

OLIGOMERIZAÇÃO E POLICONDENSAÇÃO EM ESTADO FUNDIDO DO
POLI(TEREFTALATO DE ETILENO) - ESTUDO EXPERIMENTAL E DE
MODELAGEM DA CURVA DE DISTRIBUIÇÃO DE PESOS MOLECULARES.

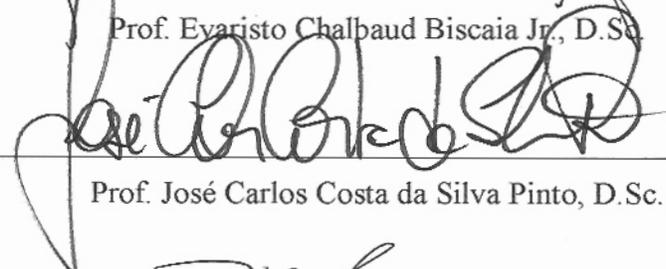
Jackson Araujo de Oliveira

TESE SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DA COORDENAÇÃO DOS
PROGRAMAS DE PÓS-GRADUAÇÃO DE ENGENHARIA DA UNIVERSIDADE
FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS
NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE DOUTOR EM CIÊNCIAS
EM ENGENHARIA QUÍMICA.

Aprovada por:



Prof. Evaristo Chalbaud Biscaia Jr., D.Sc.



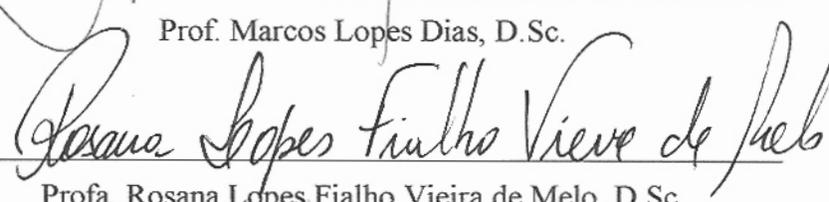
Prof. José Carlos Costa da Silva Pinto, D.Sc.



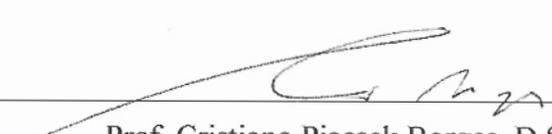
Prof. Reinaldo Giudici, D.Sc.



Prof. Marcos Lopes Dias, D.Sc.



Profa. Rosana Lopes Fialho Vieira de Melo, D.Sc.



Prof. Cristiano Piacsek Borges, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ – BRASIL
MARÇO DE 2006

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

OLIVEIRA, JACKSON ARAUJO

Oligomerização e Policondensação em Estado Fundido do Poli(Tereftalato de Etileno) – Estudo Experimental e de Modelagem da Curva de Distribuição de Pesos Moleculares [Rio de Janeiro] 2006

VIII, 208 p. 29,7 cm (COPPE/UFRJ, D.Sc., Engenharia Química, 2006)

Tese – Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE

1. Poli(Tereftalato de Etileno)
2. Distribuição de Pesos Moleculares
3. Modelagem Matemática

I. COPPE/UFRJ II. Título (série)

Dedicatória

A Deus

A meus pais

À minha esposa e meu filho

A meus familiares e amigos

Agradecimentos

Aos professores José Carlos e Evaristo, pelos ensinamentos e por confiarem no meu trabalho.

Ao Programa de Engenharia Química da COPPE, ambiente exemplar no desenvolvimento científico.

À empresa Braskem S.A., pelo apoio técnico e financeiro na forma de um projeto desenvolvido conjuntamente com este trabalho. Em particular, sou grato a Cynthia Dantas e a Mércia.

Ao CNPq, pelo suporte financeiro dado através de bolsa de pesquisa.

À professora Rosana Melo, pelo apoio e participação no desenvolvimento do projeto com a Braskem.

Aos amigos do LMSCP, pelo prazer de compartilhar as alegrias nas nossas muitas horas de trabalho, dia a dia.

Aos amigos de apartamento, Marcelo e Márcia Castoldi (2002-2003) e Rossano Gambetta (2004-2006), pela convivência excelente.

A todos aqueles que fizeram parte em muitos momentos importantes desta tese, Fabiano (Domfab), Fabrício e Silvia, Marcelo Lenzi, Rossano (Rossas), Bentes e Helen, Herval, Lívia (Sobrinha), Ana Karla, Amaro (Boquinha), Antônio Martins (Tonhão), Heloísa (D. Helô), Leandro, Márcio Schwaab, Geraldo Crosseti, Zé e Márcia, Príamo, Márcio Nele, Álvaro (Major) e Cris, Cecília, Karina, Marcelo e Ariane, Vitor (IC), Matheus (IC), Luizinho, Gisele, Regina, Carol, Diego, Marques, Viviane, Jorge, Luciana e Valéria.

Aos meus pais, Pedro e Gizélia, à minha irmã Solange e à minha tia Eunice. Vocês fazem parte da minha vida de forma bastante especial.

A minha esposa Arivânia e ao meu filhinho Caio Vinícius. Durante grande parte deste trabalho estive distante de vocês. Mesmo assim, vocês foram pacientes e fortes, suportando toda a minha ausência. Apenas gostaria de dizer que amo muito vocês.

Resumo da Tese apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Doutor em Ciências (D.Sc.)

OLIGOMERIZAÇÃO E POLICONDENSAÇÃO EM ESTADO FUNDIDO DO
POLI(TEREFTALATO DE ETILENO) - ESTUDO EXPERIMENTAL E DE
MODELAGEM DA CURVA DE DISTRIBUIÇÃO DE PESOS MOLECULARES

Jackson Araujo de Oliveira

Março / 2006

Orientadores: Evaristo Chalbaud Biscaia Jr.

José Carlos Costa da Silva Pinto

Programa: Engenharia Química

Neste trabalho, foi realizado um estudo experimental e de modelagem dos estágios de oligomerização e policondensação em estado fundido para formação do poli(tereftalato de etileno) (PET) via rota do tereftalato de dimetila (DMT) com etileno glicol (EG).

Quanto à parte experimental, polimerizações foram realizadas em diferentes condições operacionais (perfil de temperatura e pressão, concentração de catalisadores, razão molar dos reagentes iniciais) num reator semibatelada montado para estudos cinéticos de policondensações. Amostras do polímero foram coletadas durante as reações e foram analisadas por cromatografia por permeação em gel (GPC) com o propósito de avaliar a evolução da curva de distribuição de pesos moleculares (CDPM) do polímero. Analogamente, o condensado formado ao longo da polimerização foi removido e sua composição foi analisada por cromatografia gasosa.

Um modelo matemático foi desenvolvido com o propósito de descrever a evolução da CDPM do PET durante os dois estágios. A partir de um mecanismo cinético completo, foi desenvolvido um conjunto de rigorosas equações de balanço molar para cada espécie em reação. Efeitos da transferência de massa, da termodinâmica e da variação volumétrica do sistema foram levados em conta no desenvolvimento do modelo. Duas abordagens numéricas baseadas na técnica de colocação ortogonal adaptativa e na técnica de elementos finitos foram propostas para reduzir a dimensão do problema. Uma estratégia para a estimação dos parâmetros do modelo foi implementada e alguns dados foram usados na validação do mesmo. Os resultados mostraram um satisfatório desempenho do modelo na descrição da evolução da CDPM do PET e do condensado removido durante os dois estágios estudados.

Abstract of Thesis presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfilment of the requirements for the degree of Doctor of Science (D.Sc.)

OLIGOMERIZATION AND POLYCONDENSATION OF POLY(ETHYLENE TEREPHTHALATE) IN THE MELT STATE – EXPERIMENTAL AND MODELING STUDY OF MOLECULAR WEIGHT DISTRIBUTIONS

Jackson Araujo de Oliveira

March / 2006

Advisors: Evaristo Chalbaud Biscaia Jr.

José Carlos Costa da Silva Pinto

Department: Chemical Engineering

The main objective of this work is to present a theoretical and experimental study of the transesterification and melt polycondensation for production of Poly(ethylene terephthalate) (PET) from dimethyl terephthalate (DMT) and ethylene glycol (EG).

Regarding the experimental study, polymerizations were performed at different operating conditions (catalyst concentration, feed molar rate EG:DMT, temperature and pressure profiles) using a semibatch reactor. The condensed product formed during the two reaction stages was removed cumulatively and its composition was analyzed by gas chromatography. Samples of the polymer were obtained at the end of the transesterification step and during melt polycondensation. These samples were analyzed by gel permeation chromatography (GPC) in order to evaluate the evolution of the molecular weight distribution (MWD) during the polymerization.

In addition, a mathematical model was built to describe the changes of the MWD during the oligomerization and melt polycondensation of PET. By assuming a kinetic mechanism, a set of mass balance equations was developed for each individual chemical species. Mass transfer and thermodynamic effects were also taken into account during development of the model. Two numerical approaches (based on orthogonal collocation and finite elements techniques) were proposed to reduce the dimension of the problem. The model parameters were estimated using two estimation methods: particle swarm optimization and maximum likelihood. The experimental data were used for validation of the mathematical model. The results showed that the model is able to describe the evolution of the MWD of the PET during the transesterification and melt polycondensation steps.

ÍNDICE

Capítulo I - Introdução	1
<i>Introdução</i>	1
Capítulo II - Revisão Bibliográfica	5
2.1 – O Poli (tereftalato de etileno) – (PET)	5
2.1.1 – Definição Geral.....	5
2.1.2 – Estrutura e propriedades gerais.....	5
2.1.3 – Processamento e aplicações.....	12
2.2 – Rotas químicas e estágios de obtenção do PET	14
2.2.1 – Estágio de oligomerização	17
2.2.1.1 – Transesterificação a partir do DMT com EG	17
2.2.1.1.1 – Modelagem da transesterificação do DMT e EG	32
2.2.1.1.2 – Otimização da transesterificação do DMT e EG	47
2.2.1.2 – Esterificação direta do TPA com EG	50
2.2.1.2.1 – Modelagem da esterificação do TPA com EG	54
2.2.2 – Estágio de policondensação em estado fundido	57
2.2.2.1 – Pré-polimerização	57
2.2.2.1.1 – Modelagem da etapa de pré-polimerização	60
2.2.2.1.2 – Otimização da etapa de pré-polimerização	63
2.2.2.2 – Etapa de finalização	64
2.2.2.2.1 – Modelagem da etapa de finalização	66
2.2.2.2.2 – Otimização da etapa de finalização	74
2.2.3 – Estágio de policondensação em estado sólido	77
2.3 – <i>Desafios ainda existentes quanto à modelagem dos dois primeiros estágios de produção do PET</i>	81

Capítulo III – Estudo Experimental	82
3.1 – <i>Introdução</i>	82
3.2 – <i>Unidade Experimental</i>	83
3.3 – <i>Materiais e Metodologias</i>	86
3.3.1 – <i>Rota Química</i>	86
3.3.2 – <i>Reagentes</i>	86
3.3.3 – <i>Procedimento da Polimerização</i>	86
3.3.4 – <i>Caracterização das Amostras</i>	88
3.3.5 – <i>Corridas Experimentais</i>	96
Capítulo IV – Estudo de Modelagem	107
4.1 – <i>Desenvolvimento do Modelo Matemático</i>	107
4.2 – <i>Modelo Cinético Reduzido</i>	124
4.3 – <i>Abordagens Numéricas</i>	135
4.3.1 – <i>Técnica de Colocação Ortogonal Adaptativa</i>	136
4.3.2 – <i>Técnica de Elementos Finitos</i>	148
4.4 – <i>Conclusões</i>	156
Capítulo V – Resultados e Discussões	158
5.1 – <i>Introdução</i>	158
5.2 – <i>Estimação de Parâmetros do Modelo Matemático</i>	159
5.3 – <i>Resultado da Estimação de Parâmetros</i>	164
5.4 – <i>Validações</i>	170
5.5 – <i>Conclusões</i>	176
Capítulo VI – Conclusões e Sugestões	177
Referências Bibliográficas	180
Anexo I	188
Anexo II	195

INTRODUÇÃO

Resumo: Este capítulo apresenta os objetivos, a motivação, a relevância e os desafios enfrentados neste trabalho, descrevendo de forma sucinta o estudo documentado nesta tese.

O Poli(tereftalato de etileno) (PET) é um dos termoplásticos mais importantes do mundo, tanto do ponto de vista comercial quanto da enorme gama de possíveis aplicações. O PET foi descoberto na Inglaterra em 1941 por Whinfield e Dickson. A sua produção industrial teve início na década de 50, mas somente após a expiração das patentes originais é que diversos países começaram a produzir e comercializar esta resina em larga escala, com a aplicação voltada basicamente para o setor de fibras de poliéster (Stoyko Fakirov, 1997). O crescimento exponencial da produção de PET ao longo dos anos retrata com clareza a conquista marcante deste polímero no mercado mundial de plásticos, como mostra a Figura 1.1.

