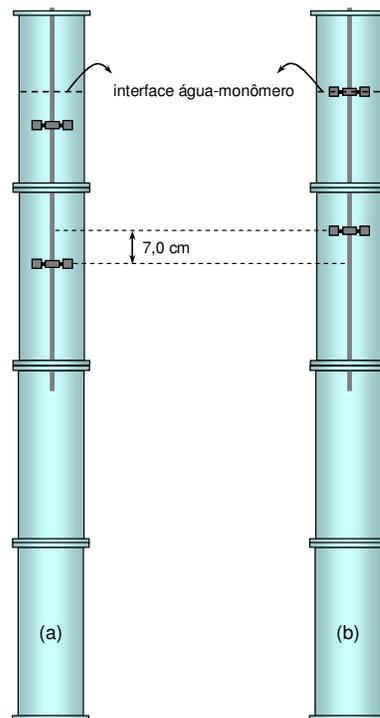


Figura 5.34 – Esquema simplificado do reator tubular vertical agitado e da configuração do sistema de agitação: a) posição inicial dos impelidores; b) nova posição dos impelidores, 7,0 cm acima da posição inicial.

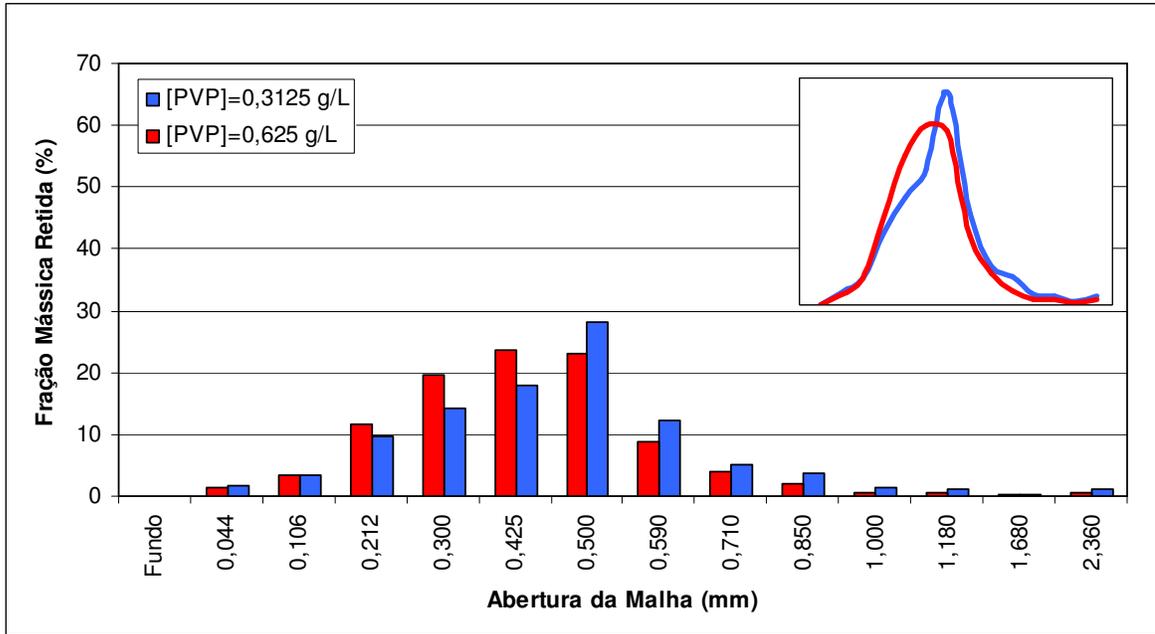


Figura 5.35 – Efeito da variação da $[PVP]$ na DTP considerando a haste média e $N=250$ RPM.

Tabela 5.5 – Propriedades estatísticas calculadas a partir das DTP 's apresentadas na Figura 5.35.

Concentração de PVP (g/L _{água})	Diâmetro Médio de Sauter (mm)	Dispersão
0,3125	0,41117	0,80118
0,625	0,39142	0,67671

Analisando os resultados apresentados na Figura 5.35 e na Tabela 5.5, percebe-se que a variação da concentração do PVP em duas vezes não causou um efeito significativo no tamanho das partículas. Mesmo que de forma sutil, o aumento na $[PVP]$ levou a uma redução no diâmetro médio das partículas. A redução da dispersão dos tamanhos em função do aumento na $[PVP]$ provavelmente se deve a uma melhor estabilidade do sistema quando maiores quantidades do agente estabilizante são utilizadas na reação. Assim como na situação com frequência de agitação de 300 RPM, a variação da $[PVP]$ não afetou de maneira significativa a forma da distribuição dos tamanhos das partículas de poliestireno produzidas. Além disso, a forma das DTP se mostrou aparentemente monomodal nos dois casos.

Em um teste seguinte, a frequência de agitação foi reduzida para 200 RPM e, nestas condições, avaliou-se os efeitos da variação da concentração de PVP nas características das partículas produzidas. Concentrações de 0,625 g/L e 0,9375 g/L foram testadas e as DTP 's obtidas nestas reações estão apresentadas na Figura 5.36. Na Tabela 5.6 encontram-se os valores

das propriedades estatísticas das partículas calculadas a partir dos histogramas apresentados na Figura 5.36.

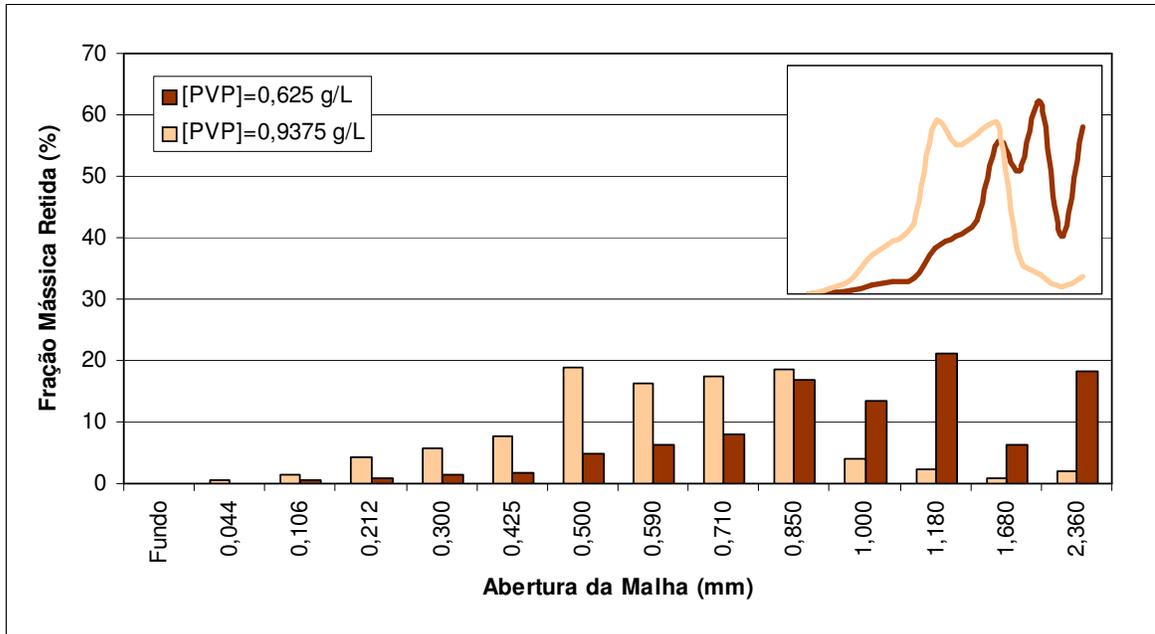


Figura 5.36 – Efeito da variação da $[PVP]$ na DTP considerando a haste média e $N=200$ RPM.

Tabela 5.6 – Propriedades estatísticas calculadas a partir das DTP 's apresentadas na Figura 5.36.

Concentração de PVP (g/L _{água})	Diâmetro Médio de Sauter (mm)	Dispersão
0,625	0,98797	0,71162
0,9375	0,57050	0,67786

Reunindo as informações contidas nas Figuras 5.31, 5.35 e 5.36, percebe-se que, dependendo da frequência de agitação empregada, a variação da concentração do agente estabilizante pode não ter um efeito significativo sobre a dispersão dos tamanhos e, menor ainda, sobre o diâmetro médio de *Sauter*. Para as frequências de agitação de 300 e 250 RPM, nota-se que grandes aumentos na concentração de *PVP* alteraram de forma muito sutil o diâmetro médio das partículas e, de forma um pouco mais expressiva, a dispersão dos tamanhos destas. Já na situação com uma frequência de agitação considerada baixa ($N=200$ RPM), percebe-se que um aumento de apenas 50% (comparado aos aumentos de 100% ou mais nas situações anteriores) na concentração de *PVP* levou a uma significativa redução do diâmetro médio das partículas e uma pequena redução na dispersão dos tamanhos destas, apesar das DTP 's apresentarem formas consideravelmente diferentes. Acredita-se que estes comportamentos ocorreram devido a uma

freqüência de agitação (200 RPM) insuficiente para conduzir de forma realmente estável a reação de polimerização do estireno em suspensão no reator tubular vertical agitado.

Estas observações levam a crer que quando freqüências de agitação adequadas são utilizadas para conduzir a reação, o efeito da variação do agente estabilizante tende a diminuir. Em outras palavras, freqüências de agitação suficientes devem tornar o diâmetro médio das partículas muito mais dependente das características fluidodinâmicas do escoamento (freqüência de agitação), do que das propriedades interfaciais entre as fases contínua e dispersa (tensão interfacial), alteradas com a variação na concentração do agente estabilizante.

Na Figura 5.37 e na Tabela 5.7 são comparadas as *DTP*'s e suas propriedades estatísticas, respectivamente, obtidas nas reações conduzidas com $[PVP]=0,625$ g/L e freqüência de agitação de 200 e 250 RPM. Os resultados apresentados corroboram com a afirmação de que a freqüência de agitação de 200 RPM foi insuficiente para conduzir de forma realmente estável a reação de polimerização do estireno em suspensão, uma vez que um aumento de apenas 50 RPM na freqüência de agitação causou uma grande redução no diâmetro médio das partículas e uma significativa melhora na forma da *DTP*.

Com relação à dispersão dos tamanhos, o aumento da freqüência de agitação parece levar a um aumento desta propriedade estatística, provavelmente devido a um maior grau de dispersão axial da fase orgânica no reator. Este comportamento faz com que uma quantidade maior das gotículas de monômero-polímero se submeta a diferentes níveis de intensidade turbulenta, o que leva à produção de partículas com maior heterogeneidade de tamanhos. A comparação direta dos histogramas contidos na Figura 5.37 não confirma tal comportamento porque a freqüência de agitação de 200 RPM mostrou-se insuficiente para conduzir de forma realmente estável a reação de polimerização do estireno em suspensão. Esta afirmação sobre a estabilidade da reação conduzida com 200 RPM e $[PVP]=0,625$ g/L se justifica com base na forma da distribuição dos tamanhos das partículas obtida ou seja, aparentemente multimodal e com grande retenção de partículas na peneira com abertura de 2,36 mm. Portanto, a confirmação da hipótese de que o aumento da freqüência de agitação deve levar a um aumento na dispersão dos tamanhos das partículas, quando a haste média com dois impelidores foi usada, só é possível se mais experimentos forem conduzidos, como por exemplo, com freqüências de agitação de 300 e 350 RPM, considerando a configuração do sistema conforme a Figura 5.34.b.

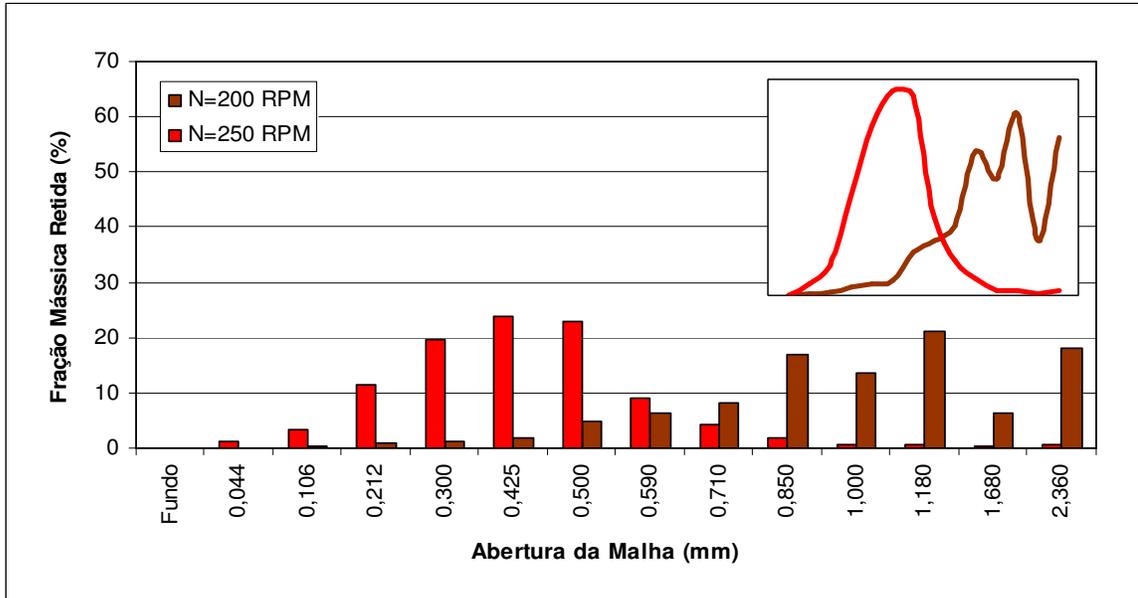


Figura 5.37 – Efeito da variação frequência de agitação na *DTP* considerando a $[PVP]=0,625$ g/L.

Tabela 5.7 – Propriedades estatísticas calculadas a partir das *DTP*'s apresentadas na Figura 5.37.

<i>Frequência de Agitação (RPM)</i>	<i>Diâmetro Médio de Sauter (mm)</i>	<i>Dispersão</i>
200	0,98797	0,71162
250	0,39142	0,67671

Os resultados apresentados nesta seção foram conduzidos em experimentos que objetivaram não só a compreensão do comportamento do reator tubular vertical agitado operado em distintas condições operacionais (frequência de agitação e concentração do agente estabilizante), mas também a obtenção de uma formulação capaz de fornecer partículas com um diâmetro médio relativamente grande para que, em uma possível operação contínua, o processo de sedimentação das partículas pudesse ser favorecido. Porém, como se pôde observar, não foi possível atingir este segundo objetivo com as estratégias adotadas. Desta forma, propõe-se que em futuros trabalhos distintas estratégias sejam empregadas para que esta meta seja alcançada, como por exemplo, a condução de reações com atraso no tempo de alimentação do agente estabilizante ou a aplicação da técnica da semi-suspensão, na qual uma massa reacional pré-polimerizada deve ser dispersa no meio contínuo.

5.2.2.3) Variação da Configuração do Reator e do Sistema de Agitação:

De forma a reduzir a dispersão axial e intensificar o efeito da segregação da fase orgânica na chamada *zona reacional*, um funil confeccionado em alumínio (Figura 3.6) foi instalado entre

o módulo superior (primeiro módulo) e o situado logo abaixo (segundo módulo), conforme o esquema apresentado na Figura 5.38. Desta forma, o impelidor superior ficou localizado acima do funil de separação, enquanto que o outro ficou abaixo desta peça metálica. Os impelidores, ambos com as pás inclinadas em 90° , foram reinstalados em sua posição original (Figura 5.34.a) de forma que os resultados obtidos com esta nova configuração (presença do funil) pudessem ser comparados a alguns dos apresentados na Figura 5.31.

Nas Figuras 5.39 e 5.40 são apresentados e comparados os histogramas obtidos COM e SEM a presença do funil de separação para concentrações de *PVP* de 0,625 e 1,25 g/L, respectivamente. As propriedades médias das partículas calculadas a partir dos histogramas apresentados nestas duas figuras são mostradas na Tabela 5.8. Os histogramas das situações SEM funil para concentrações de *PVP* de 0,625 e 1,25 g/L são os mesmos que os apresentados na Figura 5.31.

Como se pode observar através dos resultados apresentados na Tabela 5.8, considerando uma concentração de *PVP* de 0,625 g/L, a presença do funil levou à obtenção de partículas com um diâmetro médio um pouco maior que o das obtidas na situação sem funil. Já na situação que utilizou uma concentração de *PVP* de 1,25 g/L, esta tendência não foi verificada. Além disso, o diâmetro médio obtido nas situações COM e SEM o funil foram praticamente os mesmos. Analisando os valores da dispersão dos tamanhos das partículas, percebe-se que o uso do funil levou à obtenção de partículas com uma distribuição de tamanhos mais estreita, independentemente da concentração de *PVP* empregada.

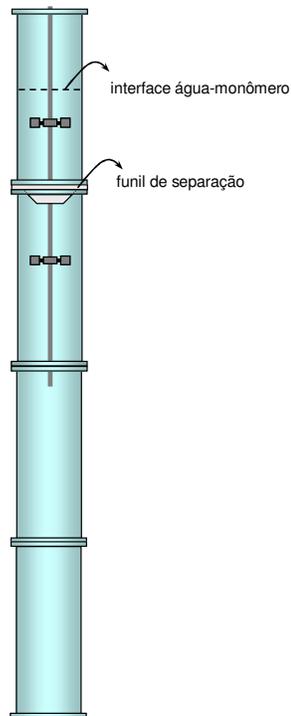


Figura 5.38 – Esquema simplificado do reator tubular vertical agitado: instalação do funil de separação entre o primeiro e segundo módulo do reator.

Através de avaliações visuais do comportamento da dispersão do monômero na água nos instantes iniciais da reação, percebeu-se que a presença do funil reduziu a dispersão axial das partículas, favorecendo a permanência das gotas na chamada *zona reacional*, neste caso, o módulo superior do reator (primeiro módulo). Além disso, a baixa quantidade de monômero utilizada, quando comparada com a quantidade total de água no reator, auxiliou na segregação das gotas na *zona reacional*. Testes da fluidodinâmica do sistema mostraram que quanto menor o *holdup*, menor é o grau de dispersão axial das gotas de monômero no início da reação e, muito provavelmente, durante toda a reação. Portanto, acredita-se que com este “confinamento” na *zona reacional*, a maioria das gotas deve ter permanecido, durante boa parte da reação, preferencialmente em uma região com um nível de turbulência mais elevado e homogêneo do que em situações nas quais o funil não foi utilizado.

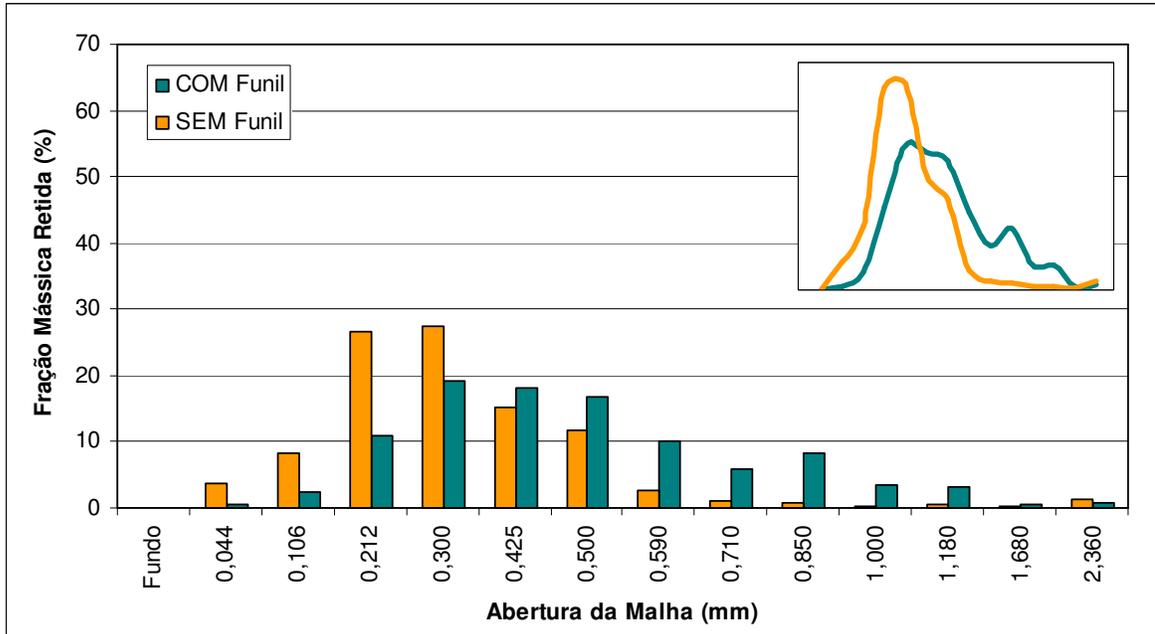


Figura 5.39 – *DTP*'s obtidas COM e SEM o funil considerando $[PVP]=0,625$ g/L e $N=300$ RPM.

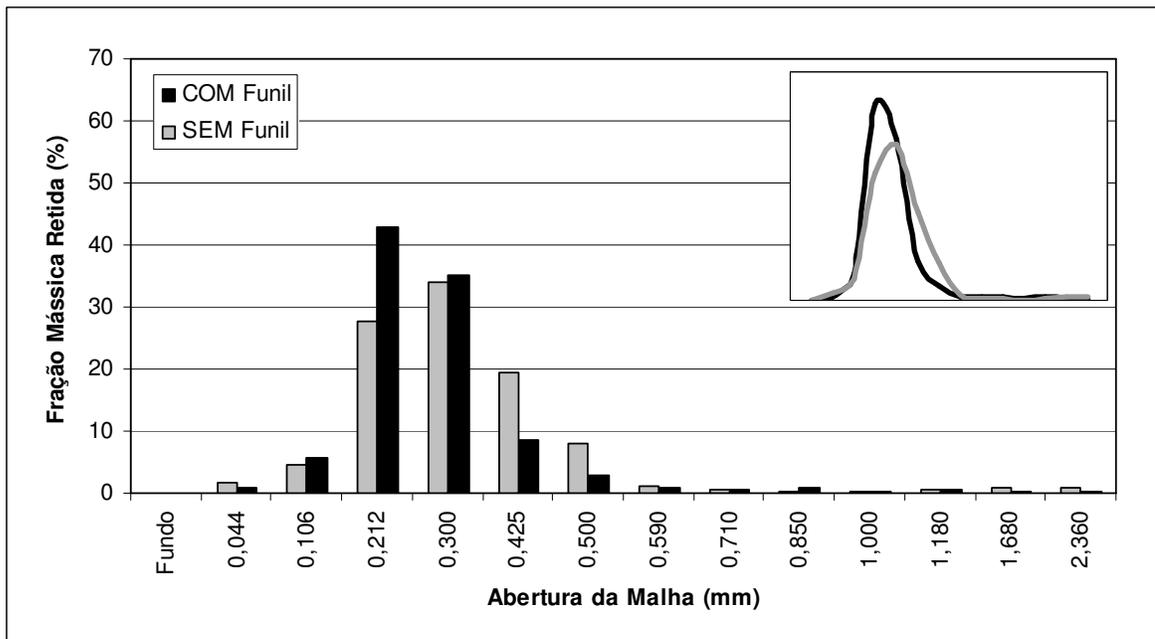


Figura 5.40 – *DTP*'s obtidas COM e SEM o funil considerando $[PVP]=1,25$ g/L e $N=300$ RPM.

Tabela 5.8 – Propriedades estatísticas calculadas a partir das *DTP*'s apresentadas na Figura 5.39 e 5.40.

Concentração de <i>PVP</i> (g/L _{água})	Diâmetro Médio de Sauter (mm)		Dispersão	
	<i>COM Funil</i>	<i>SEM Funil</i>	<i>COM Funil</i>	<i>SEM Funil</i>
0,625	0,44418	0,2881	0,79537	1,08346

1,25	0,29269	0,31713	0,71386	0,88832
------	---------	---------	---------	---------

Apesar desta tese de doutorado não dispor de resultados de simulação para a situação do uso da haste média com dois impelidores e com a presença do funil, os resultados simulados para a mesma configuração do sistema de agitação, porém sem a presença do funil (Figuras 5.22 a 5.26), além das observações visuais da fluidodinâmica do sistema nos instantes iniciais da reação, são suficientes para ao menos permitir que algumas hipóteses sejam colocadas para auxiliar na explicação dos motivos que levaram a esta redução na dispersão dos tamanhos das partículas quando o funil foi utilizado.

Sendo assim, acredita-se que a presença do funil deva ter reduzido o escoamento descendente pela região da parede do reator, verificado entre o impelidor superior e inferior (Figura 5.26). Portanto, os padrões de escoamento do impelidor inferior devem ter sido mais semelhantes àqueles observados para o impelidor superior da haste média ou para o impelidor da haste curta, ou seja, fluxo ascendente pelas paredes e descendente pelo centro na região acima do impelidor. Além disso, os padrões de escoamento desenvolvidos para o impelidor superior devem ter sido semelhantes àqueles apresentados por *Platzer e Noll, 1988, Kuncewicz, 1992 e Brucato et al., 2000* (Figura 5.41). Isso porque a região acima do funil assumiu uma configuração muito semelhante à de um tanque agitado com baixa relação H/D, apesar da abertura central do funil e dos orifícios presentes em sua região periférica.

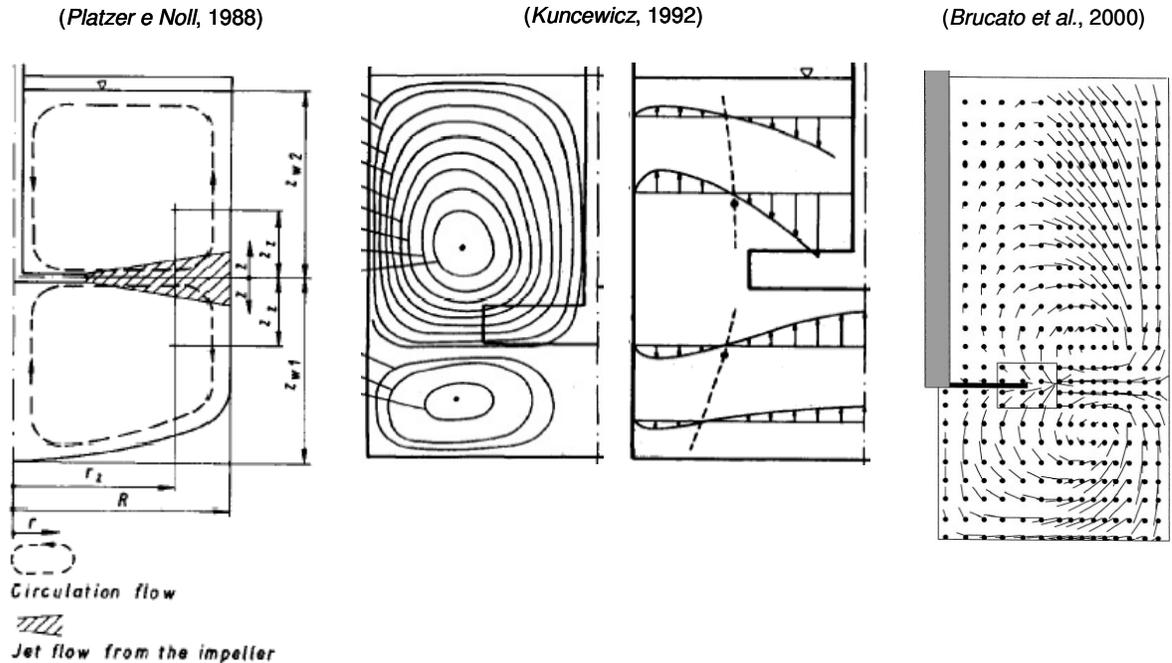


Figura 5.41 – Esquema dos padrões de escoamento verificados por Platzer e Noll (1988), Kuncewicz (1992) e Brucato et al. (2000) em tanques agitados com impelidores do tipo turbina radial.