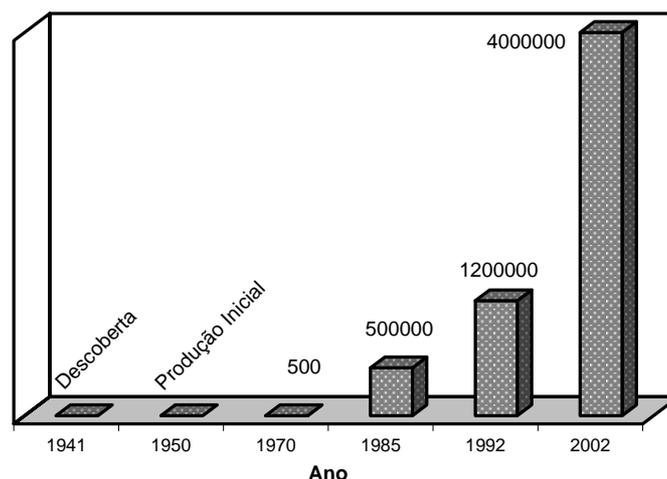


Figura 1.1 – Evolução da produção mundial de PET em toneladas (Stoyko Fakirov, 1997).

No Brasil, o PET apenas foi introduzido no final da década de 70, alcançando uma produção em larga escala a partir de 1993, com o surgimento e o rápido aumento do segmento

de garrafas de refrigerantes (Fonte: ABEPET). A Figura 1.2 apresenta a evolução nos últimos anos da produção, do consumo (apenas no setor de embalagens) e da reciclagem de PET no Brasil, e demonstra uma tendência crescente nas três atividades. Embora o PET seja um produto que apresente um dos maiores índices de crescimento em consumo no país (acima de 2200% na última década), é possível dizer, comparando-se à vasta distribuição de aplicações da resina PET no Brasil e no mundo (Figura 1.3), que o PET conta com um mercado ainda em ascensão, já que é possível identificar vários segmentos de aplicação ainda não plenamente explorados.

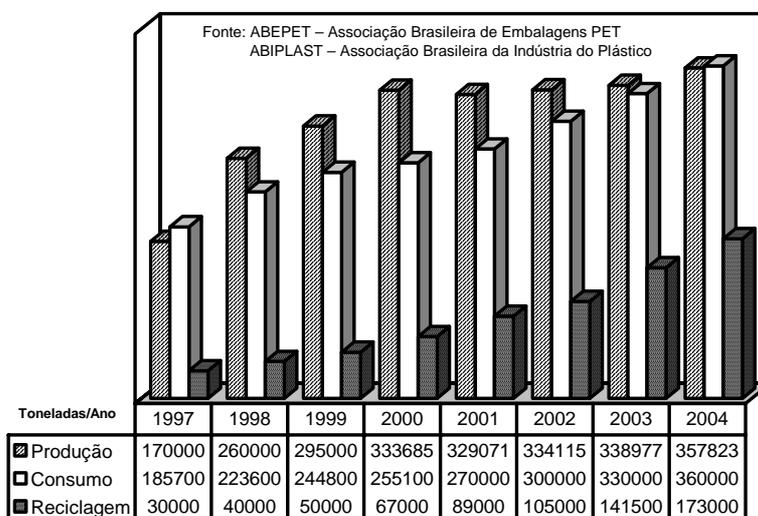


Figura 1.2 – Produção, consumo no setor de embalagens e reciclagem da resina PET no Brasil (ABEPET e ABIPLAST).

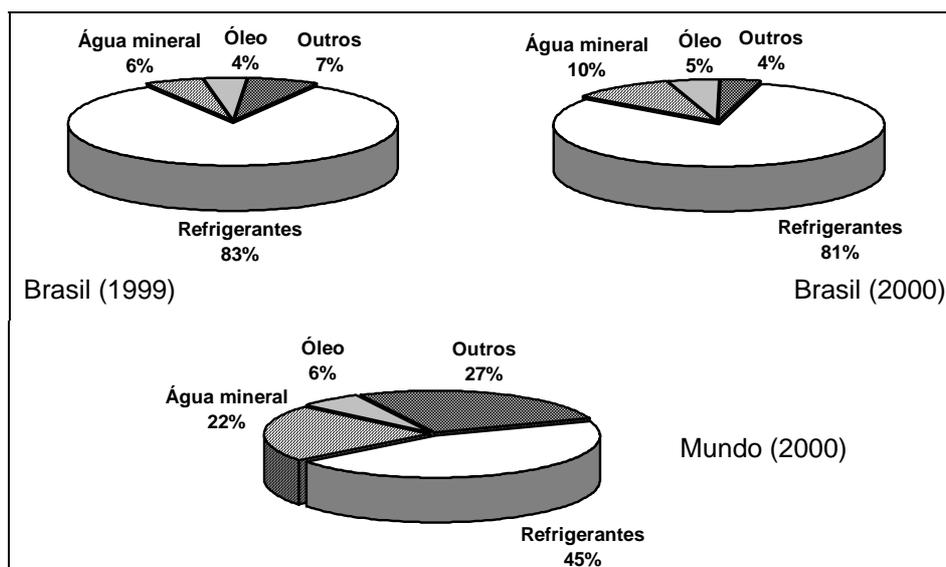


Figura 1.3 – Distribuição das aplicações da resina PET no Brasil e no mundo.

O sucesso comercial do PET, aliado à versatilidade de uso, deve-se em grande parte à combinação de algumas características deste material, tais como transparência, resistência mecânica, propriedades de barreira a gases, leveza e brilho. Além destas características, o PET é considerado um material ecologicamente correto por ser inerte e por ser completamente reciclável. É importante mencionar que a reciclagem do PET, além dos benefícios ambientais, constitui uma importante atividade econômica para a produção de cordas, de peças injetadas para utensílios domésticos e para a indústria automobilística, de embalagens para não-alimentícios, de fibras para a indústria têxtil, etc.

Embora o PET seja um material versátil, tanto do ponto de vista de mercado quanto das diversas aplicações, é essencial o desenvolvimento de *grades* com propriedades melhoradas e a redução dos custos de produção e processamento desta resina para que se mantenha e aumente sua participação no mercado de polímeros.

Durante o processo de fabricação dos polímeros em geral, o monitoramento e o controle da curva de distribuição de pesos moleculares (CDPM) é de grande interesse prático, já que, a partir desta propriedade, é possível inferir de forma segura outras propriedades físicas e reológicas que caracterizam o produto final. Como a medida da CDPM em tempo real constitui ainda um desafio tecnológico, o desenvolvimento de modelos matemáticos capazes de descrever a variação da CDPM das resinas durante a polimerização é de fundamental importância para a definição de políticas operacionais otimizadas que conduzam a produtos finais com propriedades específicas.

Este trabalho tem como objetivo principal desenvolver um modelo matemático capaz de descrever a evolução de toda a CDPM do PET durante os estágios de oligomerização e policondensação em estado fundido, com base em dados cinéticos obtidos em diferentes condições operacionais numa unidade semibatelada de policondensação.

Alguns aspectos motivadores para o desenvolvimento deste trabalho podem ser citados: a relevância prática e econômica da resina PET; o interesse industrial de melhorar os processos de produção de PET; a falta de modelos matemáticos adequados para avaliar a variação da CDPM durante as reações de policondensações; e a busca de diferentes estratégias e políticas operacionais que permitam a obtenção de resinas PET com propriedades otimizadas.

No Capítulo 2 é apresentada uma discussão sucinta sobre trabalhos publicados a respeito do PET, abordando tópicos referentes aos usos e propriedades, aos processos industriais existentes, às rotas químicas de obtenção, aos mecanismos cinéticos propostos para explicar a polimerização, aos processos estabelecidos no Brasil e aos estudos de modelagem, com enfoque na natureza dos modelos já desenvolvidos e nos desafios ainda não solucionados.

No Capítulo 3 é feita uma discussão dos dados experimentais obtidos a partir de uma unidade laboratorial montada para a realização das policondensações. Também neste capítulo é realizada uma discussão das metodologias usadas para conduzir as polimerizações e das técnicas empregadas para caracterizar os produtos.

No Capítulo 4, um modelo matemático completo é desenvolvido para descrever os estágios de oligomerização e policondensação em estado fundido do PET. Duas abordagens numéricas são propostas com a finalidade de reduzir a dimensão do sistema de equações do modelo. Os desempenhos das diferentes abordagens são avaliados usando-se uma versão reduzida do modelo.

No Capítulo 5 são discutidos os resultados gerais da tese, incluindo a estratégia de estimação dos parâmetros do modelo e a validação do mesmo com os dados experimentais.

Por fim, no Capítulo 6, são feitas conclusões sobre o estudo realizado nesta tese e são feitas sugestões para trabalhos complementares, ressaltando a importância do assunto estudado e mostrando que, apesar dos bons ajustes, algumas modificações podem ainda ser implementadas com o propósito de melhorar o entendimento de algumas questões.

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Resumo: Neste capítulo é feita uma apresentação geral sobre vários aspectos relacionados ao PET, tais como: usos e propriedades, processos industriais e rotas químicas de obtenção, mecanismos cinéticos propostos para explicar a polimerização e modelos matemáticos desenvolvidos.

2.1) O Poli(tereftalato de etileno) – (PET)

2.1.1) Definição geral

O Poli(tereftalato de etileno) (PET) pode ser classificado quimicamente como um polímero poliéster, aromático, linear e termoplástico.

2.1.2) Estrutura e propriedades gerais

Ao longo desta seção, Brandrup *et al.* (1999) e Mark *et al.* (1988) foram as principais referências consultadas para descrever as propriedades gerais do PET.

- **Estrutura Química**

A unidade de repetição do PET possui massa molar 192 Da e é representada pela estrutura molecular da Figura 2.1.

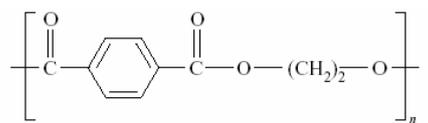
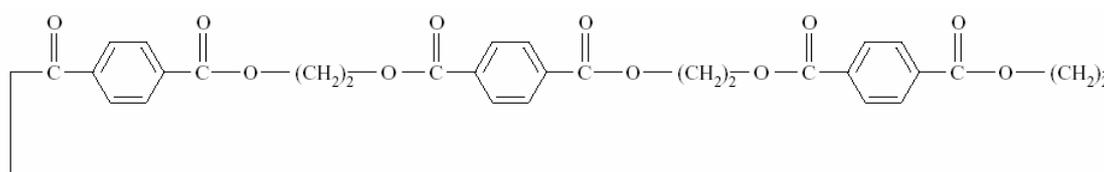
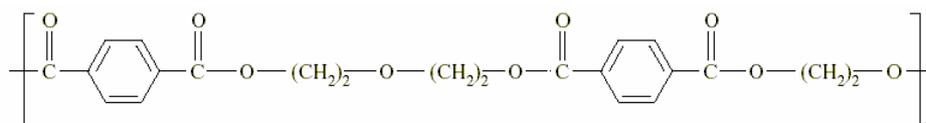


Figura 2.1 – Unidade de repetição da estrutura molecular do PET.

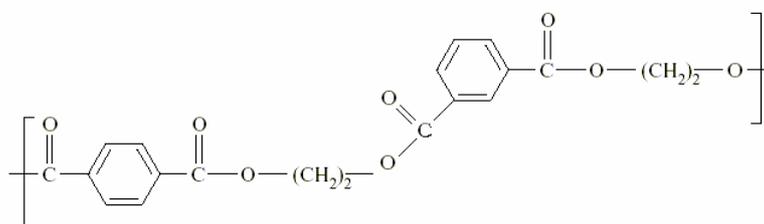
Em tese, a estrutura química do PET não pode ser completamente figurada pela conformação molecular linear (como normalmente é apresentado), já que possíveis oligômeros cíclicos (Figura 2.2a), na ordem de 2% – 5%, podem ser formados durante o processo de polimerização no estado fundido (Gupta e Kumar, 1987). A presença destes oligômeros cíclicos livres pode produzir irregularidades na superfície das resinas de PET extrudadas na forma de filmes ou fibras, devido à tendência de migração destes oligômeros cíclicos para a superfície dos materiais processados. Um outro “defeito” estrutural do PET, que afeta significativamente as propriedades mecânicas, térmicas e de estabilidade da resina final, é a presença de 2% – 3% de dietileno glicol (DEG) incorporado às cadeias na forma de copolímero (Figura 2.2b). Em particular, os dois “defeitos” citados acima ocorrem principalmente por causa das condições operacionais praticadas durante a polimerização. No entanto, uma prática comum usada no ambiente industrial para reduzir levemente a cristalinidade do PET é a introdução intencional de um “defeito” na estrutura das cadeias, através da incorporação de pequenas quantidades de ácido isoftálico (IPA) como comonômero de estrutura copolimérica do PET (Figura 2.2c).



(a)



(b)



(c)

Figura 2.2 – Representações de “defeitos” estruturais na cadeia de PET resultantes (a) da formação de um típico trímero cíclico, (b) da incorporação de uma molécula de DEG e (c) da copolimerização com IPA.

- **Morfologia**

A morfologia dos materiais poliméricos está fundamentalmente relacionada ao arranjo, à forma, ao tamanho e à estrutura dos cristais na fase sólida, sendo de grande importância o conhecimento de seus efeitos sobre as propriedades finais dos polímeros formados. Do ponto de vista da morfologia, é possível classificar os polímeros em: amorfos (aqueles que não possuem capacidade de cristalizar em qualquer condição ou história térmica) e semicristalinos ou parcialmente cristalinos (aqueles que possuem regiões amorfas, caracterizadas pela desordem das cadeias, e regiões cristalinas, caracterizadas pelo arranjo dos segmentos das cadeias moleculares de forma estendida e ordenada, segundo um empacotamento regular chamado cristalito).

Em geral, o PET é produzido como um termoplástico semicristalino, podendo ser também encontrado na forma amorfa. O PET semicristalino apresenta alta resistência, rigidez, estabilidade dimensional, resistência química e boas propriedades dielétricas. Todavia, estas características estão relacionadas ao grau de cristalinidade (fração de regiões cristalinas no material), ao tipo e tamanho dos cristais e à orientação dos segmentos moleculares e dos cristais. A incorporação de unidades de comonômeros, como IPA, reduz a cristalinidade do PET e aumenta significativamente a transparência dos objetos moldados. Estas modificações amorfas são usadas quando alta transparência, dureza, estabilidade dimensional e baixo encolhimento são requeridos.

Além disso, a morfologia do PET depende também das condições de processamento. Resinas completamente amorfas ou com um grau de cristalinidade muito baixo podem ser obtidas pelo rápido resfriamento (*quenching*) do polímero fundido. Este procedimento é usado principalmente para fazer materiais extrudados e pré-formas injetadas. Em geral, o material amorfo obtido é um sólido transparente, hidrofóbico, de fácil processabilidade, com excelentes propriedades de filme, mas com baixas propriedades físicas (barreira a gases) e mecânicas (módulo de elasticidade). Por outro lado, resinas de PET semicristalinas podem ser obtidas através da cristalização térmica ou através da cristalização induzida por tensões. A cristalização térmica ocorre pelo resfriamento lento do PET fundido ou pelo aquecimento lento, formando cristais de estrutura esferulítica. O material resultante é um sólido branco, opaco, frágil e com maior resistência térmica e mecânica que o PET amorfo.

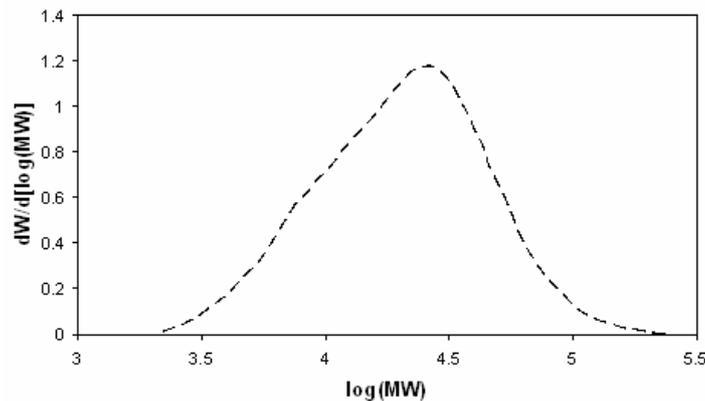
As propriedades físicas dos termoplásticos cristalinos são altamente determinadas pelo grau de cristalinidade. No caso do PET semicristalino, o grau de cristalinidade varia normalmente entre 30 e 40%, dependendo essencialmente das condições de processamento do material, como já foi mencionado. Embora as superestruturas formadas (esferulitos) no PET não sejam diferentes dos outros termoplásticos semicristalinos, a sua taxa de cristalização é consideravelmente baixa. Apenas para efeito de comparação, a taxa de crescimento dos esferulitos do PET é de aproximadamente 10 $\mu\text{m}/\text{min}$, enquanto para o polietileno de alta densidade (PEAD) tal valor fica em torno de 5000 $\mu\text{m}/\text{min}$. A máxima taxa de cristalização ocorre na faixa de 150 – 180°C, dependendo do peso molecular, da história térmica, da presença de orientação, da natureza do catalisador usado na polimerização e da presença de unidades copoliméricas e agentes nucleantes. Na ausência de agentes nucleantes e plastificantes, o PET cristaliza lentamente e é melhor utilizado como fibras, filmes biaxialmente orientados e garrafas de bebidas. Tais aplicações requerem um alto grau de orientação final e um satisfatório comportamento mecânico. Os *grades* de PET utilizados em filmes e garrafas são mais amorfos, enquanto a maioria dos *grades* de engenharia são altamente cristalinos. No caso dos *grades* para injeção em molde, são necessárias altas taxas de cristalização a temperaturas de fusão mais baixas, para que se confira ao artigo final um alto grau de cristalinidade. Além disso, a formação de pequenos cristais e esferulitos é desejada para manter a alta resistência ao impacto. A incorporação de aproximadamente 0.1% – 0.2% de agentes nucleantes adequados pode melhorar a taxa de cristalização, resultando num ciclo de moldagem mais rápido e temperatura de moldagem mais baixa. São exemplos de agentes nucleantes o grafite, o talco, o óxido de magnésio, o benzoato de cálcio e o estearato de sódio.

- **Propriedades físicas e moleculares**

A viscosidade intrínseca das resinas comerciais de PET, medida numa mistura de fenol com tetracloroetano na proporção de 60:40 v/v, pode variar de 0.45 a 1.2 dl/g, a depender da aplicação final. A equação de Mark–Houwink, que relaciona o peso molecular médio em número (M_n) com a viscosidade intrínseca (η) (medida usando-se a mistura de solventes mencionada acima e na temperatura de 25°C), é dada por:

$$[\eta] = 3.72 \cdot 10^{-4} \cdot (M_n)^{0.73} . \quad (2.0)$$

A distribuição de peso molecular do PET comercial é quase ideal ($M_w/M_n \cong 2$), exceto quando agentes de reticulação de cadeia ou formadores de ramificações são adicionados durante a polimerização com a finalidade de aumentar o peso molecular do polímero formado. Resinas de PET com peso molecular médio em massa (M_w) em torno de 35.000 – 40.000 Da são normalmente empregadas como fibras têxteis, filmes orientados e como reforços de fibras de vidro. Por outro lado, o uso em injeção em molde requer resinas com valores de M_w de 60.000 – 80.000 Da para evitar a formação de partes frágeis. A Figura 2.3 mostra um resultado típico da análise de cromatografia por permeação em gel (GPC) para uma amostra de PET comercial. Através desta análise é possível medir as principais propriedades moleculares, tais como a distribuição de pesos moleculares, os pesos moleculares médios (M_n e M_w) e o índice de polidispersão (M_w/M_n).



PET	Média N = 5	Desvio padrão N = 5
Tempo de retenção	19.295 min	0.0072
Mn	14822	233
Mw	27128	145
Mz	45549	260
Mw/Mn	1.83	0.0227

Figura 2.3 – Cromatografia por permeação em gel (GPC) de uma amostra comercial de PET analisada em 5 réplicas (retirado do site www.waters.com).

Sob baixas tensões de cisalhamento (aproximadamente 10^5 Pa), o PET fundido comporta-se como um líquido Newtoniano, e a relação da viscosidade no estado fundido (MV) com o M_n (na temperatura de 280°C) é dada pela Equação 2.1. Por outro lado, sob tensões de cisalhamento superiores a 10^5 Pa, o PET demonstra redução no cisalhamento, e sua viscosidade no estado fundido (na temperatura de 380°C) passa a depender da taxa de cisalhamento.

$$[MV] = 1.77 \cdot 10^{-10} \cdot (M_n)^{3.5}. \quad (2.1)$$

- **Propriedades térmicas**

O ponto de fusão (T_m), obtido por análise de calorimetria diferencial de varredura (DSC), de resinas comerciais de PET fica na faixa de 255 – 265°C e depende da presença de contaminantes estruturais, como o DEG. O efeito do DEG (presente no PET como copolímero) sobre o ponto de fusão do polímero é dado por:

$$T_m(^{\circ}\text{C}) = 271 - 5.5 \cdot (\text{wt\% DEG}). \quad (2.2)$$

A análise térmica do PET demonstra múltiplas transições endotérmicas próximo à fusão, sendo tais transições atribuídas a possíveis reorganizações morfológicas de cristais imperfeitos. O calor de fusão (ΔH) do PET, obtido por DSC, varia entre 125.5 – 166 J/g.

A temperatura de transição vítrea (T_g) de resinas comerciais abrange uma ampla faixa (67°C – 140°C). Tal valor depende da pureza do polímero, do grau de cristalinidade e do método de determinação. No caso do PET amorfo, a T_g aumenta com o aumento da cristalinidade até um certo grau de cristalinidade médio. Após este valor, a T_g diminui com o aumento da cristalinidade.

- **Propriedades mecânicas, elétricas e ópticas**

Da mesma forma que outros poliésteres termoplásticos, o PET é considerado um material relativamente resistente. A resistência ao impacto deste polímero apresenta um valor de cerca de 90 J/m (realizado através do método descrito na norma técnica ASTM D256-86) e aumenta com o aumento do M_w . Os módulos de elasticidade e de flexão apresentam valores de aproximadamente 1700 MPa e 2000 MPa, respectivamente, e diminuem com o aumento da temperatura. É possível utilizar o PET em condições onde exposições à umidade e temperaturas elevadas sejam requeridas, já que o mesmo é hidrofóbico. O PET apresenta uma absorção de água de 0.5% após 24 horas e apresenta excelente estabilidade dimensional sob cargas estáticas e dinâmicas, tendo um coeficiente de expansão térmica $\alpha = 9.1 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$, obtido por análise termomecânica (TMA). A superfície de objetos moldados de PET é vítrea, forte, resistente à abrasão e com baixo coeficiente de fricção (a dureza na escala Rockwell é

R105). Do ponto de vista das propriedades elétricas, alta força dielétrica e alta resistividade são desejadas nos materiais poliméricos, já que são considerados isolantes. Análises termodielétricas (DETA) demonstram que o PET é um material com boas características isolantes, encontrando diversas aplicações no setor de eletrônicos. O PET apresenta força dielétrica de 26 KV/mm (método ASTM D149), resistividade de $0.1 \cdot 10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ (método ASTM D257), constante dielétrica (10^6 Hz) de 3.3 (método ASTM D150) e fator de potência (10^6 Hz) de 0.019. Do ponto de vista das propriedades ópticas, sabe-se que a transmissão de luz nas regiões do ultravioleta (UV) e do infravermelho (IR) para *grades* de PET transparentes demonstra uma dependência com a composição química e morfológica do polímero. O grau de transparência de filmes de PET pode ser superior a 99%. Esta característica faz do PET um polímero importante para aplicações onde transparência é fundamental.

- **Permeabilidade a gases**

O PET é um polímero com excelentes propriedades de barreira a gases. Possui, por exemplo, uma permeabilidade a vapor d'água menor que a das poliolefinas, porém maior que a dos policarbonatos (PC) e das poliamidas (PA). Na Tabela 2.1 são apresentados dados de permeabilidade do PET (na forma de filme com $40\mu\text{m}$ de espessura) para diversos gases e em diferentes temperaturas.

Substância	Permeabilidade ($\text{cm}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{dia}^{-1} \cdot \text{bar}^{-1}$)		
	23°C	30°C	50°C
Nitrogênio	6.6	11.5	16 a 24
Oxigênio	30	40	99
Ar	12	16	35
Hidrogênio	850	950	1800
Dióxido de Carbono	140	180	-
Dióxido de Enxofre	625	-	-
Amônia	2500	-	-
Argônio	16	-	-
Hélio	1170	-	-
Metano	8	-	-

Tabela 2.1 – Permeabilidade num filme de PET com espessura de $40\mu\text{m}$ (Mark *et al.*, 1988).

- **Propriedades químicas**

Sob condição ambiente, o PET é resistente a ácidos fracos, soluções alcalinas, óleos, hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos, cetonas, álcoois, glicóis e éteres. Porém, não é resistente a ácidos e bases fortes, a fenol e à exposição em água quente por um longo tempo (o que provoca hidrólise). Solventes tóxicos, tais como hexafluor-2-propanol, hexafluoracetona e ácido trifluoracético, podem solubilizar o PET em temperatura elevada ou ambiente. Possui resistência limitada a intempéries; no entanto, esta resistência é melhorada com a adição de negro de fumo como um agente de prevenção aos raios UV. A degradação polimérica pela exposição aos raios UV, na presença de calor, umidade, oxigênio, ou poluentes atmosféricos, pode resultar em descoloração, imperfeições superficiais e perdas de propriedades físicas e mecânicas. O PET é bastante adequado para aplicações envolvendo contato com alimentos, por ser fisiologicamente inerte. Devido à hidrólise em água quente, a esterilização do PET deve ser feita ou através de uma atmosfera de óxido de etileno ou por irradiação.