Portanto, já que o nível de turbulência deve ter sido maior e mais homogêneo na *zona reacional* quando o funil foi utilizado, dever-se-ia esperar pela produção de partículas com menor diâmetro médio e dispersão de tamanhos. Conforme os resultados apresentados na Tabela 5.8, este comportamento se confirmou para a dispersão, independente da concentração de PVP. Porém, para o diâmetro médio das partículas, o comportamento esperado apenas foi verificado na situação com a maior concentração de agente estabilizante e de forma bastante sutil. Acredita-se que o aumento do diâmetro médio, verificado quando uma concentração de 0,625 g/L foi empregada, se deva não só a uma maior taxa de coalescência gerada pelo aumento de choques entre as gotas devido ao campo turbulento mais intenso, mas também por uma estabilização não tão eficiente quanto na situação com o dobro da quantidade de agente estabilizante (1,25 g/L). Desta forma, se a quantidade de agente estabilizante não foi suficiente para proteger as gotas de forma eficiente durante o pronunciamento do efeito gel, pode ter ocorrido uma coalescência excessiva das mesmas devido à maior intensidade dos choques na região da *zona reacional*, resultando em partículas com um diâmetro médio maior.

Com relação à redução da dispersão dos tamanhos devido à presença do funil, suspeita-se que o principal fator que levou a este comportamento foi a menor dispersão axial da fase orgânica e a uma *zona reacional* com um campo de velocidades mais homogêneo do que aquele verificado

na situação sem a presença do funil. O padrão de escoamento produzido pelo impelidor inferior, ou seja, o fluxo ascendente pelas paredes na região acima deste, deve ter contribuído para evitar que as gotas presentes na *zona reacional* fossem transportadas por advecção pelo fluxo descendente na região da parede causado pelo impelidor superior, para a região abaixo do funil através dos orifícios localizados na periferia do mesmo (Figura 3.6.b).

Analisando ainda as Figuras 5.39 e 5.40, nota-se que as *DTP*'s obtidas nas situações com a presença do funil apresentaram uma forma aparentemente monomodal e com a presença de uma “cauda”. Porém, especificamente no caso para a $[PVP]=0,625$ g/L, observa-se que esta “cauda” é bem mais pronunciada do que na situação da $[PVP]=1,25$ g/L, com uma quantidade relativamente grande de partículas com diâmetro médio acima de 0,850 μm . Na situação da $[PVP]=1,25$ g/L, a *DTP* se mostrou aparentemente muito pouco dispersa. Porém, a dispersão calculada a partir do histograma desta reação (Figura 5.40), mostra que a presença deste “cauda”, mesmo que pouco pronunciada, causa grande influência neste parâmetro estatístico, elevando significativamente seu valor.

Em um novo conjunto de reações para continuar explorando a utilização do funil, buscou-se novamente aumentar o diâmetro médio das partículas de poliestireno produzidas. Para isso, repetiram-se as mesmas condições operacionais da reação que levaram à obtenção do histograma multimodal apresentado na Figura 5.31, ou seja, uma frequência de agitação de 300 RPM e uma concentração de *PVP* de 0,0757 g/L. Porém, para superar as possíveis instabilidades verificadas na *DTP* obtida na reação apresentada Figura 5.31, o funil de separação foi instalado entre o segundo e terceiro módulo do reator, de forma que os dois impelidores ficassem posicionados acima do funil e a *zona reacional* sofresse um aumento de volume equivalente a um módulo do reator, conforme o esquema apresentado na Figura 5.42.a.

Sabendo que a fase orgânica sofreria dispersão axial, acreditou-se que a presença do funil entre o segundo e terceiro módulo do reator seria capaz de minimizar esta dispersão para a região da *zona de circulação/sedimentação* e submeter a fase dispersa a uma *zona reacional* com um campo de escoamento turbulento mais intenso e homogêneo que os desenvolvidos nas situações apresentadas na Figura 5.31. Com isso, imaginou-se que o aumento na frequência de choques entre as gotas em um meio turbulento mais homogêneo pudesse resultar na produção de partículas de poliestireno com boas características morfológicas (menor dispersão) e um tamanho

médio mínimo de 0,710 mm. Para que o funil pudesse ser instalado entre o segundo e terceiro módulo do reator, a haste média foi substituída pela haste longa para permitir a instalação de uma guia anti-vibração da haste entre o terceiro e o quarto módulo do reator (Figura 5.42.b).

Através dos resultados contidos na Figura 5.43, nota-se que esta nova configuração do reator (Figura 5.42), considerando uma frequência de agitação de 300 RPM e $[PVP]=0,0757$ g/L, foi capaz de aumentar o diâmetro médio das partículas, como desejado. Porém, a dispersão dos tamanhos aumentou significativamente. Na Tabela 5.9 é possível visualizar a quantificação dos efeitos desta nova configuração nas propriedades médias das partículas de poliestireno produzidas.

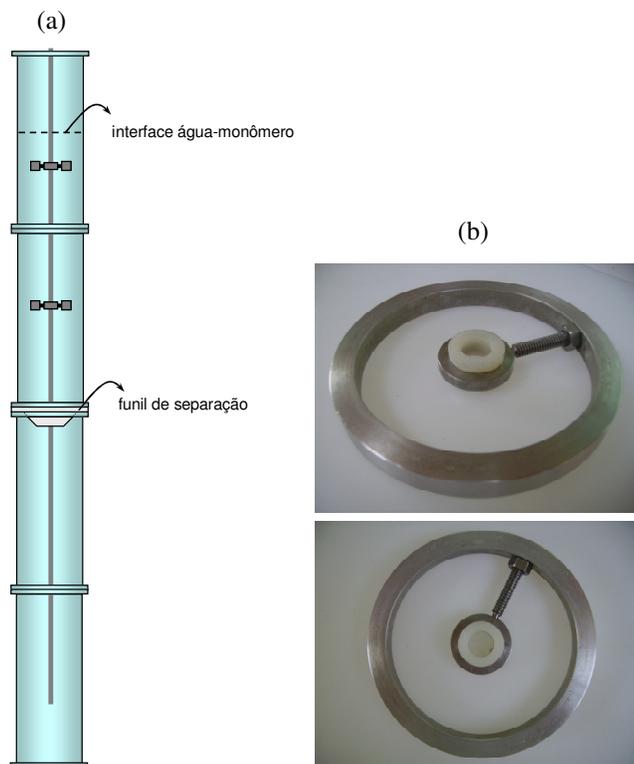


Figura 5.42 – Esquema simplificado do reator: a) instalação do funil de separação entre o segundo e terceiro módulo do reator; b) guia anti-vibração da haste longa.

A primeira suspeita levantada para a geração de partículas com tamanhos tão heterogêneos está relacionada não só à falta de uma agitação suficiente na *zona de circulação/sedimentação*, mas também à presença de um grande número de gotas residindo nesta região, ao contrário do que se desejava. Esta conclusão se deve aos resultados de simulação obtidos na situação com a haste média e dois impelidores sem a presença do funil, apresentados nas Figuras 5.22 a 5.26. Conforme foi visualizado nestas figuras, o emprego do segundo impelidor na haste média causou um considerável aumento do fluxo descendente pelas paredes do reator. Desta forma, mesmo com a presença do funil, as elevadas velocidades descendentes desenvolvidas no sistema devem ter contribuído para um transporte advectivo das gotas para a *zona de circulação/sedimentação* através dos orifícios existentes na periferia do funil (Figura 3.6.b). Como não havia agitação na região abaixo do funil, acredita-se que os padrões de escoamento estabelecidos nesta região do reator devem ter sido semelhantes àqueles observado na situação com a haste curta (Figuras 5.17.a, 5.18 e 5.21), ou seja, baixas velocidades e um campo de energias turbulentas relativamente homogêneas. Por este motivo, o fluxo ascendente não deve ter sido suficientemente elevado para transportar as gotas de volta à *zona reacional*.

Ao analisar a forma da *DTP* obtida na situação em questão (haste média com dois impelidores e presença do funil entre o segundo e terceiro módulo do reator), ou seja, aparentemente multimodal e com a presença de uma pronunciada “cauda”, pode-se levantar a hipótese de que a quantidade de agente estabilizante empregada no sistema não foi suficiente para prevenir uma coalescência excessiva das gotas, principalmente durante o pronunciamento do efeito gel. Aliás, esta análise pode ser considerada válida para todas as *DTP's* apresentadas na Figura 5.43, já que todas elas apresentaram o mesmo tipo de comportamento.

Portanto, acredita-se que a utilização de uma concentração do agente estabilizante considerada baixa e a grande quantidade de gotas residindo na *zona de circulação/sedimentação*, devem ter sido os principais fatores que resultaram no considerável aumento da dispersão dos tamanhos das partículas e na produção de uma maior fração de partículas com diâmetros superiores acima de 0,590 mm (aumento da “cauda” da *DTP*), o que aumentou o diâmetro médio das mesmas.

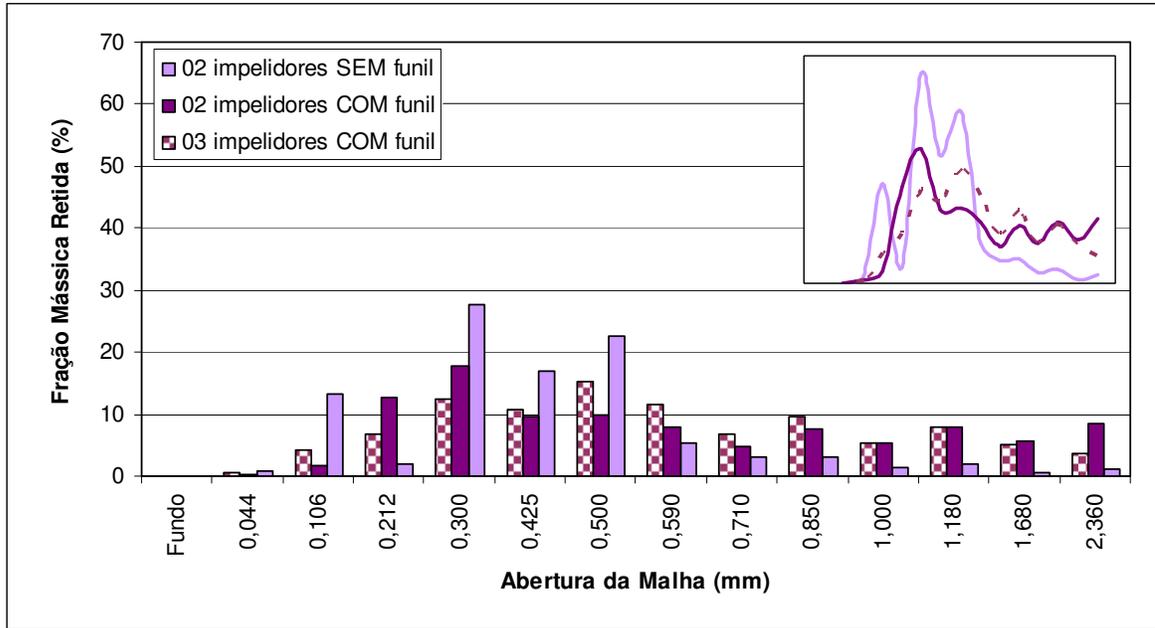


Figura 5.43 – *DTP*'s obtidas com a presença do funil entre o segundo e terceiro módulo do reator, variando-se o número de impelidores e considerando uma $[PVP]=0,0757$ g/L e $N=300$ RPM.

Tabela 5.9 – Propriedades estatísticas calculadas a partir das *DTP*'s apresentadas na Figura 5.43.

<i>Configuração do Sistema</i>	<i>Diâmetro Médio de Sauter (mm)</i>	<i>Dispersão</i>
SEM funil – 02 impelidores	0,36210	0,96764
COM funil – 02 impelidores	0,50758	1,44960
COM funil – 03 impelidores	0,50946	1,19196

Com base nas hipóteses tecidas para explicar os resultados obtidos na situação anterior (haste média com dois impelidores e presença do funil entre o segundo e terceiro módulo do reator), optou-se por instalar um terceiro impelidor no sistema, com a inclinação de suas quatro (04) pás em 45° (Figura 3.4.a), localizado na *zona de circulação/sedimentação*, logo abaixo do funil (Figura 5.44). O espaçamento entre cada um dos três impelidores permaneceu em 24,0 cm. Acreditava-se que o ângulo de 45° das pás do impelidor inferior devesse favorecer o desenvolvimento de um fluxo ascendente, na região abaixo do funil, maior do que no caso anterior. Portanto, o objetivo da instalação deste terceiro impelidor foi evitar uma *zona de circulação/sedimentação* de baixa intensidade turbulenta e, ao mesmo tempo, favorecer a retenção na fase orgânica na *zona reacional* e o retorno de gotas que por ventura passassem através do funil em direção à região inferior ao menos antes que a densidade da fase orgânica fosse maior que a da fase aquosa.

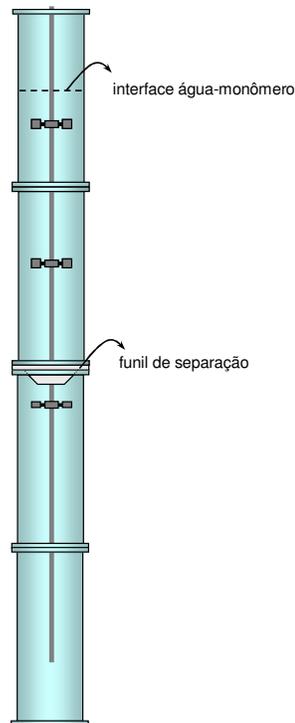


Figura 5.44 – Esquema simplificado do reator: instalação do terceiro impelidor (pás a 45°) abaixo do funil de separação entre o segundo e terceiro módulo do reator.

Como pode ser observado na Figura 5.43 e na Tabela 5.9, o uso do terceiro impelidor praticamente não alterou o diâmetro médio, porém permitiu a produção de partículas com uma heterogeneidade de tamanho um pouco menor que a obtida no caso anterior. Apesar do aumento no número de impelidores ter certamente levado ao desenvolvimento de um escoamento com maior energia turbulenta, o que deveria favorecer a estabilidade da reação e levar à produção de partículas com menor heterogeneidade de tamanhos, a quantidade de agente estabilizante empregada ainda não deve ter sido suficiente para manter uma estabilidade adequada para a condução da reação. Neste caso, se obteve partículas com grande dispersão de tamanhos e uma *DTP* aparente multimodal, não muito diferente daquela obtida na situação anterior, ou seja, com apenas dois impelidores, conforme a Figura 5.42.a. Portanto, pelo fato de suspeitar-se de uma quantidade insuficiente de agente estabilizante, pensou-se em um primeiro momento que os resultados apresentados na Figura 5.43 poderiam representar um caso isolado de operação do reator, e não uma tendência de comportamento propriamente dita.

Desta forma, mantendo o funil entre o segundo e terceiro módulo do reator, a haste longa com os três impelidores, assim como o esquema apresentado na Figura 5.44, e uma frequência de

agitação de 300 RPM, a quantidade de agente estabilizante foi aumentada para melhorar a estabilidade do sistema e, conseqüentemente, tentar produzir partículas com menor heterogeneidade de tamanhos. Na Figura 5.45 são apresentados os histogramas obtidos quando concentrações de *PVP* de 0,0757, 0,1513 e 0,625 g/L foram utilizadas nas reações de polimerização do estireno em suspensão. Os valores do diâmetro médio de *Sauter* e da dispersão dos tamanhos das partículas de poliestireno produzidas, calculados com base nos histogramas contidos na Figura 5.45, estão apresentados na Tabela 5.10.

Conforme se observa na Figura 5.45, o aumento da concentração do agente estabilizante desde 0,0757 até 0,625 g/L praticamente não alterou o tamanho médio das partículas e, ao contrário do que se esperava, houve um sutil aumento do mesmo. Apesar deste comportamento não usual nos processos de polimerização em suspensão ter sido verificado nos resultados obtidos, o objetivo principal do teste foi alcançado, uma vez que foi possível reduzir a dispersão dos tamanhos das partículas com o aumento da concentração do *PVP*. Isto indica que o aumento da [*PVP*] conferiu ao sistema uma melhor estabilidade durante toda a reação. Nota-se, mais uma vez, que a variação da concentração do agente estabilizante não parece ser uma boa estratégia para manipular o tamanho das partículas. Por outro lado, ficou evidente com este teste que a variação da quantidade de agente estabilizante pode afetar de forma significativa a estabilidade do sistema, como era esperado, levando a produção de partículas com menor dispersão de tamanhos. Os comportamentos apresentados pelas *DTP's* contidos na Figura 5.45 indicam que as aparentes multimodalidades tendem a diminuir com o aumento da [*PVP*], assim como a “cauda” na região das partículas de maiores tamanhos verificada nas condições com [*PVP*] de 0,0757 e 0,1513 g/L.

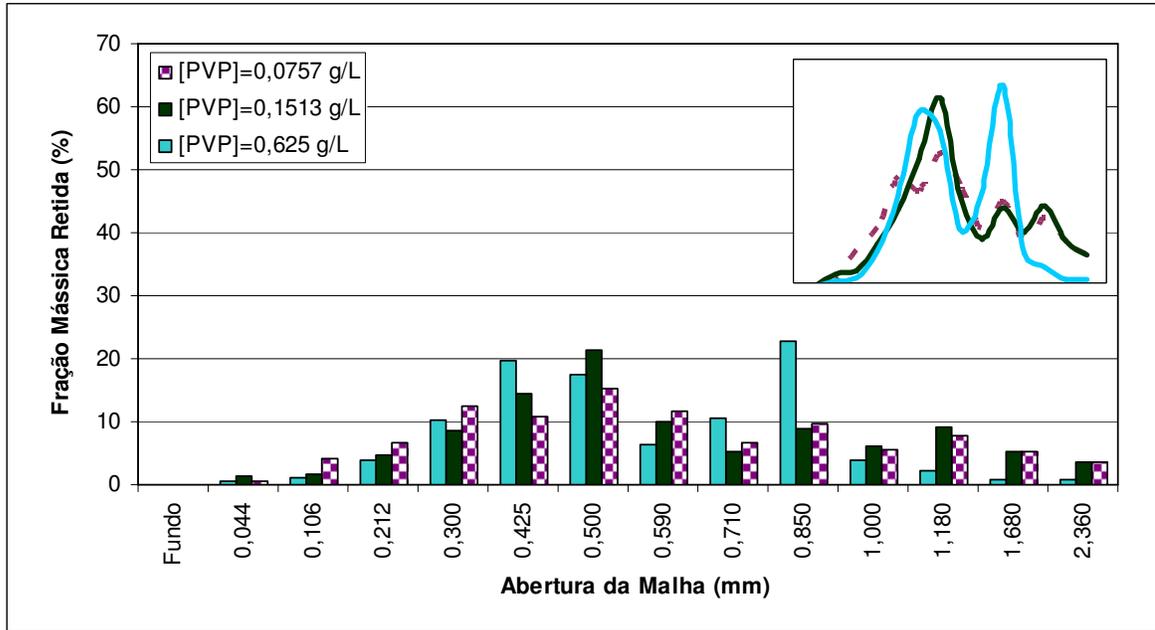


Figura 5.45 – Efeito da concentração de *PVP* na *DTP* obtida utilizando o funil entre o segundo e terceiro módulo do reator, haste longa com 03 impelidores (conforme esquema na Figura 5.44) e mantendo $N=300$ RPM.

Tabela 5.10 – Propriedades estatísticas calculadas a partir das *DTP*'s apresentadas na Figura 5.45.

Concentração de <i>PVP</i> (g/L _{água})	Diâmetro Médio de Sauter (mm)	Dispersão
0,0757	0,50946	1,19196
0,1513	0,52786	1,13334
0,625	0,53991	0,64988

Apesar do comportamento tendencioso verificado nos resultados apresentados na Figura 5.45, um estudo mais detalhado da influência da $[PVP]$ ainda é necessário, em trabalhos futuros, para avaliar com segurança o efeito da utilização de grandes quantidades de *PVP* sobre a estabilidade do sistema (forma da *DTP*), de forma semelhante à situação apresentada na Figura 5.40, onde uma $[PVP]=1,25$ g/L foi empregada e o comportamento da *DTP* apresentou significativa melhora.

Mais uma vez, apesar de resultados de simulação não estarem disponíveis para o reator tubular vertical agitado com a configuração apresentada na Figura 5.44, os resultados obtidos nas Figuras 5.22 a 5.26, juntamente com alguns trabalhos disponíveis na literatura sobre o estudo da fluidodinâmica em tanques agitados com impelidores do tipo turbina axial, ou seja, com as pás inclinadas em 45° (Figura 5.46.a, conforme *Aubin et al.*, 2004, *Rudniak et al.*, 2004), é possível

esboçar um provável comportamento fluidodinâmico desenvolvido no reator (Figura 5.46.b) e, com base nas hipóteses tecidas, propor teorias que auxiliem na justificativa dos resultados apresentados na Figura 5.45.

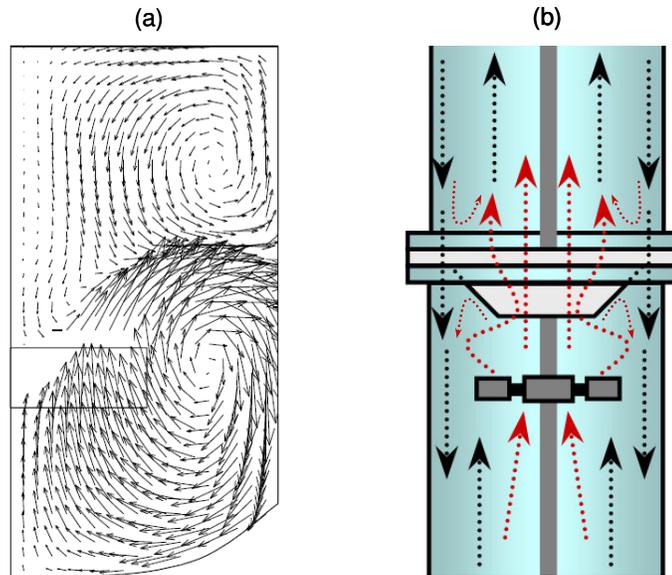


Figura 5.46 – Padrões de escoamento com um impelidor tipo turbina axial: a) obtido em um tanque agitado com baixa relação H/D (Aubin *et al.*, 2004); b) proposto para a região do funil com um impelidor com as pás inclinadas em 45° instalado abaixo do funil no reator tubular vertical agitado.

Aubin *et al.* (2004) simularam o escoamento turbulento em um tanque agitado ($H/D=2,0$) contendo quatro chicanas, empregando um impelidor do tipo turbina com seis pás inclinadas em 45°. Os autores estudaram a fluidodinâmica em duas situações distintas. Na primeira delas o sentido de rotação do sistema de agitação foi o horário (bombeamento do fluido para baixo), enquanto que na outra situação o sentido foi o anti-horário (bombeamento do fluido para cima). A partir de ambas as situações estudadas, a mesma conclusão pôde ser tirada, ou seja, o impelidor com as pás inclinadas em 45° gera um escoamento predominantemente axial na região do impelidor.

No estudo realizado por Rudniak *et al.* (2004), os autores utilizaram um impelidor com apenas quatro pás inclinadas em 45° para estudar o comportamento fluidodinâmico em um tanque agitado com $H/D=1,6$, também com a presença de quatro chicanas. Apesar destes autores apenas terem estudado o bombeamento do fluido para a região inferior do tanque, o comportamento do escoamento na região do impelidor também apresentou uma predominância axial, porém aparentemente maior do que a apresentada no estudo de Aubin *et al.* (2004).

Desta forma, partindo das hipóteses assumidas anteriormente para o comportamento fluidodinâmico do reator conforme a configuração apresentada na Figura 5.42 (apenas dois impelidores instalados acima do funil), e de acordo com os resultados apresentados por *Aubin et al.* (2004) e *Rudniak et al.* (2004), apesar das diferenças na geometria dos sistemas utilizados por estes autores e a empregada na presente tese de doutorado, é possível postular as seguintes hipóteses que levaram à geração do padrão de escoamento idealizado na Figura 5.46.b e, conseqüentemente, resultaram na obtenção de partículas com as características morfológicas apresentadas na Figura 5.45.

Acredita-se que o emprego do terceiro impelidor (tipo turbina axial, com as pás inclinadas em 45°), instalado abaixo do funil, deve ter provocado uma aceleração do fluxo ascendente (escoamento axial) observado na região central do reator (Figuras 5.21 e 5.25), conforme desejado. Ao contrário do que se visualiza no padrão do escoamento obtido por *Aubin et al.* (2004) e apresentado na Figura 5.46.a, ao invés de todo o fluxo ascendente se direcionar para as paredes a partir de certa altura acima do impelidor, suspeita-se que no reator tubular vertical agitado, parte deste fluxo deve ter sido desviado para região central do reator devido à abertura existente no centro do funil. A outra parcela do fluxo deve ter se direcionado para a região externa ao cone do funil (pequenos vórtices abaixo do funil esquematizados na Figura 5.46.b). Acredita-se ainda que parte do fluxo descendente na região acima do funil pode ter escoado através dos orifícios localizados na periferia do mesmo.

Além disso, supõe-se que o aumento do fluxo axial ascendente pela região central devido ao emprego do terceiro impelidor deve ter contribuído para uma aceleração do fluxo descendente desenvolvido na região periférica do reator, conforme o padrão sugerido pelos resultados de simulação apresentados na Figura 5.26, para compensar o maior volume de fluido introduzido na zona reacional. Desta forma, deve ter havido uma espécie de drenagem forçada do fluido existente na *zona reacional* através dos orifícios presentes na periferia do funil, o que acarretou em um aumento do transporte advectivo da fase orgânica para a *zona de circulação/sedimentação*. A provável conseqüência deste comportamento fluidodinâmico suposto para a operação do reator tubular vertical agitado, conforme a configuração apresentada na Figura 5.44, foi a presença de uma quantidade maior de gotas nas regiões inferiores do reator (baixa de

turbulência), o que deve ter contribuído para uma aumento da taxa de coalescência destas gotas nesta região do equipamento.