2.1.3) Processamento e aplicações

A versatilidade do PET está intrinsecamente relacionada à combinação de suas propriedades. Temperaturas de transição (T_g e T_m) relativamente altas e taxas de cristalização particularmente baixas fazem do PET um polímero com grande capacidade de modificações morfológicas. Aplicando-se tratamentos térmicos e mecânicos adequados (sem modificar a identidade química do material) durante a produção de fibras, é possível obter quatro tipos distintos de fibras têxteis com características similares à lã, ao algodão, ao linho e à seda. Aumentando-se o peso molecular do PET (também sem qualquer mudança na composição química), é possível desenvolver materiais com características totalmente diferentes, capazes de substituir materiais tradicionais. O PET de engenharia é bastante usado na indústria de eletro-eletrônicos (substituindo resinas termorrígidas), na indústria automotiva (por sua resistência química e por sua estabilidade dimensional) e na indústria de alimentos (pela excelente transparência, barreira a gases e resistência ao impacto).

Em resumo, os poliésteres termoplásticos constituem uma classe de polímeros com importância considerável, por serem facilmente processados numa ampla variedade de artigos

industriais. As formas mais comuns de processamento empregadas para a transformação das resinas de PET em produtos acabados são apresentadas a seguir.

- **Moldagem por injeção**

Conforme já mencionado, o PET geralmente cristaliza em taxas lentas e, por esta razão, apresenta certa limitação para uso em moldagem por injeção, já que este tipo de processamento exige uma cristalização mais rápida em temperaturas mais baixas (130°C – 140°C). No entanto, um número significativo de *grades* tem sido desenvolvido para atender aos requisitos da moldagem por injeção. Cabe ressaltar que, na moldagem por injeção, sérios cuidados devem ser tomados com a secagem prévia do polímero (umidade inferior a 200 ppm) para evitar a hidrólise e a redução das propriedades moleculares e mecânicas.

- **Extrusão**

A extrusão foi uma das primeiras formas de processamento do PET, visando basicamente a produção de filamentos usados nas indústrias têxteis e na produção de cerdas para escovas e para fios de pneus. A extrusão do PET também pode ser feita na forma de filmes, chapas e tubos. A temperatura de extrusão é considerada uma variável bastante importante, pois a realização da extrusão próximo ao ponto de fusão (250°C) pode causar cristalização e resolidificação do material, enquanto uma operação em temperaturas elevadas (acima de 290°C) pode resultar em degradação térmica do material. Uma faixa ótima de temperatura sugerida para a extrusão do PET é de 260°C - 280°C. Pelas mesmas razões citadas na moldagem por injeção, cuidados com a secagem do PET também devem ser tomados antes da extrusão. Na extrusão para formação de filmes, por exemplo, pesos moleculares mais altos ($M_w > 40000$ Da) são requeridos, a fim de evitar imperfeições superficiais durante a extrusão.

- **Moldagem por sopro**

Com a enorme demanda pelas garrafas de PET, usadas principalmente nas indústrias de alimentos, este tipo de processamento tornou-se o mais usado industrialmente, por permitir uma melhor orientação molecular da resina, por aumentar a transparência dos objetos formados, e por melhorar a resistência ao impacto e as propriedades de barreira a gases do

polímero processado. Em geral, uma pré-forma é produzida de forma separada num processo de moldagem por injeção. Em seguida, esta pré-forma é aquecida a uma temperatura de orientação entre a T_g e a T_m , sendo então transferida para uma máquina de moldagem por sopro. Ar a alta pressão ($20 - 40 \text{ kgf/m}^2$) é injetado, forçando a resina contra as paredes do molde. O corpo da pré-forma é inflado de forma controlada com a ajuda de uma haste de estiramento, que orienta as cadeias do PET nas direções radial e axial (de forma biorientada), até que o material atinja completamente a cavidade do molde e adquira sua forma final.

2.2) Rotas químicas e estágios de obtenção do PET

Conforme apresentado anteriormente, o PET é um homopoliéster de condensação com estrutura molecular de repetição mostrado na Figura 2.1. O monômero precursor usado para a formação do PET é o chamado tereftalato de bis-hidroxi etileno (BHET) e é representado pela seguinte fórmula química:

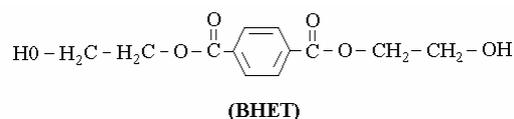


Figura 2.4 – Estrutura molecular do tereftalato de bis-hidroxietileno (BHET).

Duas rotas distintas levam à formação do monômero (BHET) precursor do PET: (a) a transesterificação do tereftalato de dimetila (DMT) com o etileno glicol (EG) (Figura 2.5) e (b) a esterificação direta do ácido tereftálico (TPA) com o EG (Figura 2.6).

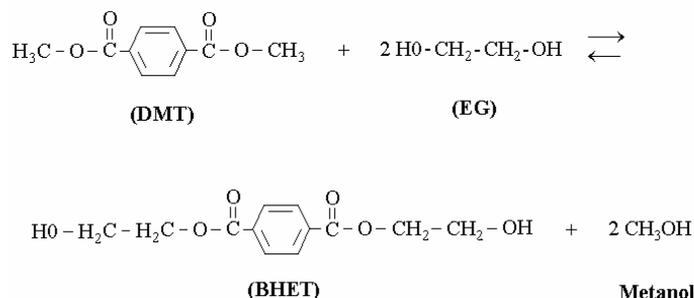


Figura 2.5 – Rota da transesterificação do DMT com o EG para formação de BHET.

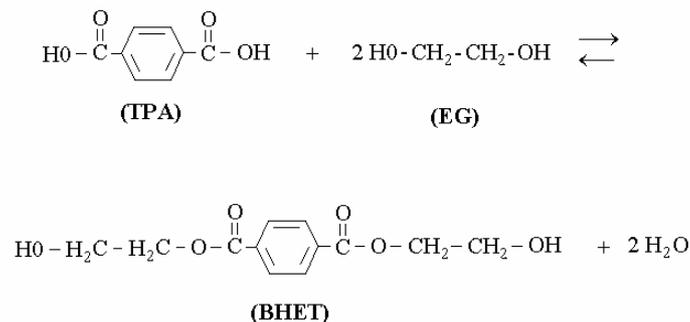


Figura 2.6 – Rota da esterificação direta do IPA com o EG para formação de BHET.

A transesterificação do DMT (Equação 2.1) foi a principal rota utilizada pelos primeiros processos industriais de produção de PET. As razões para o uso reduzido da rota de esterificação direta (Equação 2.2) foram atribuídas fundamentalmente às limitações de solubilidade do TPA no meio reacional e à dificuldade de purificação do produto obtido ao final do processo (Gupta e Kumar, 1987). Atualmente, com o avanço das pesquisas nesta área, a rota de esterificação direta passou a ter uma considerável aplicação industrial. Conversões satisfatórias para a esterificação do TPA têm sido alcançadas através do uso de condições extremas de pressão e temperatura durante a reação e através da adição de inertes com alto peso molecular (tal como o próprio polímero formado) à carga de alimentação, com o propósito de reduzir a pressão de vapor do meio reacional e atingir temperaturas de esterificação ainda maiores. Particularmente, nestas condições o TPA sofre ionização e autocatalisa a formação do BHET (Ravindranath e Mashelkar, 1982b, 1986; Kang *et al.*, 1996). Desta forma, do ponto de vista cinético, a rota de transesterificação do DMT com EG apresenta vantagens em relação à rota de esterificação direta, por resultar em altas taxas de reação, dispensando condições extremas de operação. Por outro lado, a rota de esterificação direta dispensa a adição de catalisadores, já que a ionização do próprio TPA causa a autocatálise do sistema. Esta particularidade pode ser apontada como uma vantagem em relação à transesterificação do DMT, que necessita o uso de catalisadores. Portanto, é possível dizer que cada uma das rotas apresenta vantagens e desvantagens, não sendo possível afirmar de forma absoluta que uma das rotas é melhor que a outra.

Além das duas rotas mencionadas, uma outra rota alternativa para a síntese de BHET é a reação direta do TPA com óxido de etileno. Esta rota oferece a vantagem de eliminar a etapa intermediária de produção do EG; porém, apresenta problemas críticos de segurança devido à

natureza explosiva do óxido de etileno. Embora alguns estudos tenham dedicado atenção a esta reação, tanto em sistemas utilizando solvente como em sistemas livres de solvente, tais processos não são muito aplicados no ambiente industrial. Por esta razão, não serão abordados em detalhes aqui (ver Ravindranath e Mashelkar, 1986).

A produção comercial do PET envolve fundamentalmente três estágios (Figura 2.7): o estágio de **oligomerização**, que pode ser realizado por uma das duas rotas já descritas (transesterificação ou esterificação direta); o estágio de **policondensação em estado fundido**, que pode ser subdividido em etapa de *pré-polimerização* (onde os oligômeros produzidos no primeiro estágio são polimerizados, sob condições de temperatura alta e pressão reduzida, até um grau de polimerização que é limitado pelo surgimento de efeitos viscosos da massa reacional) e etapa de *finalização* (onde a polimerização é estendida a um maior grau de polimerização, sob alta temperatura e vácuo intenso, num reator projetado para aumentar a área específica e favorecer a transferência de massa); e o estágio de **policondensação em estado sólido**, onde o polímero (fundido) obtido no estágio anterior é solidificado na forma de *pellets* ou *chips* e levado a uma temperatura entre a temperatura de transição vítrea e a temperatura de fusão, sob fluxo de um gás inerte. Em particular, a policondensação em estado sólido é realizada com a finalidade de obter um polímero com peso molecular mais elevado, já que no estágio anterior são observadas restrições de transferência de massa devido ao aumento da viscosidade da massa reacional.

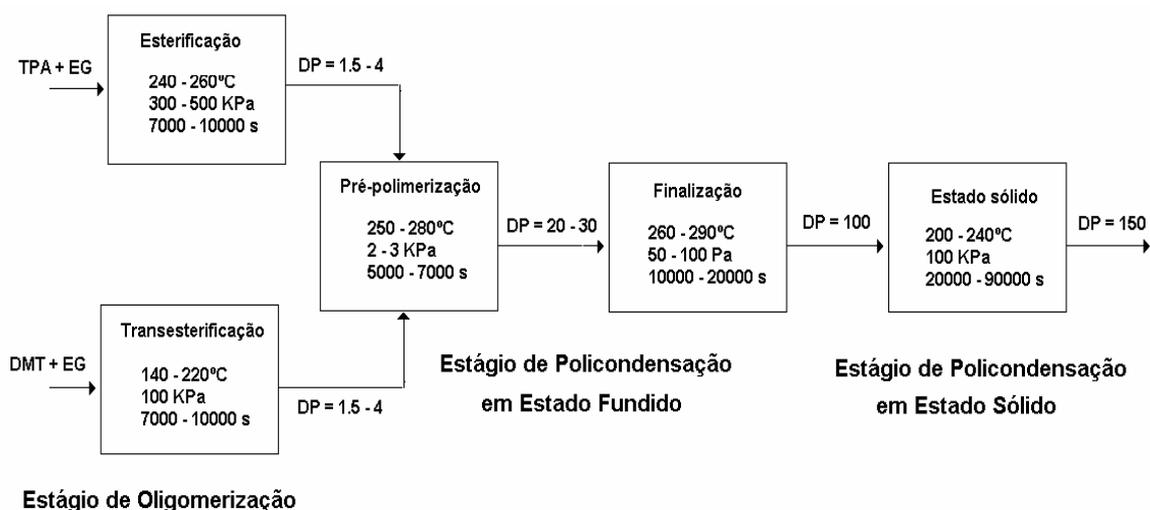


Figura 2.7 – Representação dos estágios fundamentais para a produção de PET (Ravindranath e Mashelkar, 1986). DP é o comprimento médio de cadeia.

2.2.1) Estágio de Oligomerização

O estágio de oligomerização é de grande importância porque influencia fortemente a etapa de policondensação e, conseqüentemente, as características finais do polímero produzido. Conforme já descrito, existem duas rotas para a oligomerização: a transesterificação a partir do DMT e a esterificação direta do TPA.

2.2.1.1) Transesterificação a partir do DMT com EG

Diversos trabalhos têm sido publicados a respeito da transesterificação do DMT com o EG para a obtenção do monômero precursor (BHET) da policondensação do PET (Tomita e Ida, 1973a; Yamanis e Adelman, 1976,a,b; Ravindranath e Mashelkar, 1981, 1982, 1986; Choi e Khan, 1987, 1989; Barandíaran e Asúa, 1990; Besnoin *et al.*, 1989; Lei e Choi, 1992, 1993, Santacesaria *et al.*, 1994; Di Serio *et al.*, 1996a,b; Shin *et al.*, 1999; López e Le Roux, 2001).

Industrialmente, esta reação pode ser realizada tanto em sistemas semibatelada como em sistemas contínuos (Figura 2.8). Samant e Ng (1999) apresentaram procedimentos sistemáticos para projetar processos de policondensação, com base na investigação das rotas de oligomerização do PET e da fabricação de Nylon 6,6. Samant e Ng (1999) reportaram que os quatro processos mostrados na Figura 2.8 formam um conjunto de configurações viáveis para os processos de policondensação e podem ser combinados para desenvolver outros processos ainda mais eficientes.

Basicamente, para realizar a transesterificação em ambiente industrial, EG, DMT fundido e catalisador (ou uma mistura de catalisadores) são adicionados a um dos processos mostrados na Figura 2.8. No decorrer da reação, metanol é formado e evapora do sistema, podendo arrastar EG do meio reacional. A mistura de metanol e EG na fase vapor é continuamente separada através de uma coluna, com o propósito de recuperar e devolver EG ao reator. Em geral, a razão molar de DMT/EG adicionado na alimentação é de aproximadamente 1:2 e a reação é conduzida na temperatura de 140°C a 220°C e pressão atmosférica.

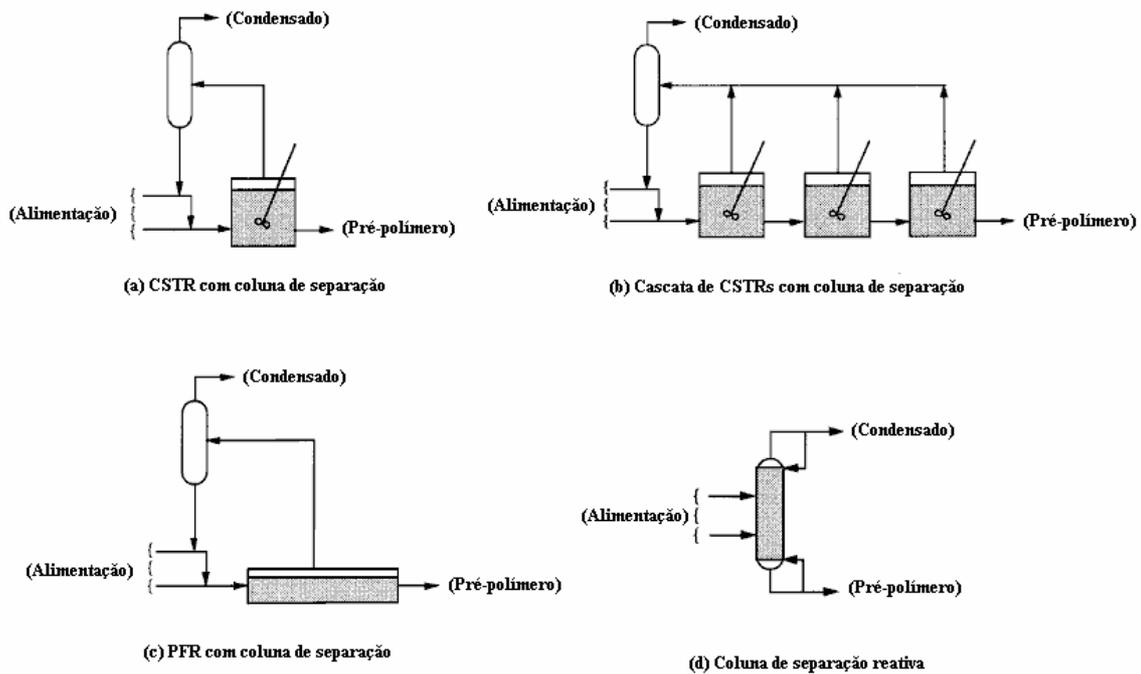


Figura 2.8 – Processos típicos do estágio de oligomerização para a síntese de PET

Acredita-se que a transesterificação ocorra através do ataque nucleofílico dos grupos hidroxilas do EG sobre o átomo de carbono dos grupos éster carboxílico do DMT. Acredita-se também que o átomo de carbono dos grupos éster carboxílicos esteja coordenado à espécie metálica do catalisador, reduzindo a densidade de elétrons deste carbono e facilitando o ataque dos grupos OH. Com base nesta hipótese, diversos catalisadores foram estudados na literatura e ordenados em termos da eletronegatividade da espécie metálica ou em termos da constante de estabilidade ($\log\beta$) destes complexos de coordenação, como pode ser visto na Figura 2.10 (Ravindranath e Mashelkar, 1986).

Outra maneira mais simples de dispor os diversos catalisadores foi apresentada por Gupta e Kumar (1987), ordenando-os em termos das taxas relativas da evolução do metanol na reação de transesterificação (Figura 2.9).

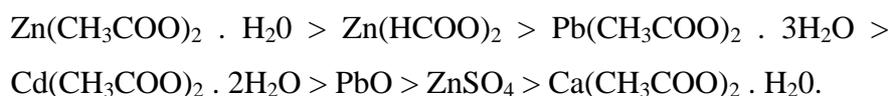


Figura 2.9 – Ordem da atividade dos catalisadores na reação de transesterificação.

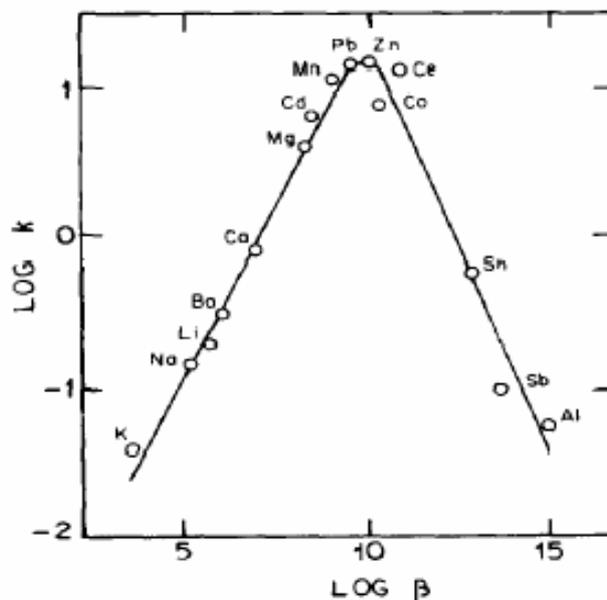


Figura 2.10 – Constantes de taxa da transesterificação de DMT com EG para vários acetatos de metais (usados como catalisadores) em função das constantes de estabilidade ($\log\beta$) dos complexos de metano dibenzoílico com as espécies metálicas (Tomita e Ida, 1975).

Di Serio *et al.* (1996) também avaliaram o desempenho da transesterificação com diversos catalisadores, tais como: acetatos de chumbo, zinco, magnésio, cobalto e manganês; uma mistura de acetatos de zinco, manganês e magnésio; e Sb_2O_3 . Os autores observaram que os acetatos de Mn, Pb e Zn apresentaram as maiores atividades em relação à formação de metanol, enquanto o catalisador Sb_2O_3 apresentou a pior atividade. Por outro lado, a avaliação da seletividade do catalisador para formar oligômeros com grupos terminais hidroxila-hidroxila demonstrou que os acetatos de Mn, Mg e Co apresentaram uma seletividade maior que a dos acetatos de Zn e Pb. Estes resultados demonstraram que o catalisador com o melhor desempenho conjunto de atividade e seletividade foi o acetato de Mn. Di Serio *et al.* (1996) reportaram ainda que o catalisador Sb_2O_3 , apesar de apresentar baixa atividade para a transesterificação, pode ser importante na eliminação de grupos terminais metílico residuais, favorecendo o estágio de policondensação em estado fundido. Quanto à mistura de catalisadores (acetatos de Zn, Mn e Mg), os autores observaram uma atividade melhor que a de cada catalisador isoladamente (Figura 2.11), enquanto a seletividade foi comparável à seletividade dos catalisadores de Mn e Mg.

Embora diversos catalisadores da transesterificação tenham sido estudados na literatura, apenas os acetatos de zinco e manganês alcançaram uma grande aceitação comercial, devido à boa solubilidade e eficiência catalítica (Ravindranath e Mashelkar, 1986). A ação destes catalisadores é explicada pela reação do acetato metálico com o EG, formando alcoolato metálico e ácido acético, conforme mostra a Equação 2.3. O ácido acético formado é removido durante a transesterificação, de modo que o equilíbrio é deslocado no sentido da formação do alcoolato metálico. A presença de ácido na reação, mesmo em pequena quantidade, desloca o equilíbrio químico para a esquerda e reduz a atividade de tais catalisadores. Isto explica porque a presença de TPA (como impureza do DMT) e/ou de grupos terminais ácidos (formados por reações laterais) reduz de forma significativa a taxa de transesterificação (Ravindranath e Mashelkar, 1986).

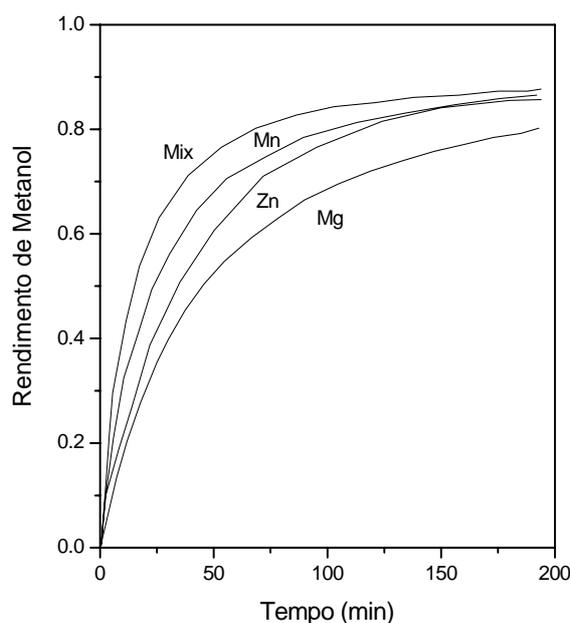
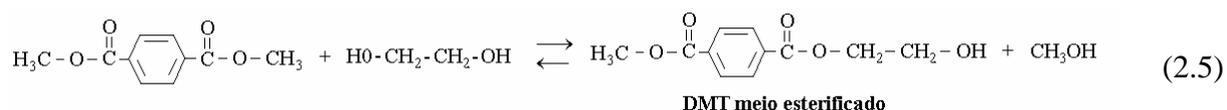


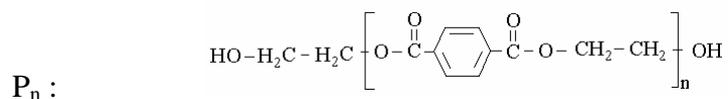
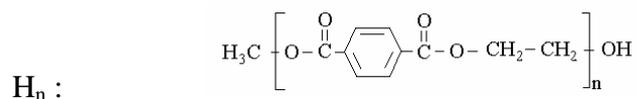
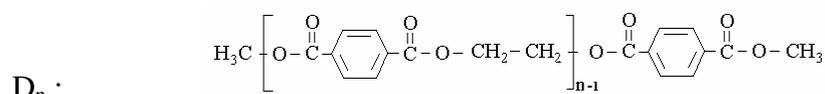
Figura 2.11 – Evolução do metanol na reação de transesterificação para os diferentes catalisadores isoladamente e para a mistura destes catalisadores (Di Serio *et al.*, 1996).

Na Equação 2.1, a reação de transesterificação está representada de forma que apenas BHET e metanol são formados. Todavia, esta representação não pode ser tomada como o comportamento cinético real, visto que outras espécies oligoméricas podem ser formadas

juntamente com o BHET. É possível observar na Equação 2.1 que os grupos metílicos (-CH₃) no DMT podem reagir ou não com as hidroxilas (OH) do EG. Logo, se apenas um dos dois grupos metílicos do DMT reage, o resultado é a formação de DMT meio esterificado, como mostra a Equação 2.5. Por outro lado, se ambos os grupos metílicos reagem com as hidroxilas do EG, o resultado é a formação de BHET, conforme já visto na Equação 2.1.