Portanto, se o aumento do fluxo axial ascendente pela região central devido ao emprego do terceiro impelidor tivesse realmente contribuído para a retenção da fase orgânica na *zona reacional*, as gotas estariam sujeitas a um campo turbulento muito mais intenso que aquele provavelmente desenvolvido na situação apresentada na Figura 5.39 ($[PVP]=0,625$ g/L), onde o funil estava instalado entre o primeiro e o segundo módulo do reator (situação na qual a *zona reacional* possuía apenas um único impelidor). Apesar das distintas configurações do reator nestes dois casos (Figuras 5.38 e 5.44), a comparação pode ser considerada pertinente se levarmos em consideração os resultados de simulação obtidos nas situações da haste curta com um impelidor e da haste média com dois impelidores. Como foi observado e comentado anteriormente nestes casos simulados, a presença do segundo impelidor aumentou consideravelmente as velocidades desenvolvidas no interior do equipamento e, portanto, podemos extrapolar estes resultados para o caso em que a zona reacional, apesar de ter seu tamanho aumentado em um módulo, passou a ter dois impelidores ao invés de apenas um (Figura 5.44). Desta forma esperar-se-ia a obtenção de partículas com tamanho médio menor do que aquelas obtidas com a configuração apresentada na Figura 5.38. Na Figura 5.47 pode-se perceber como a *DTP* obtida na situação com três impelidores (*zona reacional* com dois impelidores) apresentou uma forma mais estreita, apesar de aparentemente bimodal, e se deslocou no sentido das partículas de maiores tamanhos, quando comparada com aquela obtida na situação com apenas dois impelidores (*zona reacional* com um impelidor). Estes resultados dão suporte à teoria proposta sobre a drenagem forçada do fluido, contendo as gotas dispersas, da *zona reacional* para a *zona de circulação/sedimentação* através dos orifícios presentes na periferia do funil.

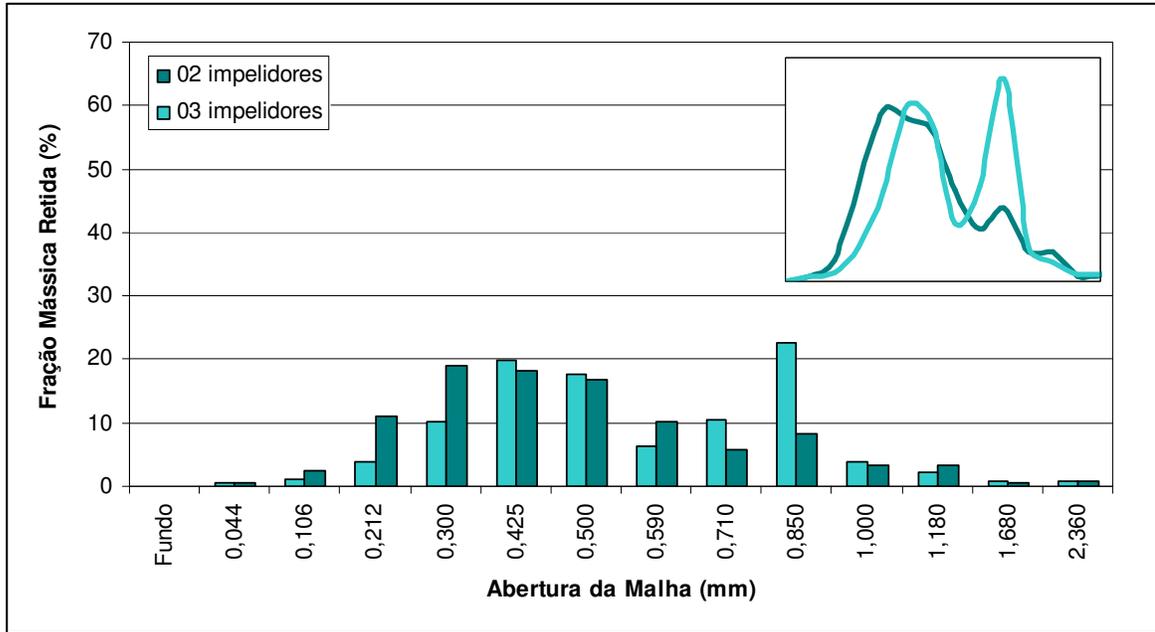


Figura 5.47 – Comparação das *DTP's* obtidas no reator tubular vertical agitado conforme as configurações apresentadas nas Figuras 5.38 (funil entre o 1° e 2° módulo) e 5.44 (funil entre o 2° e 3° módulo).

Sabe-se que todas estas explicações tecidas até o momento com relação aos resultados obtidos com as configurações apresentadas nas Figuras 5.38, 5.42 e 5.44 são hipóteses elaboradas com base nos padrões de escoamentos obtidos nos resultados de simulação apresentados para a haste curta e média, e reportados em estudos científicos que empregaram impelidores semelhantes aos utilizados na presente tese. Por esta razão, é necessário que em futuros trabalhos, estudos de simulação com estas configurações sejam realizados para que as hipóteses elaboradas possam ser validadas ou reformuladas. Além disso, o emprego de uma quantidade de agente estabilizante maior em futuros testes experimentais, como por exemplo, 1,25g/L, poderia trazer maior segurança sobre os comportamentos observados nas situações nas quais a concentração de *PVP* utilizada foi de 0,625 g/L devido a questões de estabilidade da suspensão.

Em um outro teste experimental, utilizando a concentração de agente estabilizante que proporcionou a condição reacional mais estável nos casos apresentados na Figura 5.45, ou seja, 0,625 g/L, mantendo os três impelidores, conforme a configuração apresentada na Figura 5.44, e uma frequência de agitação em 300 RPM, avaliou-se a influência da presença do funil instalado entre o 2° e 3° módulo do reator nas propriedades das partículas produzidas. Na Figura 5.48 é possível comparar os histogramas obtidos COM e SEM a presença do funil entre o 2° e 3°

módulo do reator. Na Tabela 5.11 são apresentados os dados estatísticos calculados a partir dos histogramas apresentados na Figura 5.48.

Observando a Figura 5.48, nota-se que a retirada do funil levou a um deslocamento da *DTP* no sentido das partículas de menor tamanho e, à primeira vista, parece ter contribuído para a redução da heterogeneidade de tamanhos das partículas produzidas. Apesar da obtenção de uma significativa quantidade de partículas com diâmetro médio entre 0,212 e 0,300 mm na condição sem funil, o que inclusive atribui à *DTP* uma forma aparentemente monomodal, ao analisarmos os dados contidos na Tabela 5.11, verifica-se que o valor da dispersão dos tamanhos das partículas aumentou consideravelmente, praticamente dobrando. A causa para este significativo aumento da dispersão se deve à presença de uma determinada quantidade de partículas com diâmetro médio acima de 0,850 mm. Suspeita-se que a razão para o surgimento desta família de partículas com tamanhos superiores a 0,850 mm seja o aumento do grau de dispersão axial da fase orgânica devido à retirada do funil e pela presença do terceiro impelidor (pás inclinadas em 45°).

Conforme foi relatado anteriormente sobre os padrões de escoamento estabelecidos por um impelidor com as pás inclinadas em 45° (tipo turbina axial), o fluxo preferencial imposto pelo mesmo é o axial e, portanto sua utilização no sistema deve ter causado uma aceleração no fluxo ascendente pela região central do reator e, conseqüentemente, levado ao desenvolvimento de velocidades descendentes maiores ainda que aquelas verificadas na simulação do caso da haste média com apenas dois impelidores (Figuras 5.22 a 5.26). Desta forma, um escoamento turbulento bem mais intenso e certamente menos heterogêneo do que o estabelecido na situação com a presença do funil deve ter se desenvolvido no interior do reator tubular vertical agitado. Portanto, as maiores velocidades desenvolvidas ao longo de todo o reator na situação sem o funil certamente foram responsáveis pelo deslocamento da *DTP* no sentido das partículas de menores tamanhos e, conseqüentemente na obtenção de partículas com um diâmetro médio menor.

Além disso, a hipótese de que deve ter havido um aumento das velocidades descendentes com a retirada do funil suporta a idéia de um aumento da dispersão axial da fase orgânica, submetendo uma grande quantidade de gotas a regiões com intensidades turbulentas provavelmente suficientes para favorecer mais a coalescência do que o quebramento das gotas, principalmente durante a manifestação do efeito gel. Provavelmente, por esta razão o valor da

dispersão dos tamanhos das partículas praticamente dobrou com relação à situação com a presença do funil (surgimento da família de partículas com tamanhos superiores a 0,850 mm).

Assim como para a situação da Figura 5.39, e conforme as explicações sobre os prováveis padrões de escoamento desenvolvidos no reator operando com uma configuração conforme a apresentada esquematicamente na Figura 5.44, a presença do funil deve ter aumentado não só a segregação da fase orgânica na *zona reacional*, mas também a intensidade e a homogeneidade do escoamento turbulento nesta região do reator. Isto deve ter levado a um aumento na frequência de colisões entre as gotas e, conseqüentemente, a um aumento da taxa de coalescência maior que o da taxa de quebramento, principalmente durante a manifestação do efeito gel, resultando em partículas com maior diâmetro médio. O provável desenvolvimento de um campo de escoamento turbulento mais homogêneo na região da *zona reacional* quando o funil foi utilizado ainda deve ter favorecido a produção de partículas com uma dispersão de tamanhos consideravelmente menor do que a obtida na situação sem o funil.

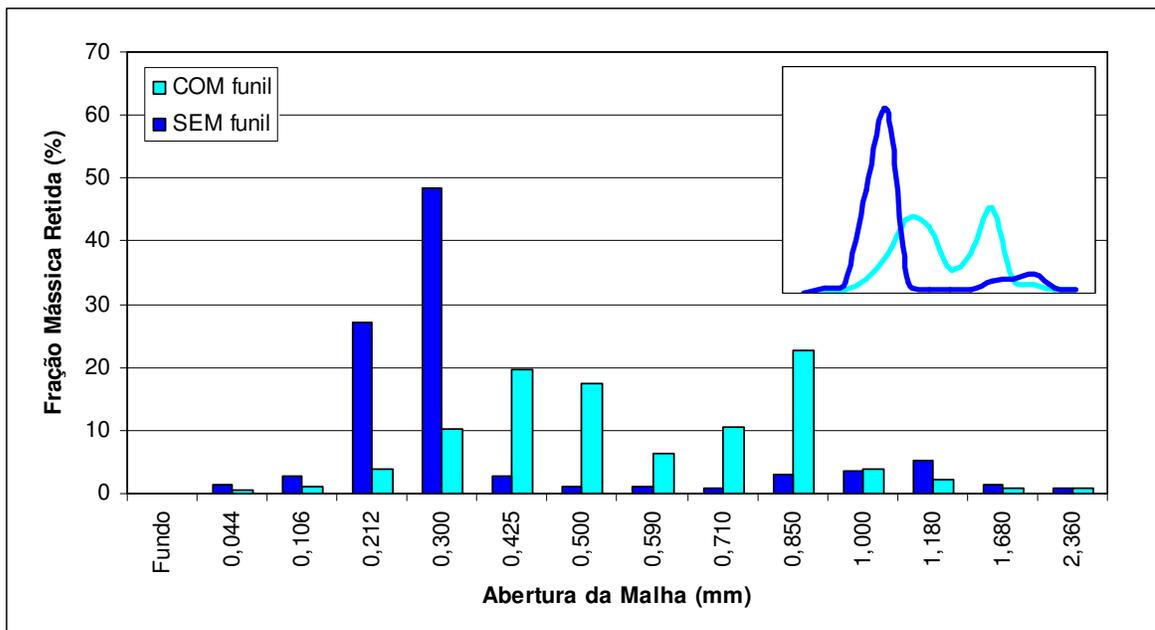


Figura 5.48 – Efeito da presença do funil entre o segundo e terceiro módulo do reator, utilizando 03 impelidores (02 com as pás a 90° e 01 com as pás a 45°), [PVP]=0,625 g/L e N=300 RPM.

Tabela 5.11 – Propriedades estatísticas calculadas a partir das DTP's apresentadas na Figura 5.48.

<i>Presença do Funil entre o 2° e 3° Módulo do Reator</i>	<i>Diâmetro Médio de Sauter (mm)</i>	<i>Dispersão</i>
SIM	0,53991	0,64988

NÃO	0,33555	1,25449
-----	---------	---------

Se comprarmos agora o efeito da presença da instalação do terceiro impelidor no sistema, porém SEM a utilização do funil de separação, verifica-se que o aumento do número de impelidores de dois (02) para três (03) tende a deslocar a *DTP* no sentido das partículas de menores tamanhos, gerando um histograma aparentemente mais estreito do que o obtido na situação com apenas dois impelidores (Figura 5.49). Porém, conforme mencionado anteriormente, nota-se a presença de uma família de partículas com diâmetro médio acima de 0,850 mm, o que levou a um valor numérico para o diâmetro médio e para a dispersão de tamanhos maiores do que os obtidos na situação com dois impelidores. Estes comportamentos suportam a hipótese de que o aumento do número de impelidores leva a um aumento do grau de dispersão axial da fase orgânica ao longo do sistema, forçando as gotas a se submeterem a campos de escoamentos com níveis de intensidades turbulentas bastante distintos, o que contribui para um aumento da taxa de coalescência nas regiões de menores velocidades e para a formação de partículas com distribuições de tamanhos relativamente largas.

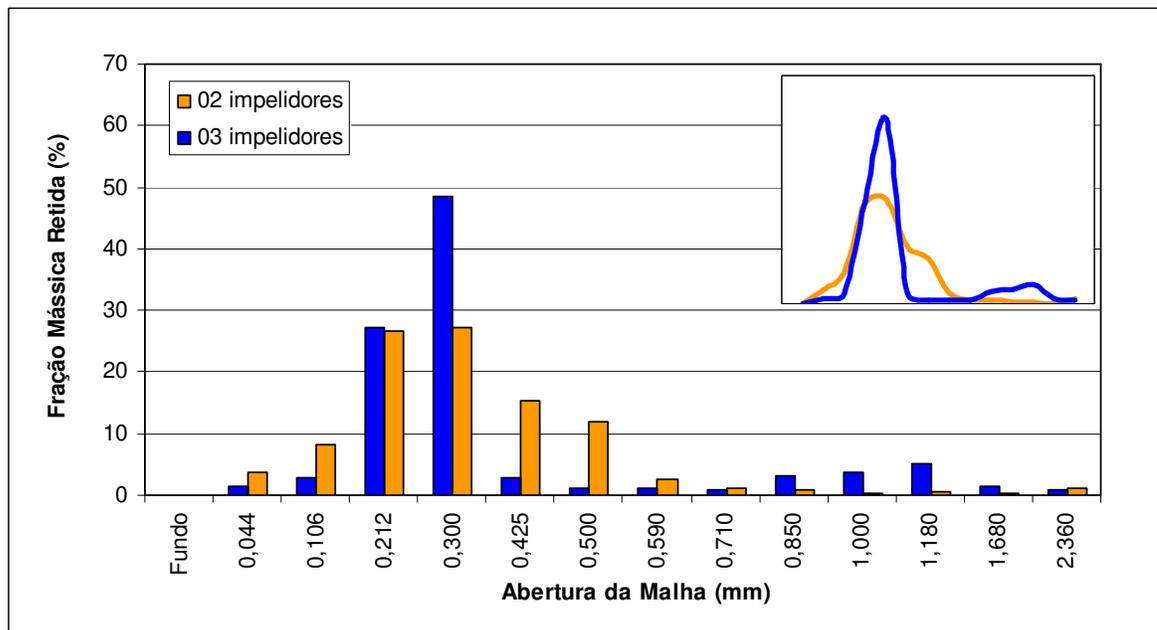


Figura 5.49 – Efeito do número de impelidores considerando $[PVP]=0,625$ g/L e $N=300$ RPM (SEM funil).

Tabela 5.12 – Propriedades estatísticas calculadas a partir das *DTP*'s apresentadas na Figura 5.49.

<i>Número de Impelidores</i>	<i>Diâmetro Médio de Sauter (mm)</i>	<i>Dispersão</i>
------------------------------	--------------------------------------	------------------

02 – haste média	0,2881	0,88196
03 – haste longa	0,33555	1,25449

Utilizando a configuração do sistema de agitação com três impelidores (os dois superiores com as pás a 90° e o inferior com as pás à 45°) e SEM funil, investigou-se também a influência da concentração de *PVP* nas propriedades das partículas (0,1513 e 0,625 g/L). As *DTP's* obtidas podem ser comparadas na Figura 5.50, enquanto que os valores das propriedades estatísticas calculadas a partir dos histogramas contidos nesta figura podem ser visualizados na Tabela 5.13. De acordo com os resultados apresentados na Figura 5.50, nota-se que as *DTP's* obtidas foram muito semelhantes em todos os aspectos, ou seja, forma aparentemente monomodal e presença de “cauda” em regiões de tamanhos de partículas muito próximas para os dois casos. Os resultados numéricos das propriedades estatísticas das *DTP's* indicam que a variação da concentração de *PVP* em quatro vezes causou apenas sutis variações em todas as propriedades das partículas analisadas. Além disso, os valores apresentados na Tabela 5.13 mostram que a redução em quatro vezes na concentração de *PVP* chegou inclusive a reduzir sensivelmente o diâmetro médio, contradizendo o comportamento previsto pela teoria das reações de polimerização em suspensão.

Este resultado surpreende a primeira vista, porém suspeita-se que a intensificação dos efeitos fluidodinâmicos causada pela configuração do reator com 03 impelidores deve ter mascarado os efeitos da variação da concentração do *PVP* sobre as propriedades das partículas. Nas Figuras 5.31 e 5.45, verificam-se comportamentos semelhantes, nos quais grandes variações na concentração de *PVP* apenas tiveram algum efeito significativo na dispersão dos tamanhos, porém não no diâmetro médio. No caso apresentado na Figura 5.50, a variação da concentração do *PVP* de 0,1513 para 0,625 teve pouco efeito inclusive sobre a dispersão dos tamanhos das partículas de poliestireno produzidas. Para verificar a autenticidade destes resultados, a reação com $[PVP]=0,1513$ g/L foi novamente conduzida e praticamente os mesmos resultados foram obtidos. Então, comparando os resultados apresentados nas Figuras 5.31, 5.45 e 5.50, percebe-se que quando campos turbulentos mais intensos se manifestarem no interior do reator tubular vertical agitado, menores tendem a ser os efeitos da variação da concentração do agente estabilizante nas propriedades morfológicas das partículas.

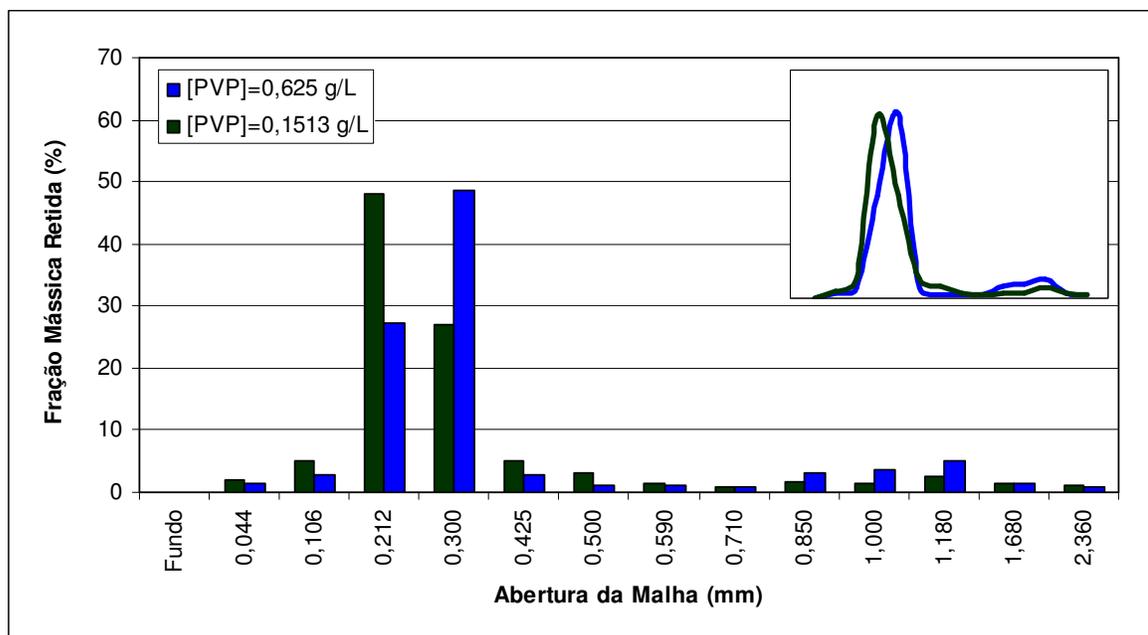


Figura 5.50 – Efeito da concentração de *PVP* na *DTP* obtida com a haste longa e 03 impelidores, SEM funil e considerando $N=300$ RPM.

Tabela 5.13 – Propriedades estatísticas calculadas a partir das *DTP*'s apresentadas na Figura 5.50.

Concentração de <i>PVP</i> (g/L)	Diâmetro Médio de Sauter (mm)	Dispersão
0,1513	0,29077	1,29553
0,625	0,33555	1,25449

Em um outro teste experimental, buscando produzir uma agitação mais homogênea em todo o reator tubular vertical, 04 impelidores com as pás inclinadas em 90° foram instalados na haste longa. Para que os impelidores estivessem bem distribuídos ao longo do comprimento do reator, o espaçamento entre eles foi alterado para 30,0 cm e a posição do impelidor superior foi alterada em 8,30 cm para cima. No decorrer da reação verificou-se o desenvolvimento de um forte gradiente axial de temperatura entre o módulo inferior e o superior do reator tubular vertical agitado ($\sim 3,0^\circ\text{C}$), o que poderia fornecer uma resina com propriedades moleculares muito dispersas (elevada polidispersidade).

Então, buscando superar este problema, as pás do impelidor inferior foram inclinadas em 45° para que o mesmo fosse responsável por sugar a água quente gerada na região inferior do reator e direcioná-la para as seções superiores deste equipamento. Mesmo com esta nova configuração, não foi possível reduzir os fortes gradientes axiais de temperatura. Desta forma,

percebeu-se com os testes realizados que a concepção do sistema de aquecimento na base do reator não permitiu que impelidores fossem instalados em regiões inferiores do reator, pois inibiam a subida da água quente gerada. Vale a pena ressaltar que estas conclusões são preliminares e que mais estudos sobre a fluidodinâmica do equipamento com distintas configurações do sistema de agitação se fazem necessários para que esta afirmação sobre a dificuldade de homogeneização da temperatura ao longo do reator, devido à instalação de impelidores próximos ao módulo de aquecimento, seja confirmada.

Na Figura 5.51 são mostrados os histogramas obtidos nas duas situações em que quatro impelidores foram utilizados sem a presença do funil, considerando $[PVP]=0,1513$ g/L e $N=300$ RPM. A Tabela 5.14 reúne os valores das propriedades estatísticas das partículas de poliestireno calculados a partir dos histogramas obtidos.

Como é possível notar a partir da Figura 5.51 e dos valores numéricos das propriedades estatísticas das partículas contidos na Tabela 5.14, a inclinação das pás do impelidor inferior de 90° para 45° auxiliou na produção de partículas de poliestireno com menor diâmetro médio (deslocamento da *DTP* no sentido das partículas de menores tamanhos) e dispersão de tamanhos. Porém, tendo em vista o problema da geração de um gradiente axial de temperatura relativamente alto, a configuração do sistema de agitação com 04 impelidores não foi utilizada na condução de nenhuma outra reação. Acredita-se que a grande dispersão dos tamanhos das partículas observada nas duas *DTP's* apresentadas na Figura 5.51 não se deva ao aumento na dispersão axial das gotas no reator causado pela presença de impelidores na região inferior deste equipamento, uma vez que a presença destes deveria homogeneizar os campos de velocidade e de intensidades turbulentas, mas sim devido à baixa concentração de agente estabilizante empregada. Porém, estudos de simulação da fluidodinâmica para estas duas configurações do reator, assim como a condução destas mesmas reações com maiores concentrações de agente estabilizante, são necessários para que explicações mais detalhadas e seguras possam ser realizadas para justificar o comportamento dos dados experimentais obtidos.

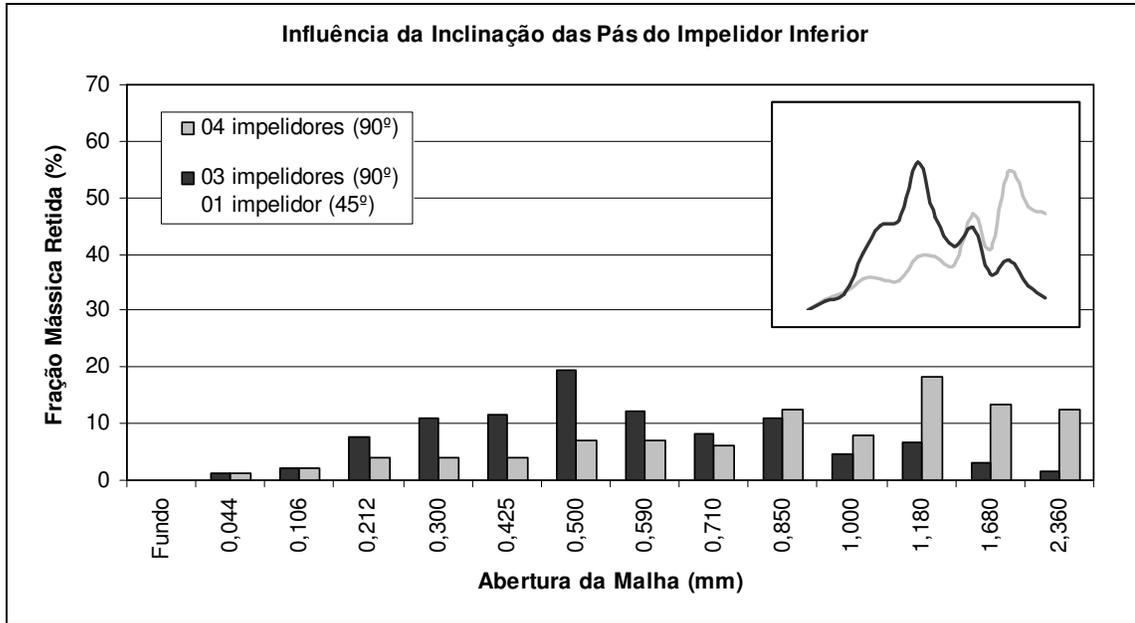


Figura 5.51 – Efeito da variação da inclinação das pás do impelidor inferior na DTP ($[PVP]=0,1513$ g/L, $N=300$ RPM e SEM funil).

Tabela 5.14 – Propriedades estatísticas calculadas a partir das DTP's apresentadas na Figura 5.51.

<i>Inclinação das Pás do Impelidor Inferior</i>	<i>Diâmetro Médio de Sauter (mm)</i>	<i>Dispersão</i>
45°	0,50029	0,98447
90°	0,69512	1,22879

Os últimos resultados a serem apresentados nesta seção foram obtidos em condições de operação semi-contínua, nas quais amostras de polímero foram retiradas pelo fundo do reator de modo a compreender o processo de sedimentação das partículas ao longo da reação. Com base neste conhecimento, torna-se possível desenvolver futuramente estratégias de operação que viabilizem a condução de reações de polimerização em suspensão na torre de polimerização proposta operando de forma contínua.

Para compreender um pouco da cinética de sedimentação das partículas de poliestireno, duas reações foram conduzidas. A primeira delas é uma repetição da reação com $[PVP]=0,1513$ g/L, já apresentada na Figura 5.50, porém amostras das partículas produzidas foram coletadas pelo fundo do reator à medida que as mesmas sedimentavam. Como é possível verificar na Figura 5.52, comparando o histograma desta reação (com amostragem) com o histograma apresentado na Figura 5.50 (sem amostragem), partículas com propriedades muito semelhantes foram obtidas

em ambos os casos (manifestação da moda e da “cauda” nas mesmas regiões de tamanhos das partículas), o que indica que o processo de amostragem não interferiu no comportamento global da reação. Os valores numéricos das propriedades estatísticas das partículas, calculados a partir destes histogramas e apresentados na Tabela 5.15, confirmam a semelhança entre os resultados e fornecem indícios de que o reator tubular vertical é capaz de permitir que reações de polimerização em suspensão sejam reproduzidas com relativo sucesso.

Uma segunda reação com amostragem foi realizada e deveria ser uma repetição da primeira reação com amostragem, mas por algum problema não identificado, o histograma obtido foi bastante diferente. Na Figura 5.53 pode-se comparar os histogramas obtidos com as duas reações conduzidas sem a presença do funil, considerando 03 impelidores (os dois superiores com as pás à 90° e o inferior com as pás à 45°), espaçados em 24 cm um do outro, $N=300$ RPM e $[PVP]=0,1513$ g/L.

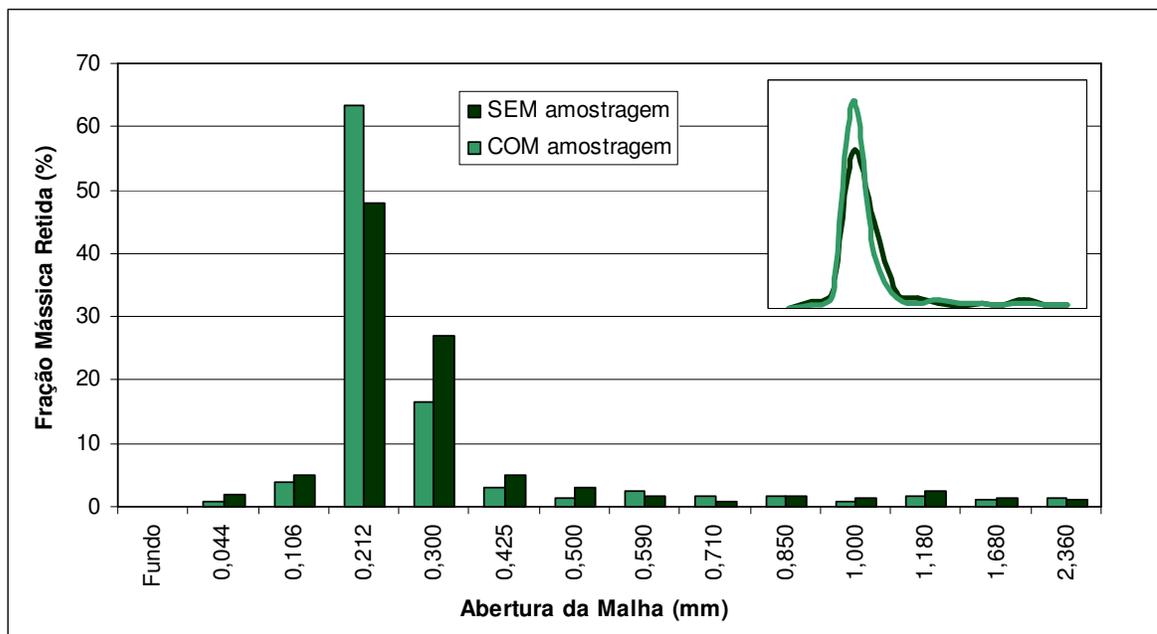


Figura 5.52 – Efeito do processo de amostragem pelo fundo do reator na *DTP* obtida sem o funil, considerando 03 impelidores, $N=300$ RPM e $[PVP]=0,1513$ g/L.

Tabela 5.15 – Propriedades estatísticas calculadas a partir das *DTP*'s apresentadas na Figura 5.52.

<i>Amostragem de Partículas</i>	<i>Diâmetro Médio de Sauter (mm)</i>	<i>Dispersão</i>
SIM	0,28600	1,30159
NÃO	0,29077	1,29553

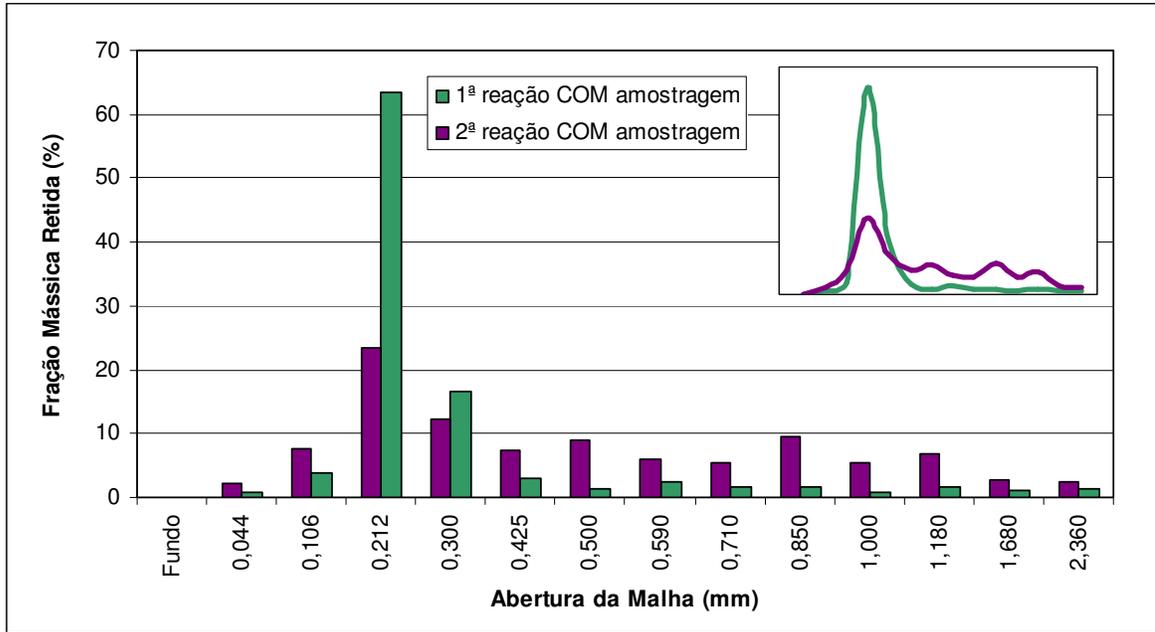


Figura 5.53 – Comparação das *DTP's* obtidas na tentativa de repetição da primeira reação com amostragem pelo fundo do reator, sem funil e com 03 impelidores, considerando $N=300$ RPM e $[PVP]=0,1513$ g/L.

Tabela 5.16 – Propriedades estatísticas calculadas a partir das *DTP's* apresentadas na Figura 5.53.

<i>Reação com Amostragem de Partículas</i>	<i>Diâmetro Médio de Sauter (mm)</i>	<i>Dispersão</i>
1ª reação – R1	0,28600	1,30159
2ª reação – R2 (tentativa de reprodução)	0,36647	1,56351

Apesar de não ter sido possível reproduzir a reação com amostragem da forma desejada, os resultados de sedimentação das partículas mostraram-se extremamente interessantes, pois foi possível comparar a cinética de sedimentação de partículas com características morfológicas distintas, como mostra a Figura 5.53.

Na Figura 5.54 é apresentada a variação da quantidade de material coletado pelo fundo do reator ao longo da reação, ou seja, a evolução da taxa de sedimentação das partículas. As amostras foram coletadas em intervalos de aproximadamente 20 minutos em uma proveta de 100 mL. A cada amostragem, tentou-se retirar a mesma alíquota (fase contínua + fase dispersa), tomando como base a marcação de 100 mL da proveta. Após coletada a amostra, mantinha-se a mesma em repouso até 10 minutos para que o sistema atingisse um equilíbrio, permitindo assim uma leitura mais precisa da quantidade de polímero coletada em cada amostragem.

Se a reação estivesse em níveis cuja densidade da fase orgânica ainda fosse menor que a da fase aquosa, uma película de polímero se formava no sobrenadante. Esta película era medida com o auxílio de uma régua e comparada com a altura total amostrada na proveta (fase aquosa + fase orgânica). Caso a densidade da fase orgânica fosse maior que a da fase aquosa, partículas sedimentavam no fundo da proveta. A altura da coluna de partículas sedimentadas no fundo da proveta era medida com uma régua e comparada com a altura total amostrada na proveta. O cálculo da fração de fase orgânica amostrada foi realizado dividindo-se a altura da fase orgânica coletada pela altura total amostrada na proveta.

Analisando a Figura 5.54, mais especificamente as curvas para R1 e R2, percebe-se que independentemente das características das partículas produzidas e, desde que as configurações do sistema de agitação (número de impelidores, espaçamento entre eles, inclinação das pás e frequência de agitação) sejam as mesmas, o tempo para início do processo de sedimentação é o mesmo. Como se observa na Figura 5.54, antes da densidade da fase orgânica superar a da fase aquosa, o comportamento do gráfico é praticamente o mesmo para ambas as reações. Porém, após a densidade da fase orgânica superar a da fase aquosa, em aproximadamente 175 minutos após o início da reação, o que equivale a um nível de conversão de aproximadamente 80%, as partículas começam a sedimentar no reator e de forma bastante distinta. Apesar de poucos experimentos com amostragem terem sido realizados, os resultados obtidos são suficientes para mostrar que o momento para início do processo de sedimentação das partículas está intimamente vinculado à cinética da reação, como era esperado, já que a variação da densidade das gotas depende diretamente da taxa da reação (consumo de monômero e produção de polímero no interior das gotas).

Comparando ainda as cinéticas de sedimentação entre as reações R1 e R2, percebe-se que o comportamento de ambas é distinto após o início do processo de sedimentação. De acordo com as *DTP's* apresentadas na Figura 5.53, nota-se que na R2 houve uma maior produção de partículas com diâmetros superiores a 0,425 mm, o que resultou na obtenção de partículas com um diâmetro médio maior que na R1, conforme os dados mostrados na Tabela 5.16. Como consequência destas distintas *DTP's*, percebe-se que na reação em que partículas maiores foram produzidas, a taxa de sedimentação foi maior. Estes resultados indicam que o comportamento do processo de sedimentação depende fortemente das características morfológicas das partículas

produzidas, onde aquelas de maior tamanho tendem a sedimentar mais rapidamente do que as de menor tamanho.

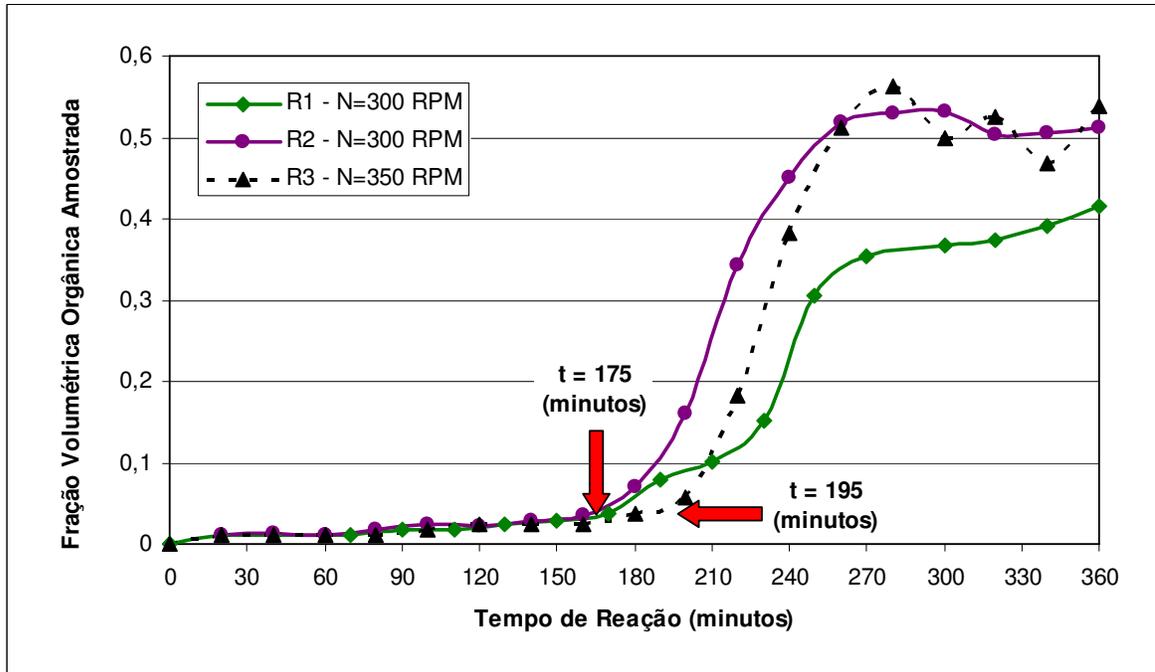


Figura 5.54 – Comparação das cinéticas de sedimentação das partículas de poliestireno obtidas no reator tubular vertical agitado operando sem funil, com 03 impelidores, $[PVP]=0,1513$ g/L e distintas configurações do sistema de agitação.

Na Figura 5.54, ainda é apresentada uma terceira cinética de sedimentação, correspondente à reação R3. Esta reação foi conduzida sem a presença do funil, com o espaçamento entre os três impelidores de 18,0 cm, uma frequência de agitação de 350 RPM e uma concentração de *PVP* de 0,1513 g/L. As partículas de poliestireno obtidas apresentaram um diâmetro médio de 0,83272 mm e uma dispersão de tamanhos de 0,93307. Este teste foi conduzido com o objetivo de avaliar como uma alteração no sistema de agitação poderia influenciar a cinética de sedimentação das partículas produzidas. Apesar de dois parâmetros terem sido variados simultaneamente, o que inviabiliza a avaliação da influência de cada parâmetro sobre a variável de interesse, os resultados são interessantes e podem ser aproveitados para mostrar que mesmo quando partículas com tamanhos consideravelmente superiores forem produzidas, dependendo das características fluidodinâmicas do escoamento, variações no tempo para início do processo de sedimentação devem ocorrer. No caso específico da R3, percebe-se um

atraso de aproximadamente 20,0 minutos com relação à R1 e R2 para início da sedimentação das partículas de poliestireno produzidas no reator tubular vertical agitado.

5.4 – Conclusões

O presente capítulo apresentou o estudo experimental conduzido no reator tipo tanque agitado operando em regime batelada e no reator tubular vertical agitado operando em regime batelada e semi-batelada. Os experimentos conduzidos com o reator tipo tanque agitado operando em regime batelada, foram realizados para agregar conhecimentos sobre o processo de polimerização em suspensão, permitindo a compreensão do relacionamento entre algumas importantes variáveis de processo (frequência de agitação, *holdup*, quantidade de iniciador e configuração do impelidor) e as propriedades morfológicas das partículas poliméricas (diâmetro médio e dispersão de tamanhos).

As reações conduzidas no reator tubular vertical agitado, também chamado de torre de polimerização, operando em regime batelada e semi-batelada geraram os resultados que forneceram as primeiras informações sobre o comportamento deste novo sistema reacional, permitindo compreender como algumas variáveis deste processo (*holdup*, concentração do agente estabilizante, frequência de agitação, além da configuração do reator e do sistema de agitação) podem influenciar as características morfológicas das partículas de poliestireno obtidas. Além disso, este primeiro estudo foi fundamental para investigar a operabilidade e limitações do equipamento, conferindo um conhecimento básico para avaliar as reais potencialidades de operação do mesmo. Apesar de ainda ser necessário realizar muitos estudos investigativos e mais detalhados que os apresentados nesta tese de doutorado, principalmente para viabilizar a produção contínua de polímeros em suspensão no reator proposto, os resultados obtidos até o momento são encorajadores, pois mostraram que é possível controlar de forma relativamente fácil a temperatura da reação e fornecer partículas com boas características morfológicas. Estudos preliminares de simulação da fluidodinâmica desenvolvida no reator foram conduzidos e os resultados obtidos permitiram auxiliar na explicação de alguns dos comportamentos das características morfológicas das partículas de poliestireno obtidas.

O capítulo seguinte apresentará as conclusões alcançadas ao longo do desenvolvimento deste trabalho. Além disso, listará algumas sugestões de continuidade do estudo com o reator tubular vertical agitado proposto que, por diversas razões, não puderam ser contempladas aqui.

CAPÍTULO 6

Conclusões e Sugestões para Trabalhos Futuros

6.1 – Conclusões do Estudo Desenvolvido na Presente Tese de Doutorado

Uma vasta pesquisa bibliográfica foi realizada no início do desenvolvimento da presente tese de doutorado buscando por estudos e patentes que tivessem como objetivo a produção contínua de polímeros em suspensão. O resultado desta busca foi um número extremamente pequeno de estudos científicos e uma quantidade não muito expressiva de patentes registradas por algumas empresas nos últimos 60 anos. Apesar de existirem alguns registros de desenvolvimentos de processos contínuos em patentes, as informações presentes nestes documentos são escassas no que se refere às condições operacionais e ao comportamento exibidos pelos sistemas reacionais propostos para produzirem continuamente polímeros em suspensão. Além disso, não existem relatos de aplicação prática destes processos propostos e patenteados.

Desta forma, para tentar preencher esta lacuna e colaborar com a evolução da engenharia das reações de polimerização, o estudo proposto nesta tese de doutorado almejou inicialmente o desenvolvimento de um processo contínuo de polimerização em suspensão. Porém, no decorrer do estudo, em virtude de problemas de quebra excessiva do reator proposto e devido à dificuldade de compreensão do comportamento do equipamento durante a condução de reações de polimerização em suspensão em batelada, o objetivo do estudo foi alterado para apenas desenvolver um reator químico que pudesse ser futuramente utilizado na produção contínua de resinas poliméricas em suspensão. Assim, a presente tese de doutorado estudou as etapas preliminares necessárias ao desenvolvimento de um processo contínuo de polimerização em suspensão. Portanto, o presente estudo deve ser utilizado em futuros trabalhos como fonte de informações para que o objetivo central do desenvolvimento desta tese de doutorado seja atingido, ou seja, a produção contínua de resinas poliméricas em suspensão.

Então, para alcançar as novas metas propostas para esta tese, o estudo passou por diversas etapas preliminares. Na primeira delas, foi realizada uma revisão teórica detalhada sobre a fenomenologia pertinente aos sistemas de polimerização em suspensão. Em paralelo, realizou-se

uma revisão bibliográfica sobre o estado da arte dos processos contínuos de produção de resinas em suspensão. Posteriormente, tendo como base algumas idéias registradas nas patentes, iniciou-se a etapa de projeto do reator a ser utilizado para atingir o objetivo central da tese. Concomitantemente ao projeto do reator, um estudo experimental investigativo em um reator tipo tanque agitado operando em regime batelada foi realizado para adquirir um conhecimento experimental sobre o relacionamento dos principais parâmetros de processo e do impelidor projetado para o reator tubular, com as propriedades poliméricas de interesse (distribuição dos tamanhos das partículas, diâmetro médio e dispersão de tamanhos).

Após estes estudos preliminares e concretizada a construção do reator proposto (reator tubular vertical e agitado, tipo uma torre de polimerização), iniciou-se os trabalhos experimentais com este novo equipamento. Porém, antes de colocá-lo para operar continuamente, achou-se conveniente iniciar os estudos avaliando o comportamento do reator em situações de operação em regime batelada considerando distintas condições operacionais e de configuração tanto do reator como do sistema de agitação. Porém, as dificuldades encontradas e alguns comportamentos distintos aos conhecidos para a operação descontínua em reatores tipo tanque agitado, fizeram com que estes estudos preliminares se prolongassem e se tornassem o escopo central dos resultados apresentados nesta tese de doutorado.

Por fim, em paralelo a esta última etapa do estudo experimental realizado nesta tese de doutorado, modelos matemáticos foram desenvolvidos e implementados para auxiliar na explicação dos comportamentos verificados para as partículas de poliestireno obtidas em suspensão no reator tubular vertical agitado operando em regime batelada (modelo fluidodinâmico e de transferência de calor).

O modelo fluidodinâmico e de transferência de calor foi desenvolvido e implementado no pacote comercial *CFX* para simular o comportamento térmico e fluidodinâmico no reator tubular vertical agitado considerando duas situações distintas: haste curta com um impelidor e haste média com dois impelidores. Em ambos os casos, dados experimentais da dinâmica de aquecimento do equipamento foram utilizados para validar os modelos matemáticos. Apesar da fluidodinâmica do sistema não ter sido validada experimentalmente, o fato dos resíduos de simulação dos balanços de quantidade de movimento e das quantidades turbulentas terem ficado próximos a 10^{-4} , e devido ao comportamento térmico simulado ter apresentado uma ótima

concordância com os dados experimentais, os resultados da fluidodinâmica do sistema gerados pelo modelo podem ser considerados plenamente confiáveis, pelo menos ao nível qualitativo, e utilizados para auxiliar na explicação dos comportamentos das características morfológicas das partículas de poliestireno produzidas no reator tubular vertical agitado.

Com relação aos resultados experimentais, o uso do impelidor projetado (*flat-blades*, pás planas inclinada em 90°) no reator tipo tanque agitado operando em regime batelada, forneceu resultados coerentes com aqueles presentes na literatura. O aumento da frequência de agitação deslocou a *DTP* no sentido das partículas de menores tamanhos, levando à obtenção de partículas com tamanho médio e dispersão de tamanhos inferiores. O aumento do *holdup* do sistema levou a um deslocamento da *DTP* no sentido das partículas de maiores tamanhos e a obtenção de partículas com diâmetro médio superior e dispersão de tamanhos inferior. A redução da quantidade de iniciador causou um aumento no período de manifestação do efeito gel, favorecendo a coalescência das gotas e, conseqüentemente, levando à obtenção de partículas com maior diâmetro médio. Finalmente, a inclinação das pás em 45° parece ter produzido uma mistura turbulenta mais homogênea do que com as pás inclinadas em 90°. De uma forma geral, a *DTP* se mostrou aparentemente monomodal (comparando com aquelas aparentemente bimodais obtidas com as pás inclinadas em 90°) e com valores de dispersão inferiores aos obtidos com as pás inclinadas em 90°.

Finalmente, com relação ao reator tubular vertical agitado, reações conduzidas em regime batelada foram escolhidas para iniciar os estudos com esta nova concepção de reator pelo simples fato da completa ausência de informações sobre o equipamento até o momento. Os experimentos conduzidos em regime batelada no reator, inicialmente proposto para produzir continuamente partículas poliméricas em suspensão, foram fundamentais para investigar a operabilidade e as limitações do equipamento. Além disso, forneceram informações preciosas sobre o comportamento do reator e das partículas de poliestireno obtidas nas reações de polimerização do estireno em suspensão conduzidas mediante distintas condições operacionais e de configuração, tanto do reator, como do sistema de agitação. Os parâmetros operacionais avaliados foram o *holdup* do sistema, a frequência de agitação e a concentração do agente estabilizante.

Os resultados obtidos com o reator tubular vertical agitado mostraram que o comportamento deste equipamento durante a condução de uma reação de polimerização em

suspensão é diferente daquele verificado nos tradicionais reatores tipo tanque agitado. Diversas tentativas para aumentar o diâmetro médio das partículas (acima de 0,710 mm) foram realizadas, como a redução da frequência de agitação e da concentração de agente estabilizante. Porém, nenhuma delas foi capaz de atingir o objetivo desejado. Com estes testes ficou claro que a geometria tubular do reator proposto deve mascarar os efeitos da variação da concentração do agente estabilizante quando uma frequência de rotação suficiente estiver sendo utilizada no sistema de agitação. Em alguns casos, o aumento da concentração do agente estabilizante causou sutis aumentos no diâmetro médio, enquanto que na maioria dos casos não afetou este parâmetro de maneira significativa, reduzindo apenas a dispersão dos tamanhos das partículas. Quando baixas frequências de agitação foram empregadas, notou-se claramente os efeitos da variação da concentração do agente estabilizante no tamanho das partículas, porém as *DTP's* obtidas se mostraram aparentemente multimodais, o que revela indícios de um sistema ineficiente de estabilização das gotas dispersas.

Com relação ao *holdup* do sistema, o aumento deste parâmetro deslocou a *DTP* no sentido das partículas de maior tamanho, levando a obtenção de partículas com um diâmetro médio superior, assim como nos tradicionais reatores tipo tanque agitado. Porém, o comportamento da dispersão foi contrário ao observado nos reatores tipo tanque agitado. No caso do reator tubular vertical agitado, o aumento do *holdup* levou à obtenção de partículas com maior dispersão de tamanhos devido à maior dispersão axial das gotas ao longo do reator, fazendo com que as mesmas estivessem sujeitas a campos de escoamento com níveis de intensidades turbulentas bastante distintos no decorrer da reação.

Diversas tentativas de alteração da configuração do reator, como a instalação de um funil de separação e a variação do número e inclinação das pás do impelidor, foram testadas para se estudar o comportamento do reator e os efeitos de cada alteração da configuração do equipamento sobre as características das partículas produzidas. Estes testes revelaram que o comportamento do reator tubular era muito mais complexo do que se imaginava e que nem sempre as alterações de formulação ou configuração levavam a obtenção de partículas com as características esperadas. De acordo com os resultados, a presença do funil pode melhorar as características da *DTP* se esta peça for posicionada entre o primeiro e segundo módulo do reator e se houver um impelidor instalado na zona reacional e outro na zona de sedimentação (ambos com as pás inclinadas em 90°). Muitos impelidores instalados na haste rotativa tendem a gerar um

arraste muito grande da fase dispersa para a região do fundo do reator (aumento da dispersão axial das gotas ao longo do reator), onde os níveis de intensidades turbulentas são baixos e, conseqüentemente, levam à obtenção de partículas com grande dispersão de tamanhos.

Nas reações conduzidas em semi-batelada, nas quais amostras foram retiradas pelo fundo do reator ao longo da reação, os resultados mostraram que, independentemente das características das partículas produzidas e, desde que as configurações do sistema de agitação sejam as mesmas (número de impelidores, espaçamento entre eles, inclinação das pás e frequência de agitação), o tempo para início do processo de sedimentação é o mesmo. Neste caso, verificou-se que o momento para início do processo de sedimentação das partículas está intimamente vinculado à cinética da reação, já que a densidade da fase orgânica está diretamente relacionada à conversão do monômero em polímero. Quando a densidade da fase orgânica superou a da fase aquosa, a taxa de sedimentação deve ter sido influenciada pelas características das partículas, mais especificamente pelo tamanho médio das mesmas. Estes resultados indicaram que o comportamento do processo de sedimentação depende fortemente das características morfológicas das partículas produzidas, onde aquelas de maior tamanho tendem a sedimentar mais rapidamente do que as de menor tamanho.

No outro teste de sedimentação realizado, onde o objetivo foi avaliar o efeito da alteração no sistema de agitação na cinética de sedimentação das partículas produzidas, os resultados mostraram que mesmo quando partículas com tamanhos consideravelmente superiores forem produzidas, dependendo das características fluidodinâmicas do escoamento (configuração do sistema de agitação), variações no tempo para início do processo de sedimentação devem ocorrer. Os testes de reprodutibilidade conduzidos no reator tubular vertical agitado mostraram que este equipamento é capaz de reproduzir com relativo sucesso reações de polimerização em suspensão.

Apesar da necessidade de realização de muito estudo experimental e de simulação no reator tubular vertical agitado para compreender melhor o comportamento do equipamento em função das condições operacionais (formulação, configuração do reator e do sistema de agitação), os resultados obtidos até o momento no reator projetado são encorajadores, pois, em determinadas condições, foi possível produzir partículas de poliestireno em suspensão com boas características morfológicas. Além disso, o estudo realizado com o reator tubular vertical agitado

foi suficiente para mostrar que, apesar do grande desafio, deve ser possível conduzir reações de polimerização em suspensão em regime contínuo.

6.2 - Sugestões para Trabalhos de Continuidade dos Estudos Desenvolvidos na Presente Tese de Doutorado

A primeira sugestão a ser colocada para que futuros trabalhos possam ser realizados sem interrupções excessivas, é a substituição do material atualmente utilizado na confecção dos módulos do reator, ou seja, o vidro boro silicato, por algum material metálico que não seja passível de corrosão, como o alumínio ou, preferencialmente, o aço inox (304 ou 316). O vidro é um material muito frágil e, devido à pressão que foi submetida aos flanges de cada módulo para que se tivesse uma vedação eficiente e por causa do trabalho térmico sofrido pelo equipamento (aquecimento e resfriamento), ocorreram diversas quebras dos flanges, levando o equipamento a um elevado tempo de manutenção e, conseqüentemente, prejudicando o andamento do trabalho experimental.

Em futuros trabalhos, sugere-se que mais investigações sobre o comportamento do reator operando em batelada sejam realizadas. Pelo que se observou nos experimentos realizados, as características das partículas são muito sensíveis à fluidodinâmica do sistema, aparentemente muito mais do que das próprias propriedades interfaciais do sistema. Desta forma, estudos mais aprofundados sobre o impacto da configuração do sistema de agitação nas propriedades das partículas devem ser realizados. Sugere-se, antes de qualquer coisa, o uso de uma concentração mínima do agente estabilizante de 1,0 g/L para assegurar uma estabilidade eficiente da suspensão. Com esta concentração supostamente segura e distintas frequências de agitação (desde 300 até 500 RPM), sugere-se estudar os efeitos do número de impelidores, espaçamento entre eles, além da presença e posicionamento do funil ao longo do reator, nas propriedades das partículas. Neste caso, seria um estudo experimental investigativo e detalhado dos efeitos da fluidodinâmica do sistema nas propriedades das partículas produzidas.

Sugere-se ainda que este trabalho experimental mencionado anteriormente seja suportado por um estudo de simulação, onde a fluidodinâmica desenvolvida em cada uma das configurações do reator e do seu sistema de agitação testadas na prática, possa ser conhecida de forma a permitir

que teorias, com fundamentação fenomenológica, sejam propostas para explicar as razões que devem levar à obtenção de partículas poliméricas com determinadas características morfológicas.

Após a compreensão do comportamento fluidodinâmico do reator tubular vertical agitado, sugere-se que um estudo de variação da concentração do agente estabilizante (mínimo e 0,625 g/L) e do *holdup* do sistema seja novamente realizado para que o sistema possa ser compreendido por completo e, desta forma, fornecer os conhecimentos necessários para que formulações adequadas sejam propostas para produzir partículas com características morfológicas específicas. A partir deste ponto, de posse de um conhecimento sólido sobre o comportamento do reator e da real influência de cada uma das variáveis de processo nas propriedades das partículas, sugere-se a aplicação de distintas estratégias de operação no reator tubular, como a condução de reações com atrasos na adição do agente estabilizante, em semi-suspensão, além dos regimes semi-contínuo e contínuo

Pelo fato do tipo de mistura distinta que deve ocorrer entre o reator tipo tanque agitado com baixa relação H/D e o reator tubular vertical agitado, estudos neste último equipamento com reações de polimerização em suspensão conduzidas em regime semi-batelada são pertinentes, pois forneceriam informações importantes sobre o relacionamento entre as novas gotas geradas e aquelas já existentes no sistema e residindo em distintas regiões do equipamento. Ainda neste estudo em semi-batelada, deve ser possível avaliar como se comporta a dinâmica de sedimentação das partículas em função da configuração do sistema de agitação e do reator e de distintas estratégias de operação em regime semi-batelada (variações no tempo para início da dosagem e a vazão de alimentação da fase orgânica).

Acredita-se que com as informações deste estudo em semi-batelada, estratégias de operação poderão ser sugeridas com segurança para que partículas poliméricas em suspensão possam ser produzidas continuamente na torre de polimerização proposta, atingindo o objetivo principal do projeto do reator vertical tubular agitado (torre de polimerização) desenvolvido e previamente estudado nesta tese de doutorado.

CAPÍTULO 7

Referências Bibliográficas

- ABAD, C., DE LA CAL, J. C., ASUA, J. M., “*Emulsion Copolymerization of Vinyl Esters in Continuous Reactors: Comparison Between Loop and Continuous Stirred Tank Reactors*”, Journal of Applied Polymer Science, Vol. 56, pp. 419-424 (1995);
- ARAI, K., KONNO, M., MATUNAGA, Y., SAITO, S., “*Effect of Dispersed Phase Viscosity on the Maximum Stable Drop Size for Breakup in Turbulent Flow*”, Journal of Chemical Engineering of Japan, nol. 10, no 4, pp. 325-330 (1977);
- ARAÚJO, P. H. H., SAYER, C., DE LA CAL, J. C., ASUA, J. M., LIMA, E. L., PINTO, J. C., “*Utilization of Neural Networks as Soft Sensors to Monitor Emulsion Polymerization Reactions (Average Particle Diameter and Conversion)*”, Latin American Applied Research, Vol. 31, pp. 525-531 (2001);
- ARIOLI, R., “*Utilização de Iniciadores Multifuncionais no Processo de Polimerização em Suspensão do Estireno*”, Dissertação de Mestrado, EQA, UFSC, Florianópolis – SC (2004);
- AUBIN, J., FLETCHER, D. F., XUEREBO, C., “*Modeling Turbulent Flow in Stirred Tanks with CFD: The Influence of the Modeling Approach, Turbulence Model and Numerical Scheme*”, Experimental Thermal and Fluid Science, Vol. 28, pp. 431-445 (2004);
- BERG, H., FRITZ, W., GERSTNER, F., DRP 750.608 (1939);
- BILLMEYER, F. W., “*Textbook of Polymer Science*”, John Willey & Sons, Inc., Third Edition, New York, (1984);
- BINGHAM, R. E., “*Continuous Polymerization Process for Vinyl Monomers*”, patente The General Tire & Rubber Company, nº 3.125.553, United States Patent Office (1964);
- BISHOP, R. B., “*Practical Polymerization for Polystyrene*”, Cahners Publishing Company, Inc., Massachusetts (1971);
- BRAGINSKII, L. N., BELEVITSKAYA, M. A., “*Effect of Viscosity on Drop Dispersion in Mixing Equipment*”, Theoretical Foundations of Chemical Engineering, Vol. 25, nº 6, pp. 698-806 (1992);

- BROOKS, B. W., “*Basic Aspects and Recent Developments in Suspension Polymerization*”, Makromol. Chem. Macromol. Symp., Vol. 35/36, pp. 121-140 (1990);
- BROWN, R. P., DYER, R. H., MAYES, W. W., MEEK, P. D., “*Combined Masterbatch Prepolymerization Feed for Suspension Polymerization*”, patente da Cosden Oil & Chemical Company, nº 3.188.364, United States Patent Office (1965);
- BUCRATO, A., CIOFALO, M., GRISAFI, F., TOCCO, R., “*On the Simulation of Stirred Tank Reactors Via Computational Fluid Dynamics*”, Chemical Engineering and Science, Vol. 55, pp. 291-302 (2000);
- CABRAL, P. A., MELO, P. A., BISCAIA JR., E. C., LIMA, E. L., PINTO, J. C., “*Free-Radical Solution Polymerization of Styrene in a Tubular Reactor – Effects of Recycling*”, Polymer Engineering and Science, Vol. 43, nº 6, pp. 1163-1179 (2003);
- CANCELIER, A., “*Otimização e Controle do Processo de Produção do Poliestireno em Suspensão*”, Tese de Doutorado, EPS, UFSC, Florianópolis – SC (2004);
- CARLSON, L. H., “*Extração de Óleo Essencial de Capim-Limão com Dióxido de Carbono a altas Pressões*”, Dissertação de Mestrado, EQA, UFSC, Florianópolis – SC (2000);
- CARAFILAKIS, S., “*Estratégias Ótimas de Controle de um Reator Descontínuo de Polimerização Via Radicais Livres*”, Dissertação de Mestrado, COPPE, UFRJ, Rio de Janeiro – RJ (1993);
- CHEN, C. C., “*A Continuous Bulk Polymerization Process for Crystal Polystyrene*”, Polym.-Plast. Technol. Eng., Vol. 33, nº 1, pp. 55-81 (1994);
- CHEN, H. T., MIDDLEMAN, S., “*Drop Size Distribution in Agitated Liquid-Liquid Systems*”, AIChE Journal, Vol. 13, no 5, pp. 989-995 (1967);
- CHEN, C. C., NAUMAN, E. B., “*Verification of a Complex, Variable Viscosity Model for a Tubular Polymerization Reactor*”, Chemical Engineering Science, Vol. 44, nº 1, pp. 179-188, (1989);
- CHURCH, J. M., SHINNAR, R., “*Stabilizing Liquid-Liquid Dispersions by Agitation*”, Industrial and Engineering Chemistry, June, Vol. 53, nº 6 (1961);
- COULALOGLOU, C. A., TAVLARIDES, L. L., “*Drop Size Distributions and Coalescence Frequencies of Liquid-Liquid Dispersions in Flow Vessels*”, AIChE Journal, Vol. 22, nº 2, pp. 289-297 (1976);

- COULALOGLOU, C. A., TAVLARIDES, L. L., “*Description of Interaction Process in Agitated Liqui-Liquid Dispersions*”, Chemical Engineering Science, Vol. 32, pp. 1289-1297 (1977);
- CRAIG, T. O., KLINGENSMITH, G. B., “*Expandable Thermoplastic Polymer Particles and Method for Making Same*”, patente da Huntsman Corporation, no 6.093.750, United States Patent Office (1999);
- CRESPO, A. A., “*Estatística Fácil*”, Editora Saraiva, 12^a edição, São Paulo – SP (1995);
- CUTTER, L. A., DREXLER, T. D., “*Simulation of the Kinetics of Styrene Polymerization*”, Computer Applications in Polymer Science, pp. 13-26 (1982);
- DEGLON, D. A., MEYER, C. J., “*CFD Modelling of Stirred Tanks: Numerical Considerations*”, Minerals Engineering, Vol. 19, pp. 1059-1068 (2006);
- DOWDING, P.J., VINCENT, B., “*Suspension Polymerization to Form Polymer Beads*”, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, Vol. 161, pp. 259-269 (2000);
- DOWDING, P. J., GOODWIN, J. W., VINCENT, B., “*Production of Porous Suspension Polymers Using a Continuous Tubular Reactor*”, Colloid Polymer Science, Vol. 278, pp. 346-351 (2000);
- DOWDING, P.J., GOODWIN, J. W., VINCENT, B., “*Production of Porous Suspension Polymer Beads with Narrow Size Distribution Using a Cross-Flow Membrane and a Continuous Tubular Reactor*”, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, Vol. 180, pp. 301-309 (2001);
- DUBÉ, M. A., PENLIDIS, A., SOARES, J. B. P., HAMIELEC, A. E., “*Mathematical Modeling of Multicomponent Chain-Growth Polymerizations in Batch, Semi-Batch and Continuous Reactors: A Review*”, Industrial Engineering Chemical Research, Vol. 36, pp. 966-1015 (1997);
- ENGELMANN, M., KLIPPERT, H., TZSCHOPPE, E., “*Continuous Process for the Production of Vinyl Chloride Polymers in Aqueous Suspension*”, patente da Hoechst Aktiengesellschaft, n° 4.456.735, United States Patent Office (1984);
- FABERWERK HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT, “*Manufacture of Polymers and Copolymers of Vinyl chloride*”, patente n° 723.991, The Patent Office – London (1955);

- FAN, S., ALPAY, E., “*Calorimetric Estimation for a Batch-Loop Emulsion Polymerisation*”, Chemical Engineering Science, Vol. 59, pp. 2811-2815, (2004);
- FLEURY, P. A., MEYER, T., RENKEN, A., “*Solution Polymerization of Methyl-Methacrylate at High Conversion in a Recycle Tubular Reactor*”, Chemical Engineering Science, Vol. 47, n° 9-11, pgs. 2597-2602 (1992);
- FOGLER, H. S., “*Elements of Chemical Reaction Engineering*”, 2nd Edition, Prentice Hall International, New Jersey (1992);
- FONTOURA, J. M. R., “*Controle de um Reator de Polimerização Descontínuo*”, Dissertação de Mestrado, COPPE, UFRJ, Rio de Janeiro – RJ (1996);
- FREIRE, A. P. S., CRUZ, D. O. A., In: FREIRE, A. P. S., MENUT, P. P. M., SU, J., “*Turbulência*”, 1^a Escola de Primavera em Transição e Turbulência, Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro – RJ, 21 a 25 de Setembro de 1998 (2002);
- GONÇALVES, O. H., “*Síntese e Caracterização do Poliestireno Expansível: Emprego de Água como Agente de Expansão*”, Dissertação de Mestrado, PGMat, UFSC, Florianópolis – SC (2003);
- GONÇALVES, O. H., MACHADO, B. C., SANCHES, A. F., MACHADO, R. A. F., “*Core-Shell Synthesis by Suspension Polymerization*”, In: Proceedings of the World Polymer Congress – MACRO 2006, 41st International Symposium on Macromolecules, Rio de Janeiro – RJ (2006);
- HAMER, J. W., RAY, W. H., “*Continuous Tubular Polymerization Reactors – I: A Detailed Model*”, Chemical Engineering Science, Vol. 41, n° 12, pp. 3083-3093 (1986);
- HAMER, J. W., RAY, W. H., “*Continuous Tubular Polymerization Reactors – II: Experimental Studies of Vinyl Acetate Polymerization*”, Chemical Engineering Science, Vol. 41, n° 12, pp. 3095-3100 (1986);
- HATATE, Y., IKEURA, T., SHINONOME, M., KONDO, K., NAKASHIO, F., “*Suspension Polymerization of styrene under ultrasonic Irradiation*”, Journal of Chemical Engineering of Japan, vol. 14, n° 1, pp. 38-43 (1981.a);
- HATATE, Y., IKARI, A., NAKASHIO, F., KONDO, K., “*Effect of Coalescence and Redispersion on Suspension Polymerization of Styrene in a Continuous Stirred Tank Reactor*”, Journal of Chemical Engineering of Japan, Vol. 14, n° 6, pp. 493-495 (1981.b);
- HATATE, Y., IKARI, A., NAKASHIO, F., KONDO, K., “*A Simulation of Continuous Suspension Polymerization of Styrene by the Monte Carlo Method*”, Journal of Chemical Engineering of Japan, Vol. 17, n° 3, pp. 339-342 (1984);
- HINZE, J. O., “*Turbulence – An Introduction to its Mechanism and Theory*”, McGraw-Hill Book Company, Inc., New York (1959);
- HOLMAN, J. P., “*Heat Transfer*”, McGraw Hill, New York (1963);

- HOLMAN, J. P., “*Heat Transfer*”, 7th Edition (in SI units), McGraw-Hill Inc., United Kingdom (1992);
- HOSOGAI, K., TANAKA, M., “*Study of Suspension Polymerization of Styrene with a Circular Loop Reactor*”, Polymer Engineering and Science, March, Vol. 32, n° 6, pp.431-437 (1992.a);
- HOSOGAI, K., TANAKA, M., “*Effect of Impeller Diameter on Mean Droplet Diameter in Circular Loop Reactor*”, The Canadian Journal of Chemical Engineering, August, Vol. 70, pp. 645-653 (1992.b);
- HUI, A., HAMIELEC, A. E., “*Polymer Reactors and Molecular Weight Distribution: Part V - Free-Radical Polymerization in a Transient Stirred Tank Reactor Train*”, Journal of Polymer Science, n° 25, pp 167-189 (1968);
- HUI, A., HAMIELEC, A. E., “*Thermal Polymerization of Styrene at High Conversions and Temperatures*”, Journal of Applied Polymer Science, 16, pp. 749-762 (1972);
- HUSAIN, A., HAMIELEC, A. E., “*Thermal Polymerization of Styrene*”, Journal of Applied Polymer Science, Vol. 22, pp. 1207-1233 (1978);
- HUTCHINSON, H. M., STAUDINGER, J. J. P., “*Production of Polystyrene Beads*”, patente da The Distillers Company, n° 2.566.567, United states Patent Office (1951);
- IABBADÈNE, A., BATAILLE, P., “*Emulsion Polymerization of Vinyl Acetate in a Tubular Loop Reactor*”, Journal of Applied Polymer Science, Vol. 51, pp. 503-511 (1994);
- IMAMURA, T., SAITO, K., ISHIKURA, S., NOMURA, N., Polymer International, Vol. 30, pp. 187 (1993);
- IMAMURA, T., SAITO, K., ISHIKURA, S., NOMURA, M., Polymer International, Vol. 30, pp. 203 (1993);
- IMMANUEL, C. D., DOYLE III, F. J., “*Open-Loop Control of Particle Size Distribution in Semi-Batch Emulsion Copolymerization Using a Genetic Algorithm*”, Chemical Engineering Science, Vol. 57, pp. 4415-4427 (2002);
- IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED, “*Réacteurs pour Procédés Chimiques et Physiques Réalisés en Continu et sous Agitation*”, patente n° 684927, Royaume de Belgique, Service de la Propriété Industrielle (1967);
- JÖNSSON, J.-E., L., HASSANDER, H., JANSSON, L. H., TÖRNELL, B., “*Morphology of Two-Phase Polystyrene / Poly(methyl methacrylate) Latex Particles Prepared under Different Polymerization Conditions*”, Macromolecules, Vol. 24, pp. 126 - 131 (1991);

- KATAOKA, K., OHMURA, N., KOUZO, M., SIMAMURA, Y., OKUBO, M., “*Emulsion Polymerization of Styrene in a Continuous Taylor Vortex Flow Reactor*”, Chemical Engineering Science, Vol. 50, n° 9, pp. 1409-1416 (1995);
- KLIPPERT, H., TZSCHOPPE, E., PASCHALIS, S., WEINLICH, J., ENGELMANN, M., “*Continuous Process and Device for the Manufacture of a Vinyl Chloride Polymer in Aqueous Suspension*”, patente da Hoechst Aktiengesellschaft, n° 4.424.301, United States Patent Office (1984);
- KNUDSEN, J. G., KATZ, D. L., “*Fluid Dynamics and Heat Transfer*”, McGraw-Hill Inc., United States of America (1958);
- KRAUSE, H. J., WOLF, H., “*Vorrichtung zur Kontinuierlichen Polymerisation*”, patente da Badische Anilin & Soda-Fabrik Aktiengesellschaft, Auslegeschrift 1217069, Deutsches Patentamt (1966);
- KRICHELDORF, H. R., “*Handbook of Polymer Synthesis*”, Marcel Dekker, Inc., New York (1992);
- KUNCEWICZ, C., “*Three Dimensional Model of Laminar Liquid Flow for Paddle Impellers and Flat Blade Turbines*”, Chemical Engineering and Science, Vol. 47, n° 15/16, pp. 3959-3967 (1992);
- LANTHIER, R., “*Continuous Vinyl Polymerization Process*”, patente da Gulf Oil Canada Limited, n° 3.551.396, United States Patent Office (1970);
- LAY, P. N., RÜCK, S., SCHIESSL, M., WITT, M., ZETTLER, H. D., BAUMGÄRTEL, M., DEMBEK, G., HAHN, K., HOLOCH, J., HOUSEMANN, W., KAEMPFER, K., “*Continuous Production Process of Expandable Styrene Polymer Beads*”, patente da Basf Aktiengesellschaft, n° 5.905.096, United States Patent Office (1999);
- LAZRAK, N., LE BOLAY, N., RICARD, A., “*Droplet Stabilization in High Holdup Fraction Suspension Polymerization Reactors*”, European Polymer Journal, Vol. 34, no 11, pp. 1637-1647 (1998);
- LEE, H. C., POEHLEIN, G. W., “*Continuous tube-CSTR Reactor System for Emulsion Polymerization Kinetic Studies*”, Chemical Engineering Science, Vol. 41, n° 4, pp. 1023-1030 (1986);

- LEE, D.-Y., KUO, J.-F., WANG, J.-H., CHEN, C.-Y., “*Study on the Continuous Loop Tubular Reactor for Emulsion Polymerization of Styrene*”, Polymer Engineering and Science, Mid-February, Vol. 30, n° 3 (1990);
- LEE, D.-Y., WANG, J.-H., KUO, J.-F., “*The Performance of the Emulsion Polymerization of Styrene in a Continuous Loop Tubular Reactor*”, Polymer Engineering and Science, Mid-February, Vol. 32, n° 3 (1992);
- LENZI, M. K., SILVA, F. M., LIMA, E. L., PINTO, J. C., “*Semibatch Styrene Suspension Polymerization Processes*”, Journal of Applied Polymer Science, Vol. 89, pp. 3021-3038 (2003);
- MACHADO, R. A. F., “*Modelagem e Simulação da Distribuição de Tamanho de Partícula em Sistemas de Polimerização em Suspensão*”, Tese de Doutorado, COPPE, UFRJ, Rio de Janeiro – RJ (2000);
- MAHABADI, H. K., WRIGHT, D., “*Semi-Suspension Polymerization Process*”, Macromolecules Symposium, Vol. 111, pp. 133-146 (1996);
- MAKWANA, Y., MOUDGALYA, K. M., KHAKHAR, D. V., “*Modeling of Industrial Styrene Polymerization Reactors*”, Polymer Engineering and Science, Vol. 37, n° 6, pp. 1073-1081 (1997);
- MALISKA, C. R., “*Transferência de Calor e Mecânica dos Fluidos Computacional*”, 2ª Edição, LTC Editora, Rio de Janeiro – RJ (2004);
- MANO, E. B., “*Introdução aos Polímeros*”, Editora Edgard Blücher Ltda., São Paulo – SP (1985);
- MARCHISIO, D.L., BARRESI, A. A., FOX, R. O., “*Simulation of Turbulent Precipitation in a Semi-Batch Taylor-Couette Reactor Using CFD*”, AIChE Journal, Vol. 47, n° 3, pp. 664-676 (2001);
- MARK, H. F., BIKALES, N. M., OVENBERGER, C. G., MENGES, C., “*Styrene Polymers*”, Enciclopedia of Polymer Science and Engineering, 16 (1989);
- MARTEN, F. L., HAMIELEC, A. E., “*High Conversion Diffusion Controlled Polymerization of Styrene – I*”, Journal of Applied Polymer Science, Vol. 27, pp. 489-505 (1982);
- MAYER, M. J. J., MEULDIJK, J., THOENES, D., “*Emulsion Polymerization in Various Reactor Types: Recipes with High Monomer Contents*”, Chemical engineering Science, Vol. 49, n° 24B, pp. 4971-4980 (1994);

- MAZZUCCO, M. M., “*Um Sistema Difuso para o Controle de Temperatura de Unidades de Processamento Batelada*”, Tese de Doutorado, EQA, UFSC, Florianópolis – SC (2003);
- MCGREAVY, C., “*Polymer Reaction Engineering*”, First Edition, VCH Publishers, New York (1994);
- MENEGUELO, A. P., “*Modelagem e Simulação de Reator de Polimerização em Regime Semi-Batelada*”, Dissertação de Mestrado, UNICAMP, Campinas – SP (2001);
- MICHELIN & CIE, “*Improvements in and Relating to Polymerization Processes*”, patente nº 1.064.164, The Patent Office – London (1967);
- MUNZER, M., TROMMSDORFF, “*Polymerization Processes*”, Edit. C. E. Schildknecht, I. Skeist, Chapter 5, pp. 106-142, Wiley, New York (1977);
- NETO, A. S., “*Fundamentos da Turbulência nos Fluidos*”, In: III Escola de Primavera em Transição e Turbulência, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis – SC, 23 a 27 de Setembro de 2002 (2002);
- NEVES, C. H., “*Estudo do Processo Produtivo de Poliestireno Utilizando Água como Agente de Expansão Física – Controle da Granulometria e Morfologia do Polímero*”, Dissertação de Mestrado, EQA, UFSC, Florianópolis – SC (2002);
- NOGUEIRA, A. L., “*Modelagem Matemática e Simulação Numérica de um Sistema Reacional Composto por Reatores Tipo Tanque Agitado e Tubular em Processos de Polimerização*”, Dissertação de Mestrado, UNICAMP, Campinas – SP (2001);
- NOGUEIRA, A. L., LONA, L. M. F., MACHADO, R. A. F., “*Continuous Polymerization in Tubular Reactors with Prepolymerization: Analysis Using Two-Dimensional Phenomenological Model and Hybrid Model with Neural Networks*”, Journal of Applied Polymer Science, Vol. 91, pp. 871-882 (2004.a);
- NOGUEIRA, A. L., QUADRI, M. B., MACHADO, R. A. F., LONA, L. M. F., “*Abordagem Matemática para Avaliar os Efeitos da Pré-Polimerização no Comportamento de Reatores Tubulares*”, Anais do 7º Congresso Brasileiro de Polímeros, 9 à 13 de Novembro, Belo Horizonte – MG, pp. 380-381 (2003);
- NOGUEIRA, A. L., MENDES, D., QUADRI, M. B., ARAÚJO, P. H. H., MACHADO, R. A. F., “*Styrene Suspension Polymerization: Influence of Semi-Batch Operation on Morphological Properties*”, Anais do PPS 2004 - Américas Regional Meeting Proceedings, November 7 – 10, Florianópolis – SC, Brazil, pp. 403-404 (2004.b);

- NOGUEIRA, A. L., GONÇALVES, O. H., COAN, T., SANCHES, A. F., MACHADO, R. A. F., “*Methyl Methacrylate Suspension Polymerization: Effects of Operational Parameters on Particle Size Distribution and System Stability*”, Anais do PPS 2004 Américas Regional Meeting Proceedings, Anais do PPS 2004 - Américas Regional Meeting Proceedings, November 7 – 10, Florianópolis – SC, Brazil, pp. 389-390 (2004.c);
- ODIAN, G., “*Principles of Polymerization*”, McGraw Hill, Inc., New York (1970);
- OLDSHUE, J. Y., MECHLER, D. O., GRINNEL, D. W., “*Fluid Mixing Variables in Suspension and Emulsion Polymerization*”, Chem. Engng. Prog., May, pp 68-74 (1982);
- OLIVEIRA Jr., A. M., “*Reatores Tubulares para Polimerização do Estireno em Solução: Simulação e Experimentos*”, Dissertação de Mestrado, COPPE, UFRJ, Rio de Janeiro – RJ (1995);
- PALMA, M., GIUDICI, R., “*Analysis of Axial Dispersion in an Oscillatory-Flow Continuous Reactor*”, Chemical Engineering Journal, Vol. 94, pp. 189-198, (2003);
- PAQUET JR., D. A., RAY, W. H., “*Tubular Reactors for Emulsion Polymerizations: I. Experimental Investigation*”, AIChE Journal, Vol. 40, n° 1, pp.73-87 (1994);
- PAQUET JR., D. A., RAY, W. H., “*Tubular Reactors for Emulsion Polymerizations: II. – Model Comparisons with Experimentas*”, AIChE Journal, Vol. 40, n° 1, pp.73-87 (1994);
- PENLIDIS, A., MacGREGOR, J. F., HAMIELEC, A. E., “*Continuous Emulsion Polymerization: Design and Control of CSTR Trains*”, Chemical Engineering and Science, Vol. 44, n° 2, pp. 273-281 (1989);
- PERRY, R. H., GREEN, D. W., “*Perry’s Chemical Engineer’s Handbook*”, 7th Edition, McGraw Hill Company, united States of America (1999);
- PINTO, J. C., “*Dynamic Behavior of Continuous Vinyl Chloride Bulk and Suspension Polymerization Reactors. A Simple Model Abalysis*”, Polymer Engineering and Science, Mid-March, Vol. 30, n° 5, pp. 291-301 (1990.a);
- PINTO, J. C., “*Dynamic Behavior of Continuous Vinyl Chloride Suspension Polymerization Reactors: Effects of Segregation*”, Polymer Engineering and Science, Mid-August, Vol. 30, n° 15, pp. 925-930 (1990.b);
- PLATZER, B., NOLL, G., “*Modeling of the Local Distribution of Velocity Components an Turbulence Parameters in Agitate Vessels – Method and Results*”, Chemical Engineering and Process, Vol. 23, pp. 13-31 (1998);

- QIU, G., TANG, Z.-L., HUANG, N.-X., CHEN, H.-J., “*Investigations of the Copolymerization of Arilonitrile with Vinyl Acetate and Sodium Methallylsulfonate*”, Journal of Applied Polymer Science, Vol. 82, pp. 854-860 (2001);
- RAY, W. H., “*On the Mathematical Modeling of Polymerization Reactors*”, J. Macromolecules Sci.-Revs. Macromolecules Chem. - C8(1), 1-56 (1972);
- REICHERT, K. H., MORITZ, H. U., GABEL, C., DEIRINGER, G., “*Continuous Suspension Polymerization of Bead Type Polymers*”, Polymer Reaction Engineering – Influence of Reaction Engineering on Polymer Properties, Edited by K. H. Reichert and W. Geiseler, Hanser Publishers, Munich, Germany, pp. 153-174 (1983);
- RUDNIAK, L., MACHNIEWSKI, P. M., MILEWSKA, A., MOLGA, E., “*CFD Modeling of Stirred Tank Chemical Reactors: Homogeneous and Heterogeneous Reactor Systems*”, Chemical Engineering and Science, Vol. 59, pp. 5233-5239 (2004);
- RUSSO, L. P., BEQUETTE, B. W., “*Process Design for Operability: A Styrene Polymerization Application*”, Computers Chemical Engineering, Vol. 21, Suppl., pp. S571-S576 (1997);
- SÁNCHEZ MIRÓN, A., CERÓN GARCÍA, M. C., GARCÍA CAMACHO, F., MOLINA GRIMA, E., CHISTI, Y., “*Mixing in Bubble Column and Airlift Reactors*”, Chemical Engineering Research and Design, 82(A10), pp. 1367-1374 (2004);
- SHANTA, P. L., “*Process for Continuous Suspension Polymerization*”, nº 709.919, The Patent Office – London (1954);
- SHINNAR, R., “*On the Behaviour of Liquid Dispersions in Mixing Vessels*”, Journal of Fluid Mechanics, Vol. 10, pp. 259-275 (1961);
- SILVA, F. M., LIMA, E. L., PINTO, J. C., “*Control of Copolymer Composition in Suspension Copolymerization Reactions*”, Industrial Engineering Chemical Research, Vol. 43, pp. 7312-7323 (2004.a);
- SILVA, F. M., LIMA, E. L., PINTO, J. C., “*Acrylic Acid / Vinyl Acetate Suspension Copolymerizations. 2. Modeling and Experimental Results*”, Industrial Engineering Chemical Research, Vol. 43, pp. 7324-7342 (2004.b);
- SILVA, M. K., “*Estudo de Modelagem Numérica Tridimensional de Ciclones do Tipo Lapple para Separação Gás-Sólido*”, Dissertação de Mestrado, Departamento de Engenharia Química e Alimentos, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis – SC (2006);

- SPROW, F. B., “*Drop Size Distribution in Strongly Coalescing Agitated Liquid-Liquid Systems*”, *AIChE Journal*, Vol. 13, pp. 995-998 (1967);
- STARK, A. H., “*Continuous Polymerization Process*”, patente da The Dow Chemical Company, nº 3.007.903, United States Patent Office (1961);
- STEVENS, C. J., “*Mathematical Modeling of Bulk and Solution Free Radical Polymerization in Tubular Reactors*”, Ph.D. Thesis, University of Wisconsin, Madison (1988);
- TANAKA, M., OSHIMA, E., *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, Vol. 66, pp. 29-35 (1988);
- TEYMOR, F., “*Dynamics of Semibatch Polymerization Reactors: I. Theoretical Analysis*”, *AIChE Journal*, Vol. 43, nº 1, pp. 145-165 (1997);
- TIEN, N.-K., FLASCHEL, E., RENKEN, A., “*The Thermal Bulk Polymerization of Styrene in Tubular Reactor – Reactor Behaviour and Product Properties*”, Reichert, K. H. e Geiseler, W., *Polymer Reaction Engineering – Influence of Reaction Engineering on Polymer Properties*, Hanser Publishers, pp. 175-205 (1983);
- UNION CARBIDE CORPORATION, “*Suspension Polymerization and Apparatus Therefor*”, patente nº 863.055, The Patent Office – London (1961);
- VAN DEN BOOMEN, F. H. A. M., MEULDIJK, J., THOENES, D., “*Continuous Emulsion Copolymerization of Styrene and Methyl Acrylate*”, *Chemical Engineering Science*, Vol. 51, nº 11, pp. 2787-2792 (1996);
- VAIRETTI, C. R. L., DESNOYERS, M. R. L., CARBONEL, J., GRAMMONT, P. D. A., PACHKOV, A. B., GRIGORIEV, V. A., FIRSOV, V. I., “*Continuous Production of Polymer Beads of Controlled Size*”, patente nº 4.424.318, United States Patent Office (1984);
- VEGA, M. P., LIMA, E. L., PINTO, J. C., “*Modeling and Control of Tubular Solution Polymerization Reactors*”, *Computers Chemical Engineering*, Vol. 21, Suppl., pp. S1049-S1054 (1997);
- VERSTEEG, H. K., MALALASEKERA, W., “*An Introduction to Computational Fluid Dynamics*”, Longman Group Limited, England (1995);
- VILLALOBOS, M. A., “*Suspension Polymerization of Styrene Through Bifunctional Initiators*”, M. Sc. Thesis, McMaster University, Hamilton, Ontario, Canada (1989);
- VIVALDO-LIMA, E., WOOD, P. E., HAMIELEC, A. E., “*An Update Review on suspension Polymerization*”, *Industrial Engineering Chemical Research*, Vol. 36, pp. 939-965 (1997);
- WALLIS, J. P. A., RITTER, R. A., ANDRE, H., “*Continuous Production of Polystyrene in a Tubular Reactor: Part I*” – *AIChE Journal*, Vol. 21, nº 4, pp. 686-691 (1975);

- WALLIS, J. P. A., RITTER, R. A., ANDRE, H., “*Continuous Production of Polystyrene in a Tubular Reactor: Part II*”, *AIChE Journal*, Vol. 21, n° 4, pp. 691-698 (1975);
- WARNER, G. L., LENG, D. E., “*Continuous Process for Preparing Aqueous Polymer Microsuspension*”, patente da The Dow Chemical Company, n° 4.123.403, United States Patent Office (1978);
- WILCOX, D. C., “*Multiscale Model for Turbulent Flows*”, In: AIAA 24th Aerospace Sciences Meeting. American Institute of Aeronautics and Astronautics (1986).
- WILLEKE, F., “*Vorrichtung zur Steuerung einer Chemischen Umsetzung*”, Offenlegungsschrift DE 100 37 153 A 1, Deutsches Patent- und Markenamt (2002);
- WOLF, A., GOETZE, U., “*Apparatus for Conducting Chemical Reactions, Particularly Polymerization, Continuously*”, patente da Wacker-Chemie GmbH, n° 3.950.138, United States Patent Office (1976);
- YANG, B., KAMIDATE, Y., TAKAHASHI, K., TAKEISHI, M., “*Unsteady Stirring Method Used in Suspension Polymerization of Styrene*”, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 78, pp. 1431-1438 (2000);
- YUAN, H. G., KALFAS, G., RAY, W. H., “*Suspension Polymerization – A Review*”, *JMS – Rev. Macrom. Chem. Phys.*, pp. 215-259 (1991);
- ZALC, J. M., SZALAI, E. S., ALVAREZ, M. M., MUZZIO, F. J., ARIK, B. E., “*Extensive Validation of Computed Laminar Flow in a Stirred Tank with Three Rushton Turbines*”, *AIChE Journal*, Vol. 47, n° 10, pp. 2144-2154 (2001).
- ZALC, J. M., SZALAI, E. S., ALVAREZ, M. M., MUZZIO, F. J., “*Using CFD to Understand Chaotic Mixing in Laminar Stirred Tanks*”, *AIChE Journal*, Vol. 48, n° 10, pp. 2124-2134 (2002).
- ZEAITER, J., ROMAGNOLI, J. A., BARTON, G. W., GOMES, V. G., HAWKETT, B. S., GILBERT, R. G., “*Operation of Semi-Batch emulsion Polymerization Reactors: Modelling, Validation and Effect of Operation Conditions*”, *Chemical Engineering Science*, Vol. 57, pp. 2955 – 2969, (2002);
- ZHANG, S. X., RAY, W. R., “*Modeling and Experimental Studies of Aqueous Suspension Polymerization Processes. 3. Mass-Transfer and Monomer Solubility Effects*”, *Industrial Engineering Chemical Research*, Vol. 36, pp.1310-1321 (1997);

APÊNDICE A

Princípio da Operação Contínua no Reator Tubular Vertical Agitado

Conforme foi dito anteriormente, o reator tubular vertical agitado foi projetado para permitir futuramente a produção contínua de polímeros em suspensão. Desta forma, para que este tipo de operação possa ser praticável no equipamento proposto, as partículas poliméricas produzidas deverão ter seus tempos de residência regidos pelo fenômeno da convecção natural. Desta forma, o princípio de funcionamento do reator tubular proposto para operar continuamente se fundamentou no processo de sedimentação das partículas à medida que o polímero vai sendo formado no interior das gotas viscosas de monômero-polímero.

No início da reação, quando a conversão ainda é baixa e a fração de polímero nas gotas é pequena, a densidade da fase dispersa é menor que a da fase contínua, constituída por água destilada e agente estabilizante. Desta forma, há uma grande tendência das gotas se concentrarem na região superior do equipamento nos momentos iniciais da reação. Porém, a agitação vigorosa do sistema utilizada para manter a dispersão do monômero na fase contínua sob a forma de gotas estáveis, causa uma dispersão destas gotas ao longo do eixo do equipamento.

Por outro lado, tendo em vista a grande diferença de densidade entre as fases contínua (aproximadamente 1,0 g/L) e dispersa (aproximadamente 0,9 g/L) nos instantes iniciais da reação, as forças de empuxo devem se manifestar de forma bastante intensa no sistema e, conseqüentemente, favorecer a ascensão das partículas para as regiões superiores do reator, minimizando o perfil de *holdup* gerado ao longo do reator. Apesar desta dispersão axial existir, análises visuais do comportamento fluidodinâmico das fase dispersa nos instantes iniciais da reação permitiram concluir que o primeiro módulo do reator era o que concentrava a maioria das gotas de monômero formadas no sistema e, por esta razão, foi considerado com sendo a zona principal de reação, ou zona reacional.

Uma característica interessante dos materiais poliméricos é que os mesmos apresentam uma densidade maior que a de seus monômeros. Então, conforme a reação prossegue, a fração de polímero no interior das gotas aumenta e, conseqüentemente, a densidade destas gotas também aumenta. Este processo ocorre paulatinamente até o final da reação. Em determinado momento, a fração de polímero contida no interior das gotas é suficiente para que a densidade das mesmas seja maior que a da fase contínua. Neste instante, na ausência de agitação, as gotas são capazes de sedimentar rapidamente no fundo do equipamento. Porém, devido às forças associadas ao escoamento turbulento do sistema, acredita-se que a sedimentação natural das partículas deve ocorrer em um momento posterior à superação da densidade da fase aquosa pela da fase orgânica. Como a densidade da fase orgânica depende diretamente da taxa com que o polímero é formado, podemos dizer que o comportamento do processo de sedimentação das partículas poliméricas no reator é influenciado diretamente pela cinética da reação.

De acordo com *Klippert et al.* (1984), o aumento na densidade das partículas deve levar a um deslocamento gradativo e homogêneo das mesmas na direção do fundo do reator. Além disso, o sistema de agitação adotado deve ser capaz de gerar um padrão de escoamento próximo ao de fluxo pistonado, produzindo uma distribuição estreita do tamanho das partículas e, conseqüentemente, um polímero com propriedades bastante homogêneas.

Além da cinética reacional, as propriedades morfológicas das partículas também influenciam diretamente a dinâmica da sedimentação das partículas. O tamanho e a forma das gotas, por exemplo, são parâmetros de fundamental importância que devem ser levados em consideração no balanço das forças que são aplicadas nas mesmas durante a reação de polimerização. Na ausência de agitação, o processo de sedimentação das partículas deve ser influenciado apenas pelas forças representadas na Figura A.1. Em um sistema real de polimerização em suspensão, esta situação não existe, pois as partículas estarão submetidas a uma forte agitação para promover uma dispersão estável da fase orgânica na aquosa. Em função da característica estocástica dos processos de mistura turbulenta, é muito difícil esboçar, mesmo que esquematicamente, as formas de como as forças turbulentas agem sobre as gotas, além das já apresentadas na Figura A.1.

Para compreender melhor a dependência do balanço de forças aplicado em uma partícula com a cinética da reação de polimerização que se desenvolve em seu interior, um modelo

matemático simplificado foi desenvolvido, acoplado o balanço de forças ao balanço de massa dos reagentes (modelo cinético) e ao balanço dos momentos das cadeias poliméricas vivas e mortas (modelo de caracterização). Se considerarmos que cada partícula atua como um mini-reator operando em regime batelada, e que cada partícula não afeta a cinética das outras, pode-se assumir que todas as partículas se comportam exatamente da mesma forma ao longo da reação, tanto do ponto de vista cinético como morfológico. Desta forma, a modelagem que será apresentada a seguir foi desenvolvida para apenas uma gota contendo monômero, iniciador e polímero, inicialmente estática, submetida a um processo de polimerização seguido de sedimentação em um meio aquoso e sem agitação. Apesar deste modelo matemático ter sido desenvolvido para apenas um gota, o mesmo é válido para qualquer uma das outras gotas ou partículas presentes no meio reacional, desde que todas estas apresentem a mesma forma geométrica.

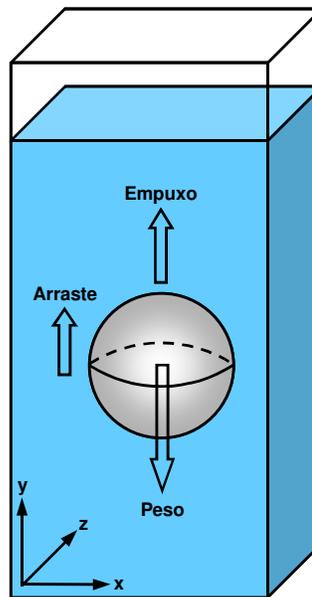


Figura A.1 – Esquema das forças envolvidas no processo de sedimentação das partículas na ausência de agitação.

- *Balanço de Forças na Gota ou Partícula:*

$$PESO - EMPUXO - ARRASTE = m_{part.} \cdot a_{part.} = m_{part.} \cdot \frac{dw_{part.}}{dt} \quad (a.1)$$

$$\rho_{part.} \cdot V_{part.} \cdot g - \rho_{liq.} \cdot V_{part.sub.} \cdot g - \frac{Ca \cdot w_{part.}^2 \cdot \rho_{liq.} \cdot A_{part.}}{2} = \rho_{part.} \cdot V_{part.} \cdot \frac{dw_{part.}}{dt} \quad (a.2)$$

Como foi assumido que cada uma das partículas se comporta como se fosse um reator independente, pode-se considerar que o volume reacional do sistema corresponde ao próprio volume da gota ou partícula. Uma característica das reações de polimerização é a contração de volume sofrida pelo meio reacional devido ao aumento da densidade da fase orgânica ao longo da reação. Segundo *Fogler (1992)*, o volume variável de um meio reacional pode ser expresso como uma função do volume inicial (V_{part0}), do fator de contração deste volume (ε_R), e do grau de conversão da reação (X_M), conforme a Equação a.3.

$$V_{part.} = V_{part.0} \cdot (1 + \varepsilon_R \cdot X_M) \quad (a.3)$$

O volume e a área de seção transversal da gota ou da partícula podem ser calculados através das Equações a.4 e a.5, respectivamente:

$$V_{part.0} = \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot \left(\frac{D_{part.}}{2} \right)^3 \quad (b.4)$$

$$A_{part.} = \pi \cdot \left(\frac{D_{part.}}{2} \right)^2 \quad (b.5)$$

Em sistemas de polimerização, o fator de contração (ε_R) pode ser representado pela Equação a.6.

$$\varepsilon_R = \frac{\rho_M - \rho_P}{\rho_M} \quad (b.6)$$

A densidade da fase orgânica é diretamente dependente das frações mássicas de monômero e polímero contidas na gota ou partícula. Desta forma, a Equação a.7 pode ser aplicada no cálculo da densidade da gota ou partícula da mistura monômero-polímero (*Nogueira, 2001*).

$$\rho_{part} = \rho_M \cdot \phi_M + \rho_P \cdot \phi_P \quad (a.7)$$

$$\rho_M = \frac{1}{(807,5 + T) \cdot 10^{-6}} \quad (a.8)$$

$$\rho_P = \frac{1}{(750 + 0,62 \cdot T) \cdot 10^{-6}} \quad (a.9)$$

No início de uma reação de polimerização em suspensão, as gotas possuem densidade menor que a da fase aquosa. Quando a densidade da fase dispersa supera a da aquosa (momento no qual o processo de sedimentação se inicia) as gotas já devem possuir uma viscosidade suficientemente alta para se comportarem e serem definidas como partículas.

Substituindo as Equações a.3 a a.9 na Equação a.2, obtém-se a seguinte equação diferencial ordinária não linear de primeira ordem, que representa a variação da velocidade de sedimentação de uma partícula polimérica com o tempo:

$$\frac{dw_{part.}}{dt} = \left[1 - \frac{\rho_{liq.}}{(\rho_M \cdot \phi_M + \rho_P \cdot \phi_P)} \right] \cdot g - \frac{3}{4} \cdot \left[\frac{Ca \cdot w_{part.}^2 \cdot \rho_{liq.}}{(\rho_M \cdot \phi_M + \rho_P \cdot \phi_P) \cdot D_{part.} \cdot (1 + \varepsilon_R \cdot X_M)} \right] \quad (a.10)$$

No estado estacionário, ou seja, quando a partícula atinge a velocidade limite ou terminal de queda, a variação da velocidade com o tempo se anula. Isolando o termo da velocidade de sedimentação na equação algébrica resultante, pode-se determinar o valor da velocidade limite ou terminal de queda da partícula:

$$w_{part.term.} = \left\{ \frac{\frac{4}{3} \cdot [(\rho_M \cdot \phi_M + \rho_P \cdot \phi_P) - \rho_{liq.}] \cdot g \cdot D_{part.} \cdot (1 + \varepsilon_R \cdot X_M)}{Ca \cdot \rho_{liq.}} \right\}^{\frac{1}{2}} \quad (a.11)$$

As Equações a.10 e a.11 são válidas para processos de sedimentação de partículas submetidas a escoamentos laminares, turbulentos ou em regime de transição. A partir destas duas equações, é possível verificar como a cinética da reação influencia o processo de sedimentação das partículas poliméricas. Se um balanço populacional ainda fosse desenvolvido para as gotas e acoplado a todos os balanços citados anteriormente (força, massa e momentos do polímero), as equações a.10 e a.11 ainda poderiam levar em conta o efeito variação do tamanho das gotas de monômero-polímero devido aos fenômenos de quebra e coalescência, no comportamento da sedimentação das partículas poliméricas. Vale ressaltar que a modelagem matemática apresentada para a partícula foi desenvolvida apenas para visualizar como a cinética da reação deve influenciar o balanço de forças nesta partícula e, conseqüentemente, no seu processo de sedimentação. Desta forma, este modelo não foi inserido em nenhum dos modelos matemáticos

utilizados nos estudos de simulação que se encontram no Capítulo 4, onde os resultados simulados são apresentados e discutidos.

Após a apresentação da relação matemática entre a cinética e a velocidade de sedimentação das partículas produzidas, é possível delinear as idéias finais sobre o princípio de operação contínua que se vislumbra para o reator tubular proposto. Portanto, para viabilizar uma produção contínua de polímeros em suspensão no reator tubular vertical agitado (torre de polimerização), os reagentes (monômero e iniciador) devem ser constantemente alimentados pela parte superior do equipamento, enquanto o produto sedimentado (partículas poliméricas) deve ser contínua e simultaneamente retirado pela base do reator.

Por causa da constante sedimentação das partículas e o relacionamento deste processo com o grau de conversão das mesmas, pode-se dizer que o reator, quando em operação contínua, deverá trabalhar com zonas de conversão sobrepostas, assim como sugerido na patente registrada em nome da *Union Carbide Corporation* (1961). A partir do momento que as forças descendentes predominarem no sistema, ocorrerá a sedimentação natural das partículas. Este processo deverá ocorrer em todo o equipamento, porém, espera-se que a velocidade de sedimentação das partículas na região superior do reator seja mais lenta que nas regiões inferiores devido à diferença de densidade entre as fases nas diferentes posições do reator. Desta forma, pode-se dizer que as zonas de reação e sedimentação deverão coexistir ao longo do reator, de acordo com a idéia de sobreposição de zonas de conversão proposta nos documentos pesquisados.

APÊNDICE B

Cálculos de Projeto do Reator Tubular Vertical Agitado

Neste apêndice serão apresentados os cálculos utilizados na análise térmica para definir os aspectos finais do projeto do reator tubular vertical agitado proposto na presente tese de doutorado, como as dimensões (diâmetro e comprimento) e forma de operação do reator (contínua com ou sem reciclo). Conforme mencionado no Capítulo 3, um modelo matemático simples, contendo apenas um balanço de energia, foi desenvolvido com o intuito de estimar, mesmo que aproximadamente, a perda de energia de um fluido qualquer que estivesse escoando através do equipamento caso nenhuma fonte externa de energia fosse acoplada ao sistema. Mantendo constante um comprimento de 1,2 metros, diferentes diâmetros foram testados em duas situações distintas. Na primeira delas, considerou-se um reator operando sem reciclo, enquanto que na outra situação, assumiu-se uma corrente de reciclo alimentada em três pontos distintos ao longo do equipamento. A seguir são apresentados os balanços de energia desenvolvidos, assim como as hipóteses assumidas e os resultados obtidos que levaram às respostas que faltavam para a finalização do projeto do reator tubular vertical agitado proposto nesta tese de doutorado.

- SEM RECICLO:

A situação hipotética assumida neste teste considera o escoamento da água através de um tubo isento de agitação, camisa de resfriamento e reciclo da corrente de saída. A água é alimentada pela extremidade superior do reator a uma temperatura de 363 K e, ao longo do escoamento, troca calor com o ambiente que se encontra a uma temperatura de 298 K (T_∞), conforme representado no esquema da Figura B.1. As seguintes hipóteses foram assumidas no desenvolvimento do modelo matemático sem reciclo:

- tubo cilíndrico vertical sem camisa;
- fluxo pistonado;
- escoamento de água;
- sistema incompressível;
- estado estacionário;
- propriedades físicas e térmicas constantes;
- difusão axial e radial desprezíveis;
- velocidade axial constante;

- conservação do fluxo mássico ao longo do tubo.

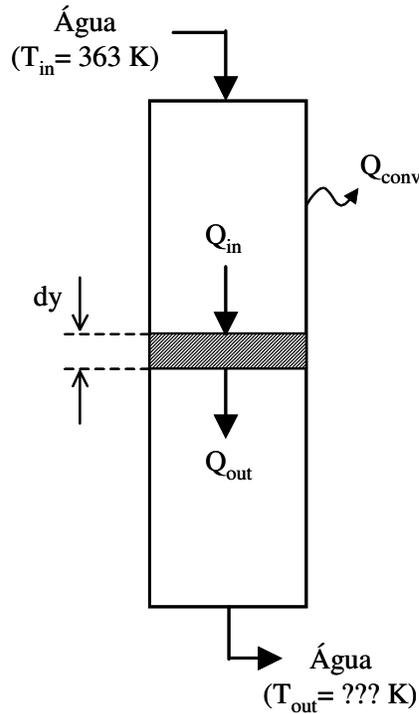


Figura B.1 – Esquema do reator sem camisa de resfriamento, fonte externa de energia e reciclo.

O modelo matemático desenvolvido e utilizado nas simulações referentes às Figuras B.2.a e B.2.b, consiste unicamente em uma equação diferencial ordinária linear de primeira ordem que representa o balanço de energia entre a entrada e saída de um equipamento que perde calor por convecção natural para o meio ambiente (Equação b.1).

$$\frac{dT}{dy} = \frac{\pi \cdot Di \cdot h \cdot (T_{\infty} - T)}{\rho \cdot Cp \cdot Q} \quad (\text{b.1})$$

$$h = 4,364 \cdot \frac{k}{Di} \quad (\text{Holman, 1963}) \quad (\text{b.2})$$

onde:

- h → coeficiente de transferência de calor convectivo ($J/m^2 \cdot s \cdot K$);
- T_{∞} → temperatura ambiente (K);
- Di → diâmetro do tubo (m);
- Cp → capacidade calorífica ($J/kg \cdot K$);
- k → condutividade térmica ($J/m \cdot s \cdot K$);
- ρ → densidade (kg/m^3).

Os parâmetros físicos e energéticos empregados nas simulações foram os seguintes:

- C_p da água a 363 K = 4223,9964 (J/kg.K);
- ρ da água a 363 K = 964,987 (kg/m³);
- k do ar a 363 K = 0,030924 (J/m.s.k).

O objetivo deste teste foi o de estimar a temperatura da água na saída do equipamento, ou seja, a perda de calor do fluido para o ambiente ao longo de um tubo com um diâmetro específico. Nas Figuras B.2.a e B.2.b são apresentados os resultados das simulações conduzidas com diferentes diâmetros de tubo para situações isentas de reciclo, considerando perda de calor por convecção natural para o ar ambiente com temperaturas distintas (288 e 298 K).

Os resultados das simulações apresentados nas Figuras B.2.a e B.2.b mostram que a variação do diâmetro do tubo de 5,0 até 12,0 cm, ou seja, L/D variando de 24 até 10, leva a uma redução significativa na perda de calor, como era previsto. Para um tempo de residência do fluido de duas horas, a redução na perda de calor foi de aproximadamente 19 K para a situação de $T_\infty = 288$ K, e aproximadamente 16 K para a situação de $T_\infty = 298$ K. Os dados apresentados nas Figuras B.2.a e B.2.b foram úteis para determinar um diâmetro de tubo que atendesse a alguns requisitos de projeto, como perda de calor e custo de construção reduzido. Variando o diâmetro de 5,0 para 10,0 cm, nota-se uma boa redução na perda de calor em ambas as situações (Figuras B.2.a e B.2.b), porém de 10,0 para 12,0 cm esta perda não é tão significativa. O custo de construção não sofre variações consideráveis se o reator for construído com um diâmetro de tubo na faixa entre 5,0 e 10,0 cm. Porém, alterando o diâmetro de 10,0 cm para 12,0 cm, o custo de construção do reator em vidro praticamente dobra. Portanto, associando os benefícios do custo e da perda de calor, determinou-se que um diâmetro de tubo de 10,0 cm seria adequado para a construção do primeiro protótipo do reator.

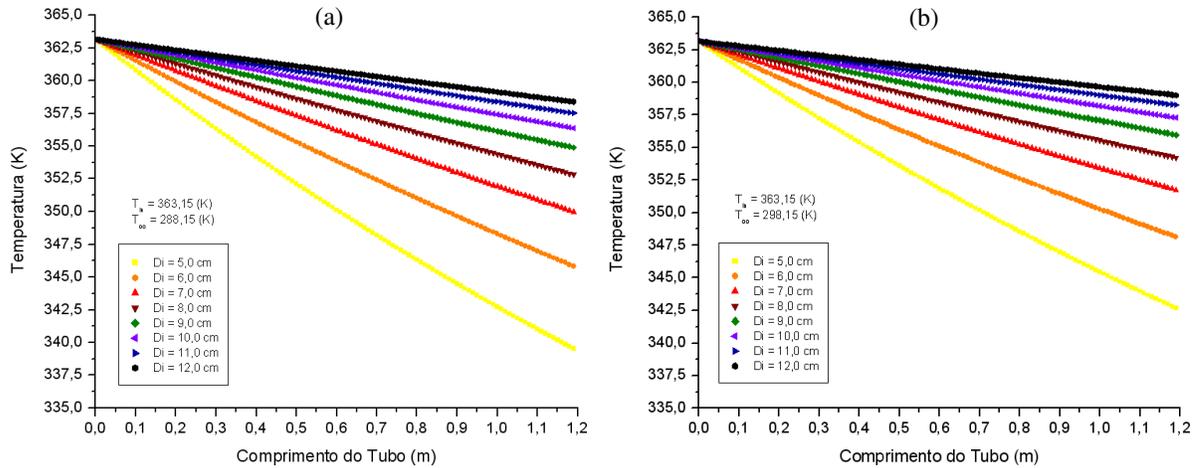


Figura A.2 – Variação da temperatura ao longo do tubo ($L = 1,2$ m) considerando diferentes diâmetros e distintas temperaturas do ar ambiente: (a) $T_{\infty} = 288$ K; (b) $T_{\infty} = 298$ K.

O modelo matemático gerado na situação sem reciclo (equação b.1) foi resolvido numericamente com um algoritmo elaborado em linguagem *Fortran*, utilizando a subrotina *RKGS* que usa o *Método de Runge-Kutta-Gill* acoplado a um algoritmo de seleção de passo de integração.

- COM RECICLO:

Na situação hipotética com reciclo, o tubo de 1,2 metros de altura foi dividido em quatro módulos com 30 cm de altura cada. As mesmas hipóteses assumidas na elaboração do modelo sem reciclo foram assumidas no desenvolvimento do modelo com reciclo, além da consideração da presença de três linhas de reciclo. O aquecimento na linha de reciclo, apresentado na Figura B.3, significa que a água é novamente aquecida a 363 K (reposição do calor perdido) antes de ser novamente alimentada ao reator. Assumiu-se que a perda de calor para o ambiente é desprezível nas linhas de reciclo. A Figura B.3 apresenta um esquema simplificado do tubo dividido em módulos e com a presença das linhas de reciclo, devidamente aquecidas.

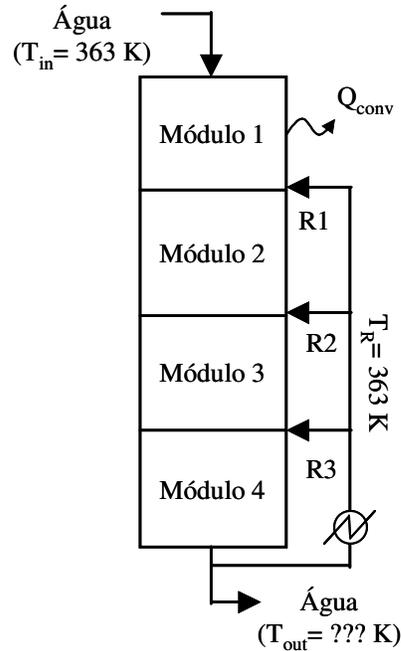


Figura B.3 – Esquema do reator sem camisa de resfriamento e com três correntes de reciclo aquecidas.

Nas simulações realizadas com a presença de reciclo, considerou-se que as correntes $R1$, $R2$ e $R3$ possuem a mesma vazão e uma temperatura igual à de entrada ($T_{R1} = T_{R2} = T_{R3} = T_{in} = 363$ K). As vazões de cada uma das correntes de reciclo equivalem a 10% da vazão total de alimentação no módulo 1, ou seja:

$$R1 = R2 = R3 = 0,1 \cdot Q_{in} \quad (b.3)$$

O modelo matemático utilizado nas simulações referentes às Figuras B.4.a e B.4.b, ou seja, considerando o reciclo da água a 363 K, com entrada pela parte superior dos módulos 2, 3 e 4, pode ser representado genericamente pela seguinte equação diferencial ordinária linear de primeira ordem (balanço de energia):

$$\frac{dT_{(j)}}{dy} = \frac{\pi \cdot Di \cdot h \cdot (T_{\infty} - T_{(j)})}{\rho \cdot Cp \cdot Q_{(j)}} \quad (b.4)$$

onde:

- $Q_{(j)}$ → vazão de alimentação no módulo j , com $j=1, 2, 3$ e 4 ;
- $T_{(j)}$ → temperatura calculada ao longo do módulo j , com $j=1, 2, 3$ e 4 .

A temperatura média na alimentação em cada módulo foi calculada através da seguinte relação, obtida realizando-se um balanço de energia entre os fluxos de entrada e saída na interface entre os módulos do reator:

$$T_{in(j)} = \frac{Q_{(j-1)} \cdot T_{(j-1)} + R_{(j-1)} \cdot T_{R(j-1)}}{Q_{(j-1)} + R_{(j-1)}} \quad (b.5)$$

onde:

- $T_{in(j)}$ → temperatura de alimentação no módulo j , com $j=1, 2, 3$ e 4 ;
- $T_{(j-1)}$ → temperatura de saída do módulo anterior;
- $T_{R(j-1)}$ → temperatura da linha de reciclo alimentada no módulo j ;
- $Q_{(j-1)}$ → vazão de saída do módulo anterior;
- $R_{(j-1)}$ → vazão da linha de reciclo alimentada no módulo j .

O objetivo principal do teste com reciclo foi avaliar o comportamento térmico do equipamento quando fontes externas pontuais, na forma de linhas de reciclo aquecidas, são acopladas ao sistema. Durante a condução de uma reação de polimerização em suspensão, além de amenizar o gradiente axial de temperatura, a idéia seria reciclar parte da fase contínua ao sistema. A Figura B.4 apresenta os resultados das simulações conduzidas com diferentes diâmetros de tubo em uma situação contemplando o reciclo de parte da água e considerando perda de calor por convecção natural para o ar ambiente a uma temperatura de 298 K.

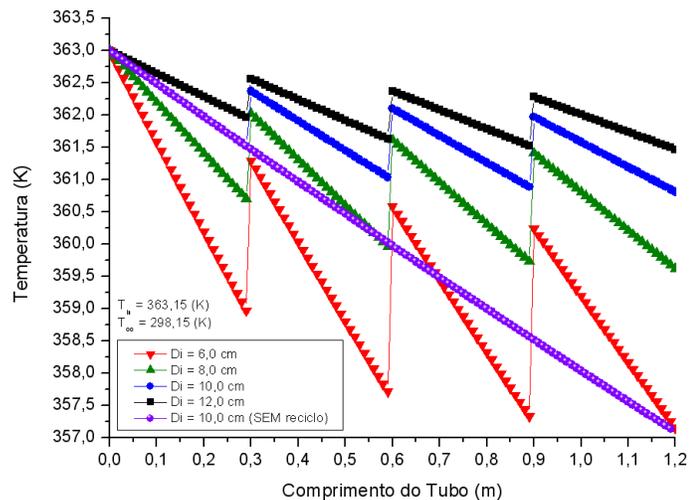


Figura B.4 – Variação da temperatura ao longo do tubo ($L=1,2$ m) considerando diferentes diâmetros e uma temperatura do ar ambiente (T_{∞}) de 298 K.

O modelo matemático gerado na situação com reciclo (equações b.3, b.4 e b.5) também foi resolvido numericamente através de um algoritmo elaborado em linguagem *Fortran*, utilizando a subrotina *RKGS*.

Assim como no caso anterior (sem reciclo), o aumento do diâmetro do tubo minimizou as perdas de calor para o ambiente. Comparando as curvas referentes ao diâmetro de 10 cm (curva azul, com reciclo, e violeta, sem reciclo), percebe-se que a presença de linhas de reciclo em múltiplos pontos do tubo, permite que o sistema recupere energia, reduzindo a perda de calor ao longo do tubo (aproximadamente 3,7 K menor que no caso sem reciclo).

Deve ser ressaltado que não foi considerado no modelo a necessidade de haver uma vazão mínima das linhas de reciclo para que a mesma possa adentrar no interior do tubo devido à pressão hidrostática existente na altura da linha do reciclo. No caso de um sistema de polimerização, o reator deve ser agitado e, portanto, a vazão da linha de reciclo deve ser suficientemente elevada para superar, além da pressão hidrostática, a força com que o fluido no interior do tubo é lançado na direção da parede em função da agitação do sistema.

Apesar da vantagem energética da configuração com reciclo, a construção e operação do sistema com reciclo seria muito mais complexa e onerosa devido a necessidade de pelo menos um trocador de calor e uma bomba para permitir o reciclo da linha de saída do equipamento. Por estas razões, optou-se por construir e operar o reator tubu

APÊNDICE C

Instrumentação, Automação e Controle **do Reator Tubular Vertical Agitado**

Este apêndice tem por objetivo apresentar todas as etapas executadas durante o processo de instrumentação e automação do reator tubular vertical projetado para conduzir reações de polimerização em suspensão. Serão apresentados todos os equipamentos, sensores, dispositivos eletrônicos e acessórios que compõem o sistema automatizado, além do *software* (*Sistema de Supervisão e Controle do Reator Tubular Vertical*) elaborado para monitorar e controlar os principais parâmetros de processo, no caso: a temperatura e a velocidade de agitação do reator. Este *software* foi adaptado a partir de um *software* de controle previamente desenvolvido para um sistema de extração supercrítica (Carlson, 2000) e, posteriormente, adaptado para um sistema reacional de polimerização (Mazzucco, 2003) já existente nas dependências do Laboratório de Controle de Processos (LCP) do Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC). Inicialmente, a etapa de instrumentação e automação contemplava também o desenvolvimento de um controle automático para o reator, porém, diversos problemas operacionais com o equipamento causaram um significativo atraso no projeto, o que inviabilizou a conclusão desta última etapa proposta. Apesar disso, o controle automático está implementado, porém a temperatura do reator foi controlada manualmente no decorrer dos estudos.

1) Descrição da Instrumentação Utilizada na Automação do Reator Tubular Vertical

A etapa inicial do processo de instrumentação do reator tubular vertical tratou da especificação dos equipamentos, sensores, dispositivos eletrônicos e acessórios que se fizeram necessários para a execução dos trabalhos. A instrumentação do reator tubular vertical pode ser dividida em duas partes principais: o *sistema de agitação* e o *controle de temperatura do reator*. Apesar de independentes, os comandos elétricos de acionamento destes sistemas estão centralizados em um painel elétrico, denominado de Quadro de Comando do Reator Tubular. Além disso, a forma como ambos os sistemas foram instalados permite que os mesmos sejam controlados manualmente através de chaves de comando elétrico do tipo *ON-OFF* e um *dimmer* para controle manual da temperatura. O sistema também pode ser controlado automaticamente através do *software* de controle que comanda um controlador automático de potência e transmite uma referência remota para o inversor de frequência que controla a velocidade do agitador. Na Figura C.2 é apresentado um diagrama de processo e instrumentação (*P&I*), conforme a norma *ISA n901-c*, onde é possível visualizar a forma como toda a instrumentação e os dispositivos de controle foram instalados no processo.

Quanto ao sistema de agitação, dois equipamentos foram especificados para viabilizar o processo de instrumentação e automação da agitação do reator tubular vertical. O primeiro deles foi um motor elétrico trifásico

de indução gaiola da WEG S.A. (Figura C.1.a), com as seguintes especificações: 0,5 CV / 1720 RPM / 220-380 Vac / 2,07-1,20 A / 60 Hz / Rend.=68% / $\cos\phi=0,69$. O outro equipamento, um inversor de frequência do mesmo fabricante (Figura C.1.b), (*input*: 200-240 Vac / 50-60 Hz; *output*: 0-240 Vac Trifásico / 0-300 Hz / 2,6 A), série CFW-08, *software* versão 3.9X, foi instalado para controlar a frequência de agitação deste motor elétrico. Estes equipamentos foram ligados ao sistema reacional conforme o esquema representado no diagrama de processo e instrumentação (P&I) mostrado na Figura C.2.

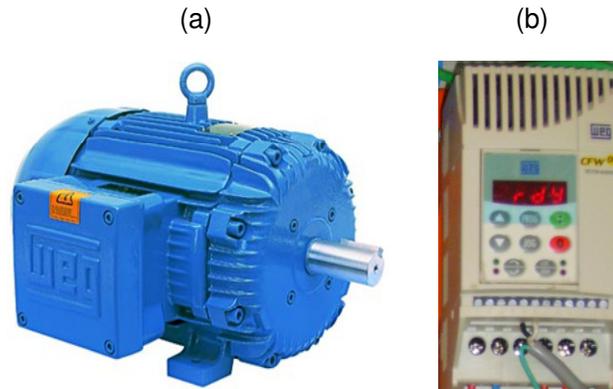


Figura C.1 – Equipamentos utilizados na instrumentação, automação e controle do sistema de agitação: a) motor elétrico; b) inversor de frequência.

Com relação ao controle de temperatura do reator tubular, uma série de equipamentos, dispositivos e acessórios foram especificados e comprados para instrumentar, automatizar e controlar este parâmetro ao longo do equipamento. Termômetros digitais da *INCOTERM Indústria de Termômetros*, com faixa de aplicação entre -50 e 300°C, foram utilizados para a indicação local da temperatura no reator tubular vertical (Figura C.3.a). Cinco destes termômetros foram instalados ao longo do comprimento do reator, conforme apresentado na Figura C.2.

Diametralmente opostos aos termômetros digitais, foram instalados no reator cinco sensores de temperatura (*TE's*). Neste caso, termopares de isolamento mineral do tipo J (material ferro-constantan) da *ECIL Temperatura Industrial* (Figura C.3.b), para uma faixa de medição entre 0 e 150°C, bainha de aço inox 304 L com 10 cm de comprimento e 1,5 mm de diâmetro, foram utilizados para realizar a medição remota da temperatura ao longo do reator tubular vertical. Cada um dos termopares foi conectado a um transmissor de temperatura (*TT*) tipo *APAQ-HCF-T/C* da *INOR Process AS* (Figura C.3.c), com faixa de medição de 0 a 150°C, para permitir a transmissão do sinal de temperatura até a placa de aquisição de dados instalada no microcomputador no qual o *software* de supervisão e controle se encontrava instalado. A placa de aquisição de dados utilizada foi a *Super 12 Bit AD/DA* produzida pela *Decision-Computer* (Figura C.4).

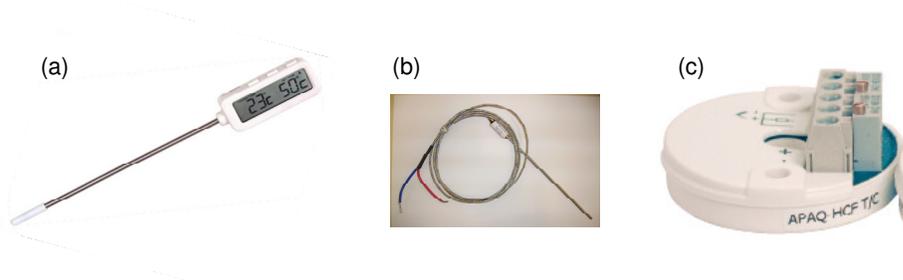


Figura C.3 – Equipamentos utilizados no sistema de aquisição dos dados de temperatura do reator tubular vertical: a) termômetro digital; b) termopar tipo J; c) transmissor de temperatura.



Figura C.4 – Placa de aquisição de dados *Super 12 Bit AD/DA*.

A função específica dos transmissores de temperatura é converter o sinal de voltagem gerado pelo termopar, em mV, para um sinal elétrico com intensidade de 4 a 20 mA. Porém, como as entradas da placa de aquisição de dados apenas permitem operar com sinal de voltagem de 0 a 5 Vcc, o sinal elétrico enviado pelo transmissor de temperatura passa antes por um resistor do tipo *shunt* (Figura C.5) de 250 *ohms* (Ω) para que seja convertido na faixa

de tensão elétrica aceita pela placa. O exemplo a seguir mostra como este sinal elétrico em *ampéres* é transformado em um sinal elétrico em *volts* através da *Lei de Ohm*:

$$U = R.i \quad (\text{c.1})$$

$$U(\text{volts}) = 250(\Omega).4(\text{mA}) = 1(\text{Vcc}) \rightarrow \text{zero vivo} \quad (\text{c.2})$$

$$U(\text{volts}) = 250(\Omega).20(\text{mA}) = 5(\text{Vcc}) \quad (\text{c.3})$$



Figura C.5 – Resistores tipo *shunt* instalados na saída dos transmissores de temperatura.

Todos os equipamentos apresentados até o momento nesta seção, com exceção do motor elétrico e da placa de aquisição de dados, estão fisicamente instalados em um painel elétrico, denominado de Quadro de Comando do reator Tubular (Figura C.6).

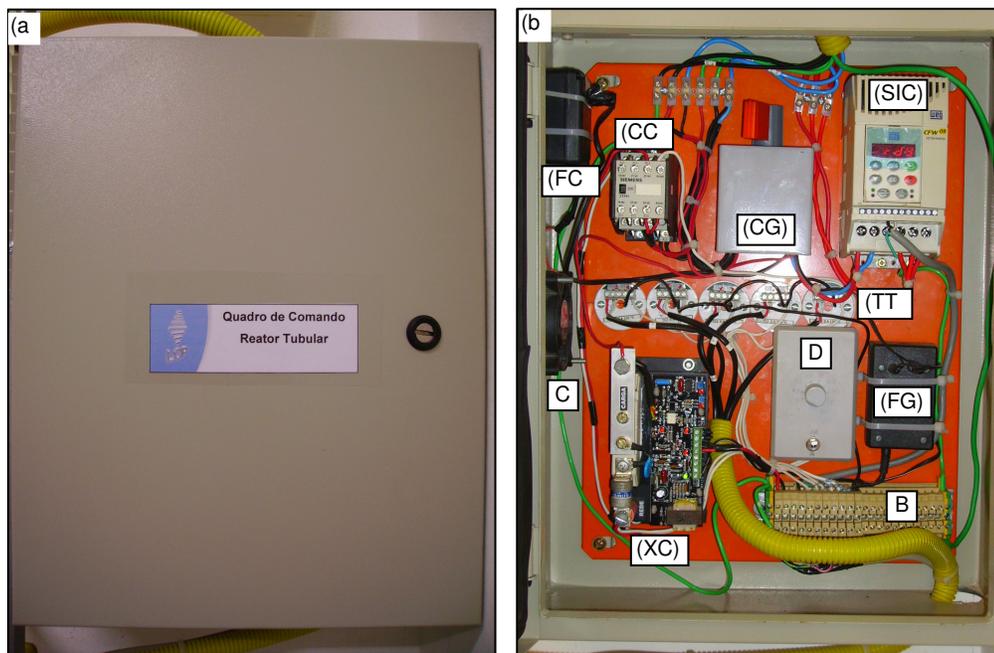


Figura C.6 – Quadro de comando do reator tubular vertical: a) vista externa; b) vista interna - painel elétrico.

Na Figura C.6.b é possível visualizar os detalhes da instalação de praticamente todos os instrumentos eletro-eletrônicos utilizados na automação do reator tubular vertical. Pela parte superior do painel elétrico, tem-se a entrada e saída de alguns cabos (verde, azul, vermelho e preto). O esquema apresentado na Figura C.7 representa a função de cada cabo, mostrando quais os que entram e quais os que saem do painel, pela borneira ou não.

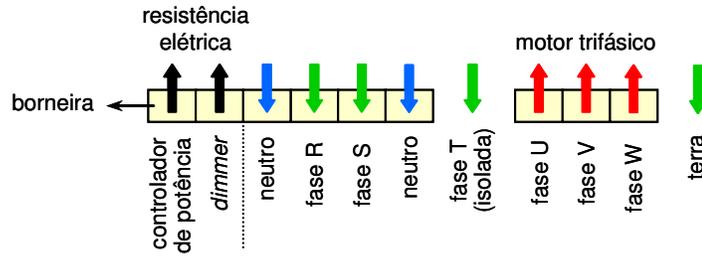


Figura C.7 - Esquema da entrada e saída dos cabos pela parte superior do painel elétrico.

Do lado esquerdo da borneira maior tem-se as duas saídas de sinal para a resistência elétrica, provenientes ou do *dimmer* (capacidade de 600W), indicado por D na Figura C.6.b, ou do controlador digital de potência da marca *LOTI* (série M1252 AFF, tensão de 260 V, 60 Hz, sinal de controle 0-5 Vcc, $i_{m\acute{a}x}=40$ A, 01 fase), indicado por XC na Figura C.6.b. Da esquerda para a direita do esquema apresentado na Figura C.7, nota-se os três cabos verdes que representam as fases provenientes da rede elétrica de 220Vac (fases R, S e T), porém uma delas não está conectada ao painel (fase T) e, por esta razão, encontra-se isolada atrás do mesmo. As fases R e T foram utilizadas para alimentar os instrumentos e as fontes, respectivamente, instaladas no painel. Os cabos azuis representam o neutro, conforme indicado na Figura C.7. Já os cabos vermelhos que passam pela borneira menor são as fases provenientes do inversor de frequência (representado na Figura C.6.b pela sigla *SIC* – controlador e indicador de velocidade) que saem do painel elétrico e alimentam o motor elétrico trifásico. Por se tratar de um motor elétrico, estas fases são convencionalmente chamadas de U, V e W. Finalmente o cabo verde que entra no painel elétrico e não passa pelas borneiras, representado pela última seta do lado direito do esquema apresentado na Figura C.7, é o cabo responsável pelo aterramento de todo o painel elétrico.

As fases R e S são diretamente ligadas a uma chave geral (marca *PRIME*), indicada por CG na Figura C.6.b, localizada na região central da parte superior do painel. A chave geral, quando posicionada na posição LIGA, conforme mostrado na Figura C.6.b, redistribui a energia elétrica proveniente da rede diretamente para o inversor de frequência e para as fontes de 24 Vcc, representadas pelas siglas *FG* (fonte geral) e *FC* (fonte do *cooler*) na mesma figura. A fonte *FC* foi instalada exclusivamente para alimentar o *cooler* do painel elétrico, representado por C na Figura C.6.b. A função do *cooler* é refrigerar o interior do quadro de comando do reator tubular vertical, permitindo assim o funcionamento adequado dos instrumentos eletro-eletrônicos instalados no painel elétrico.

Pela parte inferior do painel elétrico, tem-se a entrada dos sinais provenientes dos termopares instalados no reator, em *milivolts*, através do eletro-duto amarelo apresentado nas Figuras C.6.a e C.6.b. Estes sinais são diretamente enviados para os transmissores de temperatura. Os sinais de saída de cada um destes dispositivos, em *miliampéres* (4 a 20 mA), são enviados para a borneira, representada por B na Figura C.6.b, e conectados aos resistores tipo *shunt* para conversão dos sinais de 4 a 20 mA para 1 a 5 Vcc. Da borneira, os sinais em *volts* são enviados para a placa de aquisição de dados, instalada no microcomputador, através de um cabo paralelo com um conector DB25. Ainda através deste cabo, os sinais de referência remota (*set point*) do controlador digital de potência (*XC*), calculado pelo algoritmo de controle *PID* (Proporcional Integral Derivativo), e do controlador e indicador de

velocidade (*SIC*), são enviados desde a placa de aquisição de dados até o painel elétrico e redistribuídos aos seus respectivos equipamentos.

Com relação ao controle da temperatura do reator tubular, o sistema dispõe de duas opções de operação: manual e automática. Na parte inferior do *dimmer* foi instalada uma chave de comando *ON-OFF* para selecionar o tipo de operação de controle. Quando esta chave estiver posicionada para cima (posição M), o sistema de controle da temperatura do reator tubular opera manualmente e a potência dissipada pela resistência elétrica instalada na região inferior do reator pode ser manipulada girando-se o botão do *dimmer* para a esquerda (aumento da potência) ou direita (diminuição da potência). Caso a chave de comando *ON-OFF* esteja posicionada para baixo (posição A), o sistema deve operar com controle automático de temperatura. Neste caso, os sinais enviados pelos termopares até a placa de aquisição de dados são utilizados em um algoritmo de controle *PID* presente no código fonte do *software* de monitoramento e controle desenvolvido. Este algoritmo fornece uma referência remota de 4 a 20 mA ao controlador digital de potência (*XC*) que, através de manipulações do ângulo de fase da senóide, controla a potência dissipada pela resistência elétrica para o interior do reator tubular vertical. Na Figura C.2 é possível visualizar as malhas de controle manual e automático do reator tubular vertical.

No presente trabalho, apesar do *software* desenvolvido contemplar o algoritmo de controle em seu código fonte para um controlador do tipo *PID*, nenhum parâmetro para este controlador foi calculado, uma vez que problemas operacionais com o reator tubular vertical impediram a realização de testes de caracterização do sistema e possíveis testes de controle com os parâmetros projetados para o controlador em questão. Desta forma, todos os experimentos realizados nesta tese com o reator tubular vertical agitado foram conduzidos com o controle da temperatura do reator sendo efetuado de forma manual através do *dimmer*.

2) *Software de Supervisão e Controle do Reator Tubular Vertical*

O *Software de Supervisão e Controle de Reator Tubular Vertical*, como o próprio nome sugere, permite ao usuário supervisionar e controlar a temperatura interna do reator tubular vertical e a frequência da rotação do motor elétrico no qual a haste contendo um ou mais conjuntos de impelidores (sistema de agitação) está conectada. Na Figura C.8 é apresentada a tela principal do *software* desenvolvido. A partir desta tela, o usuário visualiza o sinótico do processo durante a execução do mesmo (monitoramento dos principais parâmetros), acessa e altera os parâmetros de controle do processo, inicia e pára a aquisição dos dados do processo, e manipula arquivos de salvamento dos parâmetros do controlador *PID*.

Na Figura C.9 observa-se a tela para monitoramento gráfico das temperaturas do reator e das saídas em volts (V) dos sinais enviados à resistência elétrica e ao agitador mecânico (motor elétrico). Nesta tela o usuário pode acompanhar a evolução da temperatura do reator tubular vertical ao longo da reação nos cinco distintos pontos de monitoramento simultaneamente. Além disso, é possível comparar estas temperaturas com o *set point* (*SP*) definido pelo usuário quando o controle da temperatura estiver sendo realizado automaticamente.

Na Figura C.10 é apresentada a tela dos parâmetros de calibração dos termopares e seleção de arquivo para salvamento dos dados obtidos do processo. Este procedimento de calibração foi necessário porque os dados de 1 a 5 Vcc recebidos pela placa a partir do processo ainda necessitavam ser convertidos para a temperatura de forma que o usuário tivesse acesso, na tela do sinótico do processo (Figura 3.14), às temperaturas do processo e não aos sinais em volts provenientes da instrumentação. Os detalhes desta calibração serão apresentados na seção 3.

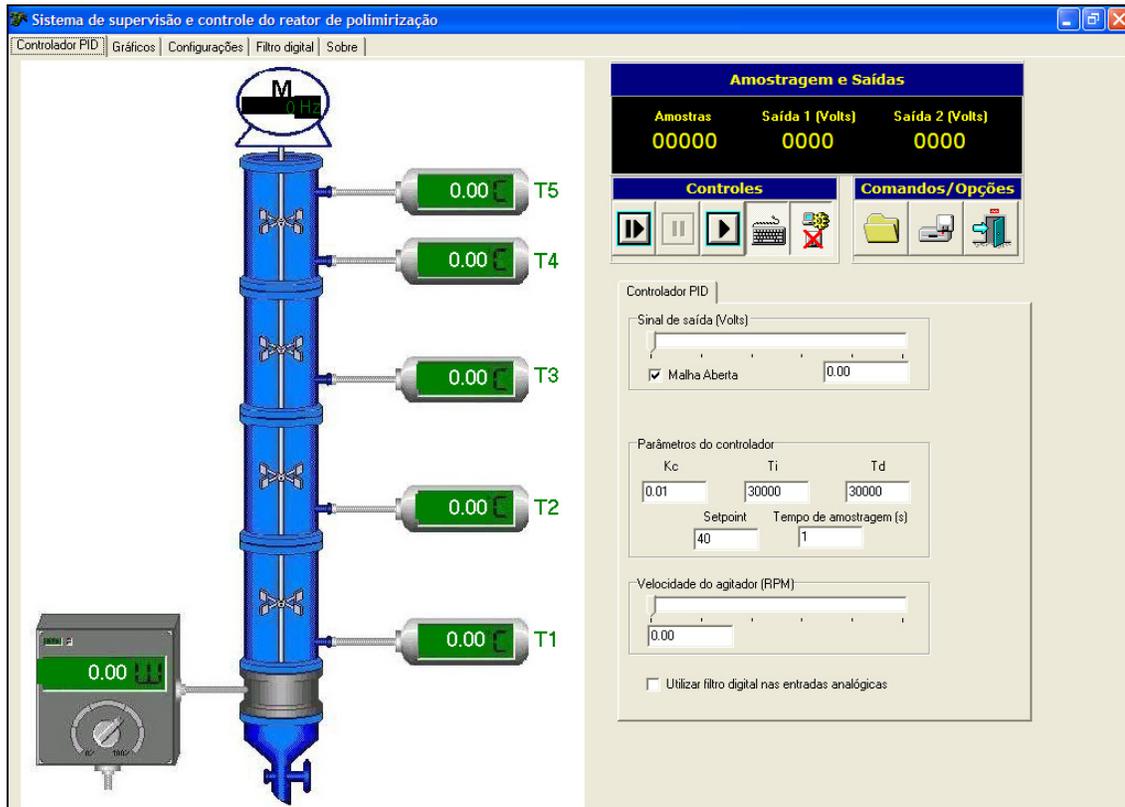


Figura C.8 – Tela principal do Software de Supervisão e Controle do Reator Tubular Vertical: sinótico do processo, parâmetros do controlador, controles do *software* e manipulação arquivos de salvamento dos parâmetros do controlador *PID*.



Figura C.9 – Tela para monitoramento gráfico das temperaturas do reator (°C) e das saídas em volt (V) da resistência e do agitador.

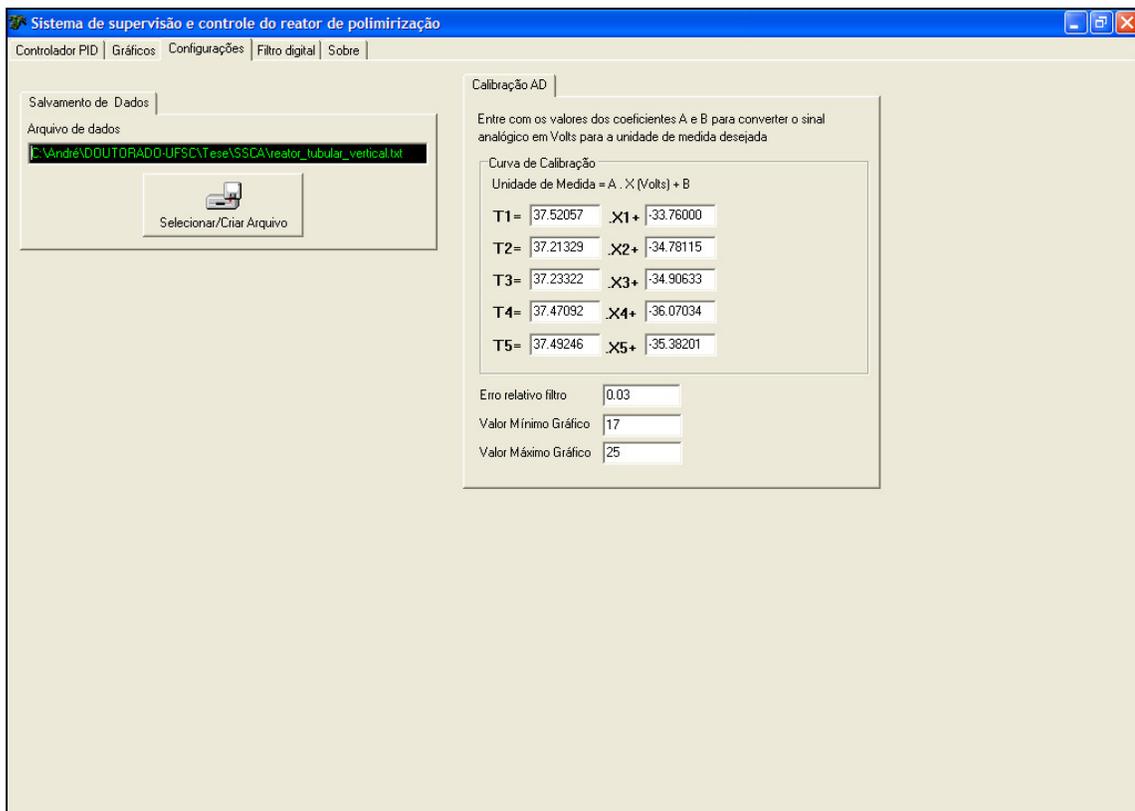


Figura C.10 – Tela dos parâmetros de calibração dos termopares e seleção de arquivo para salvamentos dos dados obtidos do processo.

Na Figura C.11 observa-se a tela responsável pelo monitoramento dos dados referentes ao filtro digital aplicado nos dados obtidos do processo. O filtro digital foi utilizado para suavizar as oscilações nos valores das temperaturas do reator tubular vertical, observados pelo usuário na tela de monitoramento gráfico deste parâmetro (Figura C.9). A estratégia de seleção pelo filtro digital dos valores de temperatura a serem mostrados no gráfico da Figura C.9 compreende a aquisição de cinco amostras do processo em um tempo determinado pelo usuário, o cálculo da média destes valores e o cálculo do desvio padrão para cada valor amostrado. O valor amostrado que apresentar o menor desvio padrão com relação à média destes cinco valores amostrados é selecionado e mostrado no gráfico da Figura C.9.

Finalmente, na Figura C.12 é possível visualizar a tela onde todas as informações sobre o *software* estão disponíveis, como a versão, o autor e a pessoa responsável pela adaptação do *software*, contatos para suporte técnico, além do manual da placa de aquisição de dados *Super 12 Bit AD/DA*.

Filtro digital					
Canal	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Desvio 1	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Desvio 2	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Desvio 3	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Desvio 4	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Desvio 5	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Penalizações	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Valor anterior	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Valor lido	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Erro relativo	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Erro prog	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00

Figura C.11 – Tela para monitoramento dos dados referentes ao filtro digital dos dados obtidos do processo.



Figura C.12 – Tela com as informações do *software* (versão, autores e contatos).

Nas Figuras C.8, C.9 e C.11, não há indicação alguma de valores porque o *software* não estava funcionando no momento que as imagens das telas foram capturadas.

3) Calibração dos Conjuntos Sensor-Transmissor de Temperatura

Os sensores de temperatura da marca *ECIL Temperatura Industrial* e os transmissores da marca *INOR Process AS* adquiridos, por não virem calibrados de fábrica, necessitaram passar por um processo de calibração. Para isso, o Laboratório de Temperatura e Umidade da Fundação Centro de Referência em Tecnologias Inovadoras (*CERTI*) foi contratado para realizar a calibração dos cinco conjuntos sensor-transmissor em uma faixa de temperatura que englobasse a temperatura de operação dos mesmos, ou seja, a temperatura de polimerização desejada (84°C). As temperaturas selecionadas para calibração de cada conjunto foram de 50, 80 e 120°C. Conforme o procedimento de calibração empregado pela Fundação *CERTI*, em concordância com a norma NBR ISO/IEC 17025, cada termopar a calibrar (*SMC* – sistema de medida a calibrar) foi montado junto ao termômetro padrão (*SMP* – sistema de medida padrão) e imerso em meio termicamente controlado (profundidade de imersão de 100 mm). Após o sistema atingir a temperatura desejada, aguardou-se 10 minutos para garantir a estabilidade térmica do mesmo para iniciar o processo de calibração. Os pontos de calibração referenciados no *SMP* foram lidos no multímetro acoplado ao transmissor de temperatura que estava conectado no termopar a calibrar. Foram realizados 10 ciclos de medição com intervalos de 1,0 minuto entre as leituras. As correções de temperatura para cada uma das medições dos conjuntos em cada uma das três temperaturas de calibração variaram entre 1,1 e 3,4°C. Maiores

detalhes dos resultados desta calibração podem ser encontrados nos certificados de calibração emitidos pela Fundação *CERTI*.

Além da calibração dos conjuntos termopares-transmissores de temperatura realizados pela Fundação *CERTI*, necessitou-se ainda de uma calibração destes conjuntos para permitir que o usuário visualizasse na tela do sinótico do processo os valores reais de temperatura, e não os valores em *volts* emitidos pelos conjuntos termopar-transmissor-resistor *shunt* (subentende-se que o resistor faz parte do transmissor de temperatura e, portanto, o conjunto de medição será referenciado apenas como termopar-transmissor) e processados pela placa de aquisição de dados. Para obter as curvas de calibração apresentadas na Figura C.10 para cada conjunto de medição da temperatura, os sinais analógicos emitidos em *volts* por cada conjunto durante um teste de aquecimento (apenas água, N=300 RPM e três impelidores) foram correlacionados de forma linear às respectivas temperaturas indicadas nos termômetros digitais instalados no reator diametralmente opostos a cada um dos sensores de temperatura (termopar tipo J). Os sinais emitidos por cada conjunto termopar-transmissor e as respectivas temperaturas indicadas nos termômetros digitais são apresentados nas figuras a seguir.

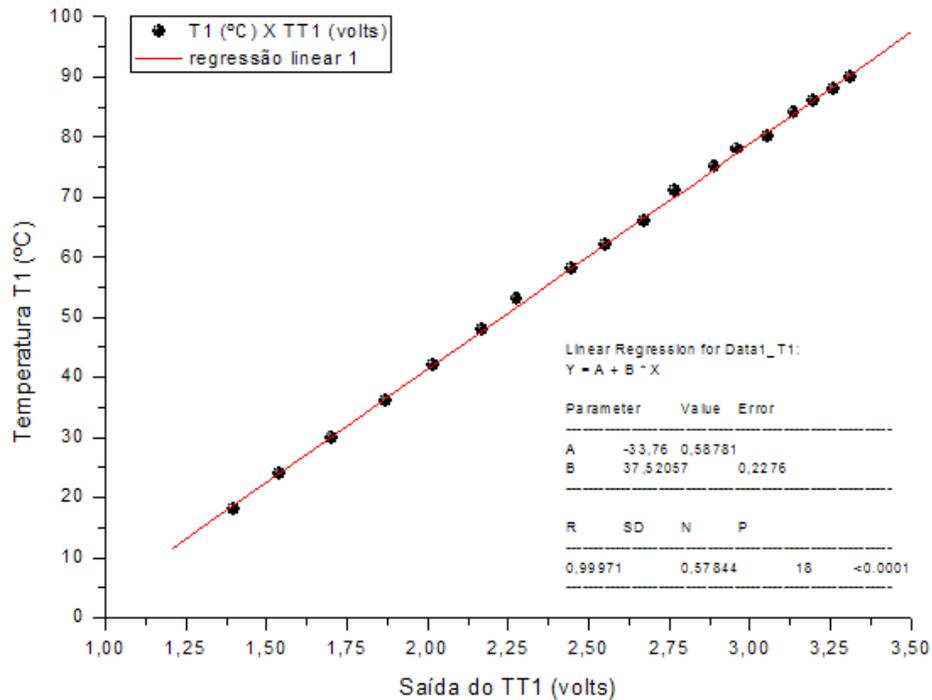


Figura C.13 – Curva de calibração para conversão do sinal de saída do conjunto termopar-transmissor 1 (TE1-TT1) em *Volts* para temperatura em grau *Celsius*.

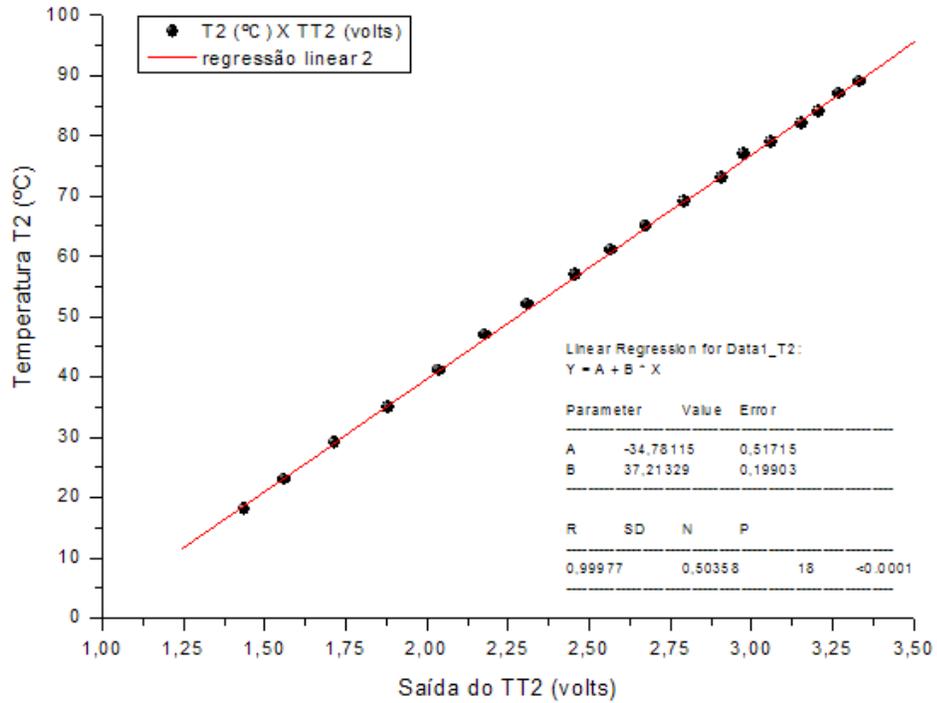


Figura C.14 – Curva de calibração para conversão do sinal de saída do conjunto termopar-transmissor 2 (TE2-TT2) em *Volts* para temperatura em grau *Celsius*.

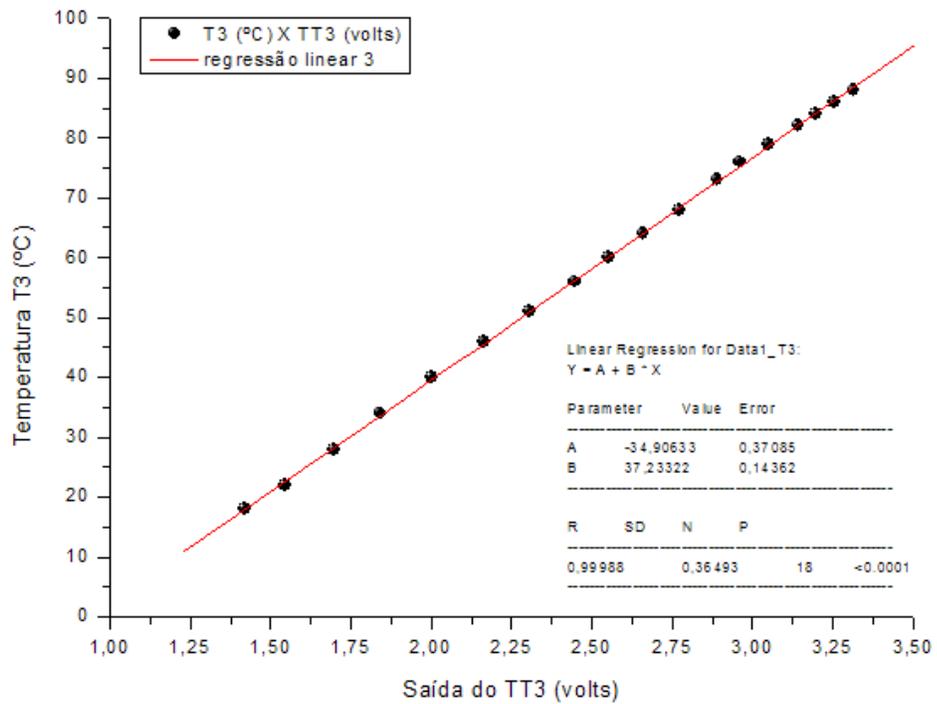


Figura C.15 – Curva de calibração para conversão do sinal de saída do conjunto termopar-transmissor 3 (TE3-TT3) em *Volts* para temperatura em grau *Celsius*.

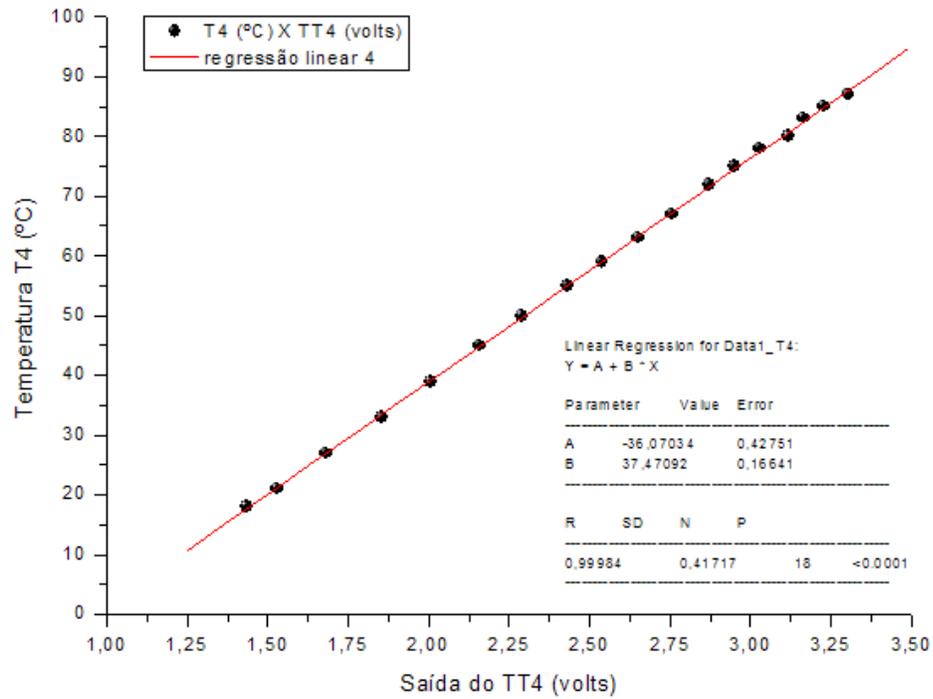


Figura C.16 – Curva de calibração para conversão do sinal de saída do conjunto termopar-transmissor 4 (TE4-TT4) em *Volts* para temperatura em grau *Celsius*.

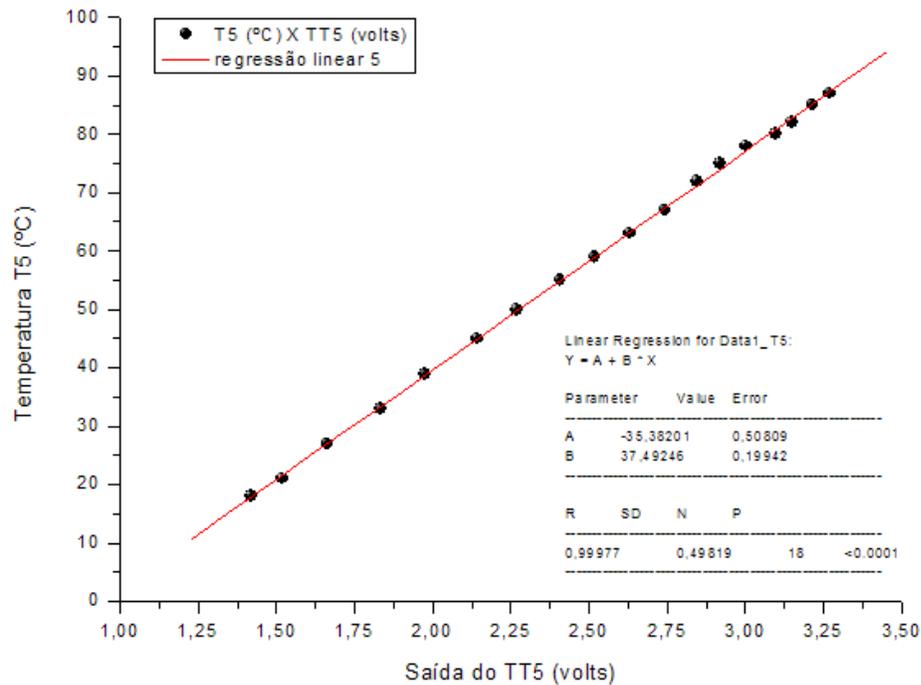


Figura C.17 – Curva de calibração para conversão do sinal de saída do conjunto termopar-transmissor 5 (TE5-TT5) em *volts* para temperatura em grau *Celsius*.

De acordo com as regressões lineares dos dados apresentados nas Figuras C.13, C.14, C.15, C.16 e C.17, foram obtidas as seguintes curvas de calibração, que na realidade são representadas por uma relação linear (reta) entre os dados de saída em *volts* dos transmissores e as temperaturas indicadas pelos termômetros digitais. Estas relações foram utilizadas no *software* (Figura C.10) de modo a permitir ao usuário a visualização de valores de temperatura na tela do sinótico do processo (Figura C.8) e na tela de monitoramento gráfico deste parâmetro (Figura C.9).

$$T1(^{\circ}\text{C}) = 37,52057.(\text{saída TT1 em volts}) - 33,76000 \quad (\text{c.4})$$

$$T2(^{\circ}\text{C}) = 37,21329.(\text{saída TT2 em volts}) - 34,78115 \quad (\text{c.5})$$

$$T3(^{\circ}\text{C}) = 37,23322.(\text{saída TT3 em volts}) - 34,90633 \quad (\text{c.6})$$

$$T4(^{\circ}\text{C}) = 37,47092.(\text{saída TT4 em volts}) - 36,07034 \quad (\text{c.7})$$

$$T5(^{\circ}\text{C}) = 37,49246.(\text{saída TT5 em volts}) - 35,38201 \quad (\text{c.8})$$

Com este último procedimento de calibração, o processo de instrumentação e automação do reator tubular vertical foi concluído, deixando o sistema reacional totalmente apto para que o sistema de controle automatizado pudesse ser implementado. Porém, pelas razões já citadas anteriormente, esta etapa não foi executada na presente tese de doutorado.