Por sua vez, o BHET formado pode reagir ou com o DMT livre ou o DMT meio esterificado, gerando novas espécies. Da mesma forma, estas novas espécies podem reagir entre si, dando origem a uma mistura de oligômeros. Além de todas estas possibilidades, duas moléculas de BHET podem reagir entre si através de uma policondensação entre um grupo hidroxietílico (-CH₂CH₂OH) de uma molécula de BHET com uma hidroxila de outra molécula de BHET, resultando em crescimento molecular e formando etileno glicol. Deste modo, após um certo tempo de reação, a massa reacional pode estar composta das seguintes espécies químicas:

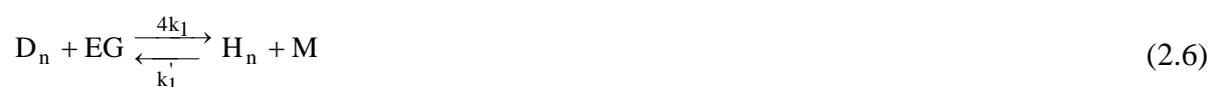


onde D₁ é a molécula de DMT e P₁ é o BHET (monômero de interesse para o estágio de policondensação do PET). O índice n representa o tamanho das cadeias para as espécies D_n, H_n e P_n e, em tese, poderia alcançar qualquer valor. Gupta e Kumar (1987) reportam que o valor médio de n após o estágio de transesterificação pode ficar em torno de 3. Barandiaran e Asúa (1990), investigando as reações de oligomerização, fizeram análise qualitativa através de cromatografia de camada fina e detectaram oligômeros de até pentâmeros (n=5). Besnoin *et al.* (1989), Santacesaria *et al.* (1994), Di Serio *et al.* (1996) mostraram, através da análise

de cromatografia líquida de alta resolução (HPLC), que a reação de transesterificação ocorre com a formação de muitos oligômeros, de forma que, a depender das condições operacionais, é possível alcançar valores de até $n=10$.

De um modo geral, as principais reações que notadamente podem ocorrer no estágio de oligomerização são propostas conforme o seguinte mecanismo cinético (Gupta e Kumar, 1987; Lei e Choi, 1992, 1993; López e Le Roux, 2001):

- **Reações com EG**



- **Reações de transesterificação**



- **Reações de policondensação**

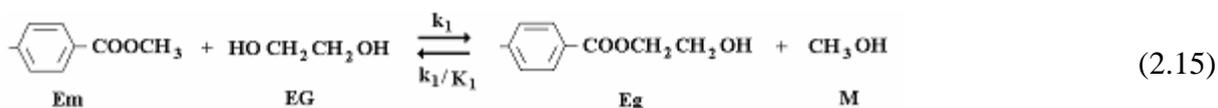




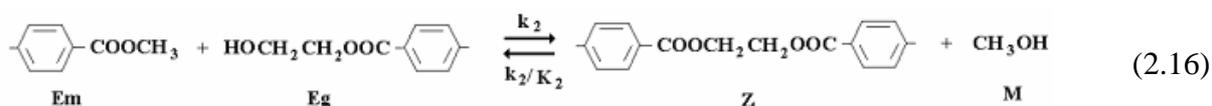
No mecanismo cinético descrito anteriormente, M denota o metanol formado, k_1 , k_2 e k_3 são as constantes cinéticas das reações no sentido direto e k'_1 , k'_2 e k'_3 representam as constantes cinéticas das reações reversas. Os números que multiplicam as constantes cinéticas indicam a reatividade ou o número de possibilidades com que as espécies podem reagir. Gupta e Kumar (1987) apresentaram apenas as etapas dadas pelas Equações 2.6 a 2.13. Com relação à Equação 2.13, estes autores admitiram 2 possibilidades de reação para as espécies H_n e H_m . No entanto, é possível verificar que existe uma única forma de ocorrer a reação entre tais espécies, de modo que a Equação 2.13 já está apresentada com a devida correção. Barandiaran e Asúa (1990) propuseram um esquema cinético muito semelhante ao mostrado acima, diferindo pelas constantes cinéticas, que não contemplam as múltiplas possibilidades de reação das espécies químicas, e pela inclusão de uma etapa similar à Equação 2.14. Sendo assim, é possível dizer que o mecanismo cinético apresentado acima é uma síntese das proposições reportadas na literatura e inclui algumas modificações necessárias.

De um modo geral, a maioria dos trabalhos reportados na literatura tem estudado a cinética das reações para o estágio de oligomerização apenas em termos dos grupos funcionais (Gupta e Kumar, 1987; Barandiaran e Asúa, 1990; Choi e Khan, 1988, 1989; Ravindranath e Mashekar, 1981, 1982; Shin *et al.*, 1999). Um esquema cinético das etapas dadas pelas Equações 2.6 a 2.14, usando a abordagem dos grupos funcionais, é apresentado abaixo:

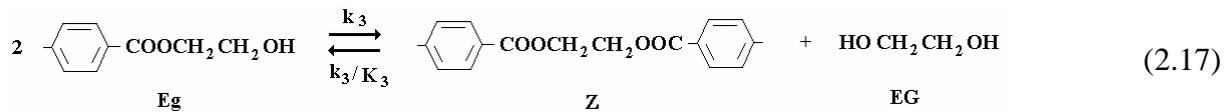
- **Reação com EG**



- **Reação de transesterificação**



- **Reação de policondensação**



onde **Em** representa as cadeias com grupos funcionais terminais do tipo éster metílico, **Eg** representa as cadeias com grupos funcionais terminais do tipo éster hidroxietílico e **Z** representa as cadeias com os grupos funcionais diéster de etileno.

Barandiaran e Asúa (1990) avaliaram a formação de oligômeros na reação de transesterificação (para as temperatura de 180°C e 190°C e usando Mn(CH₃COO)₂ como catalisador) através da análise da evolução dos grupos Z (-COOCH₂CH₂OOC-) e através da quantidade de metanol retirado como condensado durante a reação. As medidas dos grupos Z foram realizadas por espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR). Dois modelos matemáticos foram avaliados: um primeiro modelo considera as Equações 2.15 e 2.16; enquanto um segundo modelo admite as Equações 2.15 a 2.17. Eles observaram que os dois modelos apresentaram melhores resultados para a formação de metanol (como condensado) que um terceiro modelo que leva em conta apenas a Equação 2.15. Os autores defenderam a idéia de que os melhores ajustes obtidos com os dois modelos propostos aconteceram não porque tais modelos tinham mais parâmetros, mas sim pelo fato de que foram utilizados dados não só do metanol removido, mas também da evolução dos grupos diéster de etileno (Z) para descrever a transesterificação. A determinação qualitativa da oligomerização foi feita através de cromatografia em camada fina, com amostras obtidas em diferentes condições (180°C e 190°C), sendo detectados oligômeros de até pentâmeros (n=5). Já a determinação quantitativa da oligomerização foi realizada pelo acompanhamento da evolução do número de grupos Z na mistura reacional, através da análise de FTIR. Os autores construíram uma curva de calibração para a obtenção de Z; porém, um espalhamento dos dados foi observado na curva de calibração. Este espalhamento foi atribuído à dificuldade de obtenção de réplicas dos experimentos. Segundo os autores, o procedimento de amostragem no reator era bastante complexo, já que a mistura reacional ficava líquida na temperatura de reação, mas sólida na temperatura ambiente. Como tentativa de resolver este problema, diferentes reações nas mesmas condições experimentais foram realizadas para tempos finais de reação distintos. Novamente, um espalhamento dos dados referentes à curva de calibração

para obtenção dos grupos Z foi observado. Os autores justificaram este problema com base na dificuldade de reprodução do mesmo perfil de temperatura para as diferentes corridas experimentais. O ruído experimental foi suavizado por meio de um ajuste polinomial dos dados (Figura 2.12), que foi utilizado para representar os dados experimentais durante o processo de estimação dos parâmetros dos modelos. Com base num tratamento estatístico, não foi possível fazer uma discriminação entre os dois modelos. Adicionalmente, os autores realizaram simulações usando um modelo matemático baseado num mecanismo cinético mais completo (Equações 2.6 a 2.14). Através de simulações, eles avaliaram o efeito da temperatura e da razão de alimentação DMT/EG sobre a distribuição de comprimento das cadeias e observaram que o grau de polimerização aumenta quando a temperatura de reação aumenta e quando a razão DMT/EG diminui.

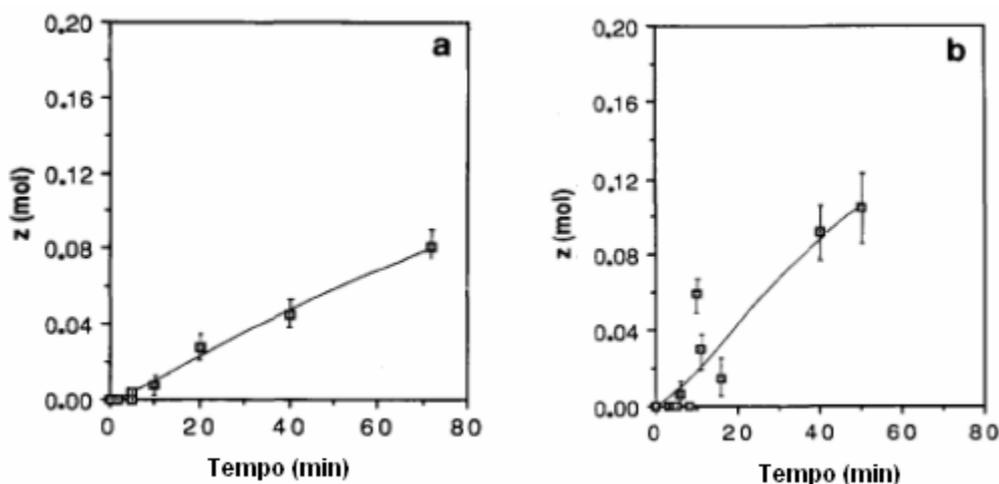


Figura 2.12 – Variação dos grupos diéster de etileno para dois perfis de temperatura diferentes: (a) temperatura final $\approx 180^{\circ}\text{C}$; (b) temperatura final $\approx 190^{\circ}\text{C}$; e (—) ajuste polinomial dos pontos experimentais (Barandiaran e Asúa, 1990).

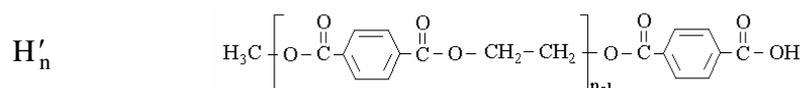
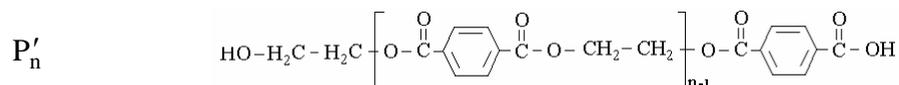
Na temperatura usual de operação do reator de transesterificação, o mecanismo dado pelas Equações 2.6 a 2.14 pode ser considerado uma razoável idealização do sistema. É conhecido que, nestas condições, diversas reações laterais podem ocorrer junto com a formação de BHET e seus oligômeros (Gupta e Kumar, 1987; Ravindranath e Mashelkar, 1981, 1982, 1986; Chen e Chen, 1998). Tais reações são importantes e estão relacionadas à formação de substâncias que afetam diretamente a qualidade final do PET. Como exemplo, é possível citar as reações de degradação com formação de grupos vinílicos que, por sua vez,

podem reagir resultando em acetaldeído. É possível ainda mencionar reações de redistribuição com formação de água, dietileno glicol (DEG) (livre ou ligado à cadeia polimérica) e espécies com grupo terminal ácido. No caso da formação de acetaldeído, mesmo em quantidades mínimas (da ordem de partes por milhão), tal substância agrega um sabor característico, podendo causar prejuízos aos produtos embalados em garrafas de PET, principalmente quando estes produtos são alimentos. Quanto à formação de DEG, sabe-se que a incorporação desta substância na cadeia polimérica diminui o ponto de fusão e reduz a estabilidade térmica do PET produzido. Porém, a presença de DEG dentro de certos limites aumenta o poder de tingimento das resinas. Diante destes aspectos, uma modelagem matemática para o estágio de oligomerização pode levar em conta todas as reações laterais possíveis, incluindo as seguintes etapas:

- **Reações de formação de acetaldeído**



onde:



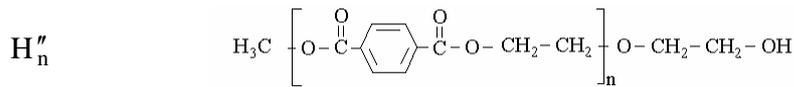
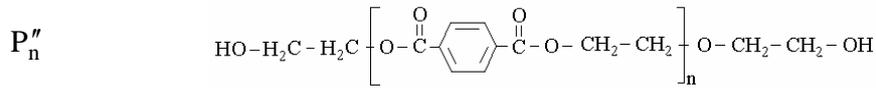
- **Reações de formação de dietileno glicol livre (DEG)**



- **Reações de formação de dietileno glicol ligado à cadeia polimérica**



onde:



- **Reações de formação de água**



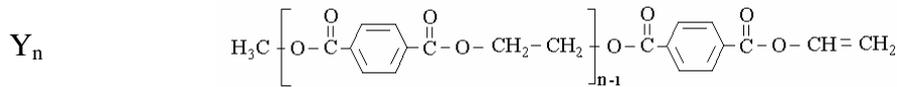
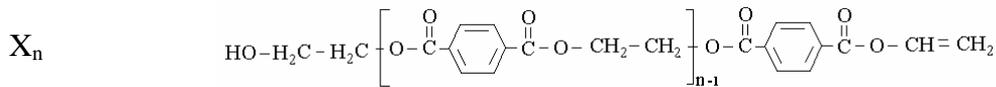
- **Reações com grupos ácidos**



- **Reações de degradação com formação de vinílicos**



onde:



- **Reações de vinílicos com formação de acetaldeído**





- **Reação de metanol com éster metílico**



- **Reação de policondensação envolvendo vinílicos**



- **Reações de transesterificação envolvendo vinílicos**



- **Reação com EG**



- **Reações de transesterificação envolvendo espécies com grupos terminais ácido**

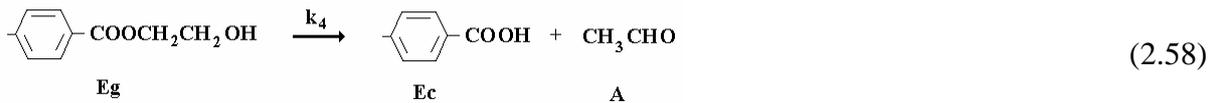


- **Reações de policondensação envolvendo espécies com grupos terminais ácido**

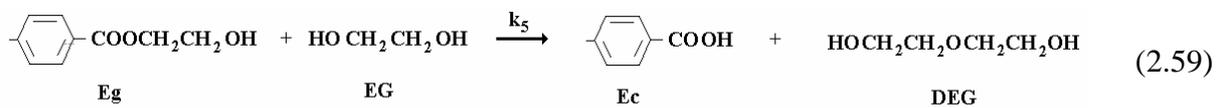


Aplicando-se a abordagem dos grupos funcionais, as reações representadas pelas Equações 2.18 a 2.57 são reduzidas ao esquema cinético apresentado abaixo, juntamente com as etapas dadas pelas Equações 2.15 a 2.17:

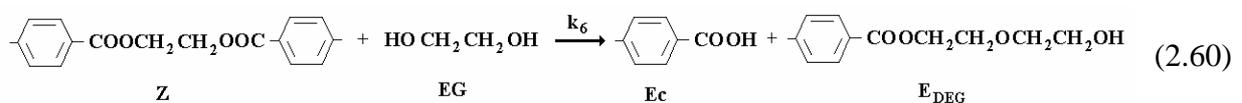
- **Reação de formação de acetaldeído**



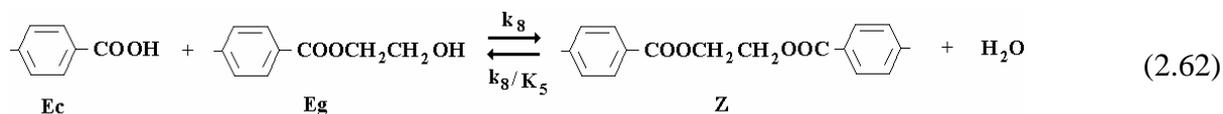
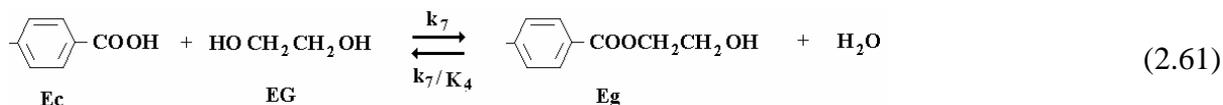
- **Reação de formação de dietileno glicol livre (DEG)**



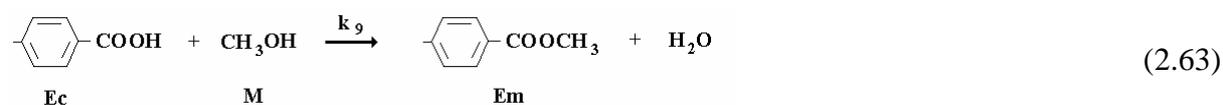
- **Reação de formação de dietileno glicol ligado à cadeia polimérica**



- **Reação de formação de água**



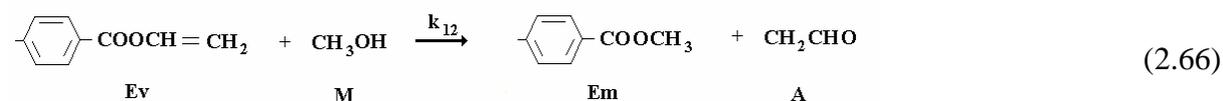
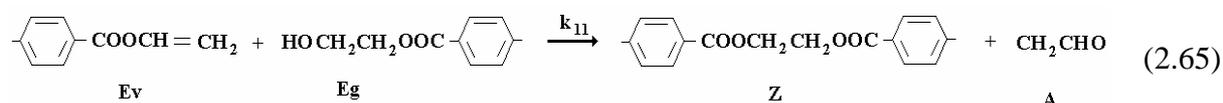
- **Reação com os grupos ácidos**



- **Reação de degradação com formação de vinílicos**



- **Reação de vinílicos com formação de acetaldeído**



No mecanismo cinético apresentado para as reações laterais, k_4 , k_5 , k_6 , k_7 , k_8 , k_9 , k_{10} , k_{11} e k_{12} representam as constantes cinéticas das reações no sentido direto e k'_7 e k'_8 representam as constantes cinéticas das reações reversas. Os números multiplicando as constantes indicam a reatividade ou o número de possibilidades com que as espécies podem reagir.

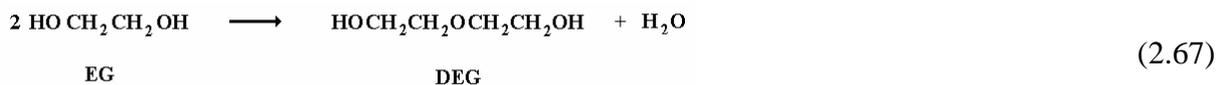
2.2.1.1.1) Modelagem da transesterificação do DMT e EG

Os estudos relativos à modelagem matemática do estágio de oligomerização, pela rota de transesterificação, pode ser classificado em dois grupos: (a) os modelos cinéticos baseados na abordagem dos grupos funcionais terminais e (b) os modelos cinéticos baseados na evolução de todas as espécies em reação.

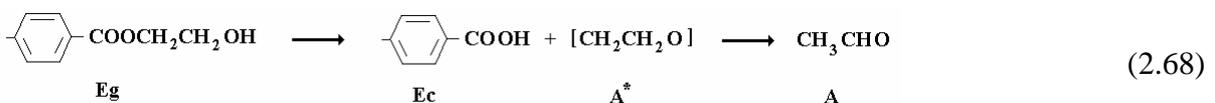
(a) Modelagem cinética usando a abordagem dos grupos funcionais terminais

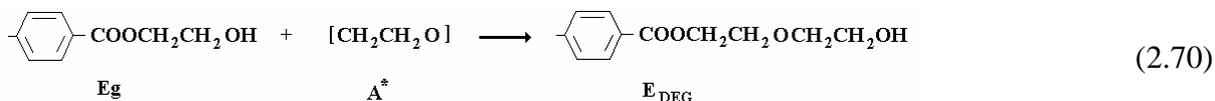
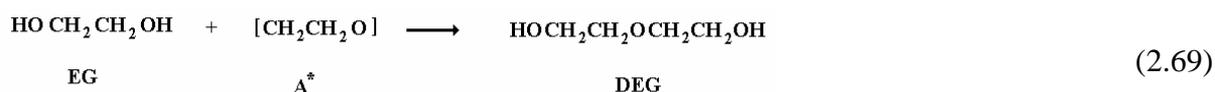
A maioria dos trabalhos relativos à modelagem matemática da transesterificação do DMT com EG está baseada em mecanismos cinéticos que seguem uma abordagem em termos das reações dos grupos funcionais terminais (Ravindranath e Mashelkar, 1981, 1982; Gupta e Kumar, 1987; Choi e Khan, 1988, 1989; Barandiaran e Asúa, 1990).

Ravindranath e Mashelkar (1981) avaliaram os efeitos de algumas variáveis operacionais e de processo (razão DMT/EG na alimentação, concentração de catalisador, temperatura e pressão) sobre a taxa de conversão do DMT e sobre a taxa de formação de DEG e de grupos finais ácido. Primeiramente, os autores fizeram uma discussão detalhada sobre a formação de DEG, mostrando que, a princípio, a suposta reação responsável pela formação de DEG é a desidratação do EG, na forma:

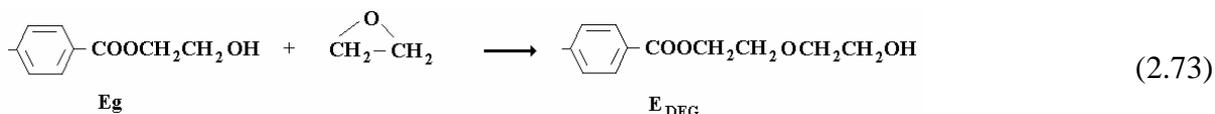
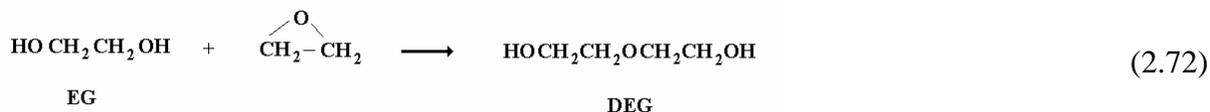
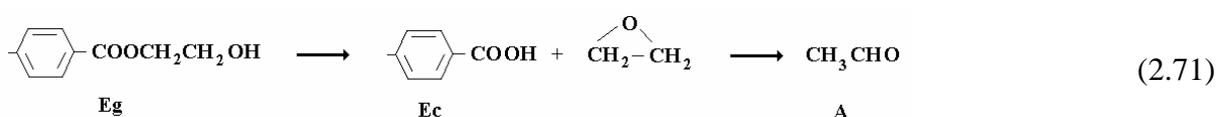


Em seguida, mostraram que esta hipótese deve ser rejeitada devido ao fato de que a desidratação do EG é baixa mesmo em temperaturas elevadas (280°C). Com isto, um outro mecanismo foi proposto, baseado na geração de uma espécie ativa (A^*) resultante da degradação de grupos finais éster hidroxietílicos (Equação 2.68). Estas espécies ativas tanto poderiam deixar a mistura reacional na forma de acetaldeídos (Equação 2.68), como poderiam reagir com EG para formar DEG livre (Equação 2.69), ou ainda reagir com grupos finais éster hidroxietílicos para formar DEG ligado à cadeia polimérica (Equação 2.70).

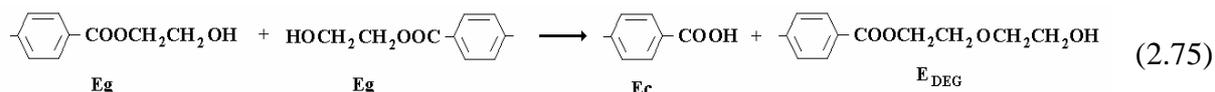
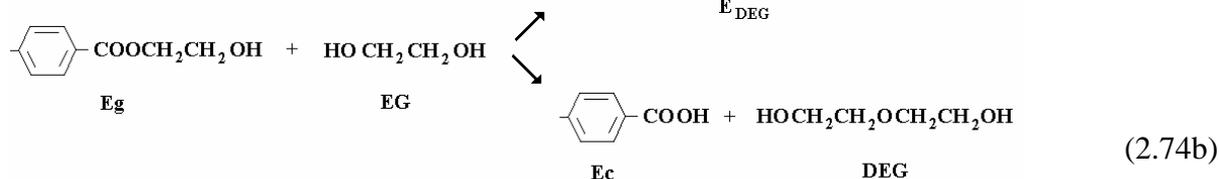
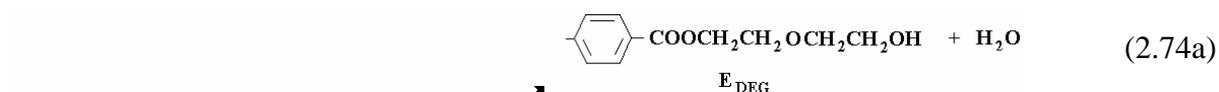




Outra proposta citada pelos autores foi a de que a degradação dos grupos finais éster hidroxietílicos ocorre via formação da espécie intermediária óxido de etileno:

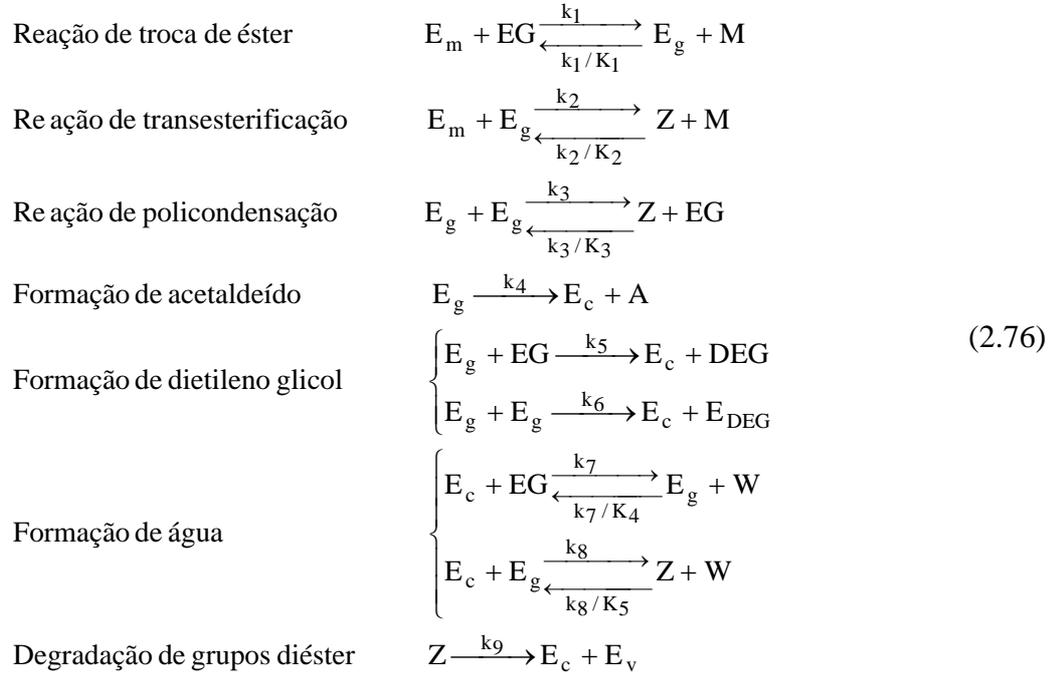


que é fundamentalmente similar à proposta anterior, diferindo apenas na espécie sugerida como intermediário. Por fim, outra possibilidade de formação de DEG (livre e combinado) é a interação entre EG e grupos finais éster hidroxietílicos (Equações 2.74a,b e 2.75).



Depois de toda esta discussão a respeito dos mecanismos cinéticos para geração de DEG, os autores concluíram que as Equações 2.71, 2.74b e 2.75 são as rotas mais prováveis de formação de DEG e de acetaldeído durante a transesterificação do DMT com EG.

Basicamente, as etapas cinéticas incluídas por Ravindranath e Mashelkar (1981) para modelar a transesterificação foram:



A partir do mecanismo cinético, Ravindranath e Mashelkar (1981) desenvolveram as equações de balanço de massa das espécies (em termos dos grupos funcionais terminais) para um reator semibatelada. Nas equações de balanço desenvolvidas, o metanol, o etileno glicol e a água foram considerados como produtos removidos continuamente do reator e a variação do volume de reação foi admitida na forma:

$$V = V_{DMT} \cdot DMT_0 + V_{EG} \cdot EG_0 - m_t \cdot V_M - w_t \cdot V_W \tag{2.77}$$

onde V_{DMT} , V_{EG} , V_M e V_W representam os volumes molares de DMT, EG, metanol e água, respectivamente; DMT_0 e EG_0 são o número de moles de DMT e EG no início da reação; e m_t e w_t indicam o número de moles de metanol e água removido a um dado tempo de reação.

Adicionalmente, os autores admitiram que o EG na fase vapor retorna completamente ao reator por refluxo contínuo, não sendo removido ou arrastado junto com o metanol. Foi admitido que o acetaldeído deixa o meio reacional assim que é formado, por apresentar alta pressão de vapor. Para calcular a concentração e o fluxo das espécies voláteis, admitiu-se que

um sistema de destilação tipo *flash* ocorre em estado quase estacionário durante intervalos de tempo reduzidos, sendo o equilíbrio termodinâmico obtido pela lei de Raoult.

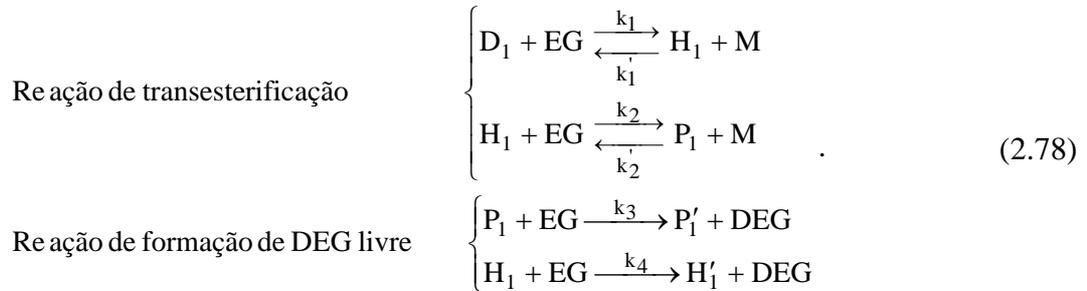
As constantes cinéticas do modelo foram apresentadas como função do tipo de catalisador, da concentração de catalisador e da temperatura. Os autores utilizaram os valores dados por Fontana (1968) para a constante cinética k_1 e os valores fornecidos por Fontana (1968) e Yamanis e Adelman (1976a) para a razão entre as constantes cinéticas k_2 e k_1 . Fontana (1968) encontrou um valor de $k_2/k_1 \approx 0.5$, enquanto Yamanis e Adelman (1976) encontraram um valor menor que 0.02. Por esta razão, Ravindranath e Mashelkar (1981) utilizaram ambos os valores em suas simulações. No caso da constante cinética k_3 , os valores foram estimados a partir de dados disponíveis na literatura, mas os autores não forneceram detalhes de como tais estimações foram realizadas. Para as constantes cinéticas correspondentes à formação de acetaldeídos, DEG livre e E_{DEG} , poucas informações foram encontradas na literatura. Ravindranath e Mashelkar (1981) citaram o trabalho de Hovenkamp e Munting (1970) que apresentaram um valor para a constante cinética de formação de DEG total (livre e incorporado na cadeia polimérica) de 0.0012kg/mol·h, que foi obtida através de uma transesterificação usando a mistura dos catalisadores acetato de manganês e trióxido de antimônio, sob temperatura de 270°C. Citaram também o trabalho de Yokoyama *et al.* (1978), que apresenta valores de constantes cinéticas para as reações de degradação dos grupos Z e de formação de água, ambas obtidas a partir da simulação de um reator de policondensação e de dados experimentais. Ravindranath e Mashelkar (1981) utilizaram os mesmos valores para as constantes cinéticas $k_4 - k_6$ dados por Hovenkamp e Munting (1970) e Yokoyama *et al.* (1978), mesmo sabendo que os trabalhos deles foram realizados em diferentes condições de reação. No que diz respeito às constantes de equilíbrio K_1, K_2, K_3, K_4 e K_5 (Equação 2.76), Ravindranath e Mashelkar (1981) admitiram valores de $K_1 = 0.3$, $K_3 = 0.5$ e $K_2 = K_1 \cdot K_3$ baseado em alguns trabalhos da literatura (Challa, 1960; Fontana, 1968; Chgolya *et al.*, 1979). Eles usaram os valores de $K_4 = 2.5$ e $K_5 = 1.25$ ($K_5 = K_3 \cdot K_4$), baseados no trabalho de Chgolya *et al.* (1979) para um sistema reacional diferente do estudado, composto de ácido benzóico e benzoato hidroxietílico. É possível dizer que o modelo cinético proposto por Ravindranath e Mashelkar (1981), além da simplicidade da abordagem por grupos funcionais, apresenta diversas limitações no que diz respeito às constantes cinéticas. Também, os autores não apresentaram dados experimentais para a validação do modelo proposto, tornando ainda

mais duvidosa e confusa a aplicação das constantes cinéticas admitidas. Eles apenas citaram que dados da geração de metanol foram obtidos confidencialmente de uma planta industrial e demonstraram razoável concordância com os resultados do modelo. É importante salientar que o uso de dados apenas da geração de metanol não é suficiente para avaliar de forma adequada os modelos cinéticos do estágio de oligomerização do PET (Barandiaran e Asúa, 1990). Logo, o trabalho clássico de Ravindranath e Mashelkar (1981), a despeito da contribuição em termos de modelagem, apresenta resultados puramente de simulação, buscando avaliar os efeitos relacionados à razão de alimentação do EG/DMT, à concentração de catalisador, aos perfis programados de temperatura ao longo da reação, à pressão, às reações laterais sobre o percentual de metanol removido e à adição contínua de etileno glicol.

Ravindranath e Mashelkar (1982), desenvolveram um outro modelo cinético para um processo contínuo de transesterificação, constituído por um reator CSTR ou por vários reatores CSTRs em série. O mesmo mecanismo cinético proposto no trabalho anterior (Ravindranath e Mashelkar, 1981) foi considerado neste trabalho, incluindo ainda os mesmos valores das constantes cinéticas e as mesmas simplificações. Fundamentalmente, a única diferença entre os dois modelos matemáticos corresponde às equações de balanço de massa. No modelo anterior, as equações de balanço de massa foram desenvolvidas para um processo semibatelada, enquanto no modelo em questão, as equações de balanço de massa são para um (ou vários) reator(es) contínuo(s) do tipo CSTR operando em estado estacionário. Os autores, novamente, fizeram um estudo de simulação buscando avaliar a influência do tempo de residência, da temperatura, do número de reatores conectados em série e dos efeitos de diferentes tempos de residência para três reatores em série. Eles concluíram que muitas variáveis operacionais e de processo afetam diretamente o sistema estudado e que, portanto, o problema deveria ser encarado como uma questão de otimização, buscando-se maximizar a produtividade e melhorar a qualidade do produto.

Khan e Choi (1989) também desenvolveram um modelo cinético para um processo contínuo de transesterificação, admitindo um reator CSTR. O modelo pode ser também classificado como um modelo baseado na abordagem dos grupos funcionais terminais, já que os autores admitem que nenhuma oligomerização ocorre na reação de transesterificação. Ao contrário do modelo desenvolvido por Ravindranath e Mashelkar (1982) para um processo contínuo de transesterificação, Khan e Choi (1989) estudaram tanto o comportamento em

estado estacionário, como o comportamento transiente deste processo. Por outro lado, o modelo cinético proposto por estes autores é bastante simplificado e admite que as espécies formadas durante as etapas de reação atingem apenas um tamanho de cadeia $n = 1$, como mostra a Equação 2.78.



Para simplificar, os autores admitiram como irreversíveis as reações de formação do metanol, justificando que a remoção do mesmo foi realizada de forma eficiente. Além disso, eles admitiram que as duas etapas de transesterificação apresentam mesma reatividade, da mesma forma que as duas etapas de formação de DEG livre. Avaliando este mecanismo cinético (Equação 2.78), é possível observar que o crescimento das cadeias no sentido da formação de oligômeros e a presença de outras reações relevantes para o estágio de oligomerização foram ignorados. Os autores justificaram as simplificações com base no fato de que, em condições de temperatura relativamente baixa e pressão ambiente, as reações negligenciadas não são importantes. As equações de balanço de energia do sistema e as equações de balanço de massa para todas as espécies admitidas no mecanismo cinético (Equação 2.78), inclusive o catalisador, foram desenvolvidas. Os autores realizaram simulações com o modelo em estado estacionário, a fim de avaliar o efeito de algumas variáveis operacionais, tais como a razão de EG/DMT, o tempo de residência, a concentração de catalisador e a temperatura de reação, sobre a evolução dos produtos formados. Nenhum tipo de dado experimental foi utilizado para validação dos resultados de simulação. Quanto à avaliação dinâmica do modelo, os autores realizaram perturbações do tipo degrau com as variáveis operacionais (razão de EG/DMT, tempo de residência, concentração de catalisador alimentado e temperatura da reação) e calcularam as respostas transientes do sistema, observando a evolução da formação dos produtos.

Choi e Khan (1988) realizaram um estudo de estimação dos estados ótimos para o mesmo processo de transesterificação investigado anteriormente. Eles admitiram as mesmas etapas de reações (Equação 2.78) e aplicaram o mesmo modelo proposto previamente para desenvolver um estimador de estados. Os autores tomaram como variáveis medidas em linha a quantidade de metanol removido no tempo e a temperatura do reator. Observaram que a taxa de remoção do metanol era função de cinco outras variáveis de estado. Então propuseram que, se as medidas em linha fossem complementadas com análises de laboratório (isto é, cujos resultados apresentam um certo atraso em relação à medida em linha), melhores informações sobre os estados verdadeiros do reator poderiam ser obtidos. Eles aplicaram uma estratégia numérica para a estimação dos estados ótimos com base no filtro de Kalman estendido. Simulações, usando o modelo proposto no trabalho anterior (Khan e Choi, 1989) e incorporando o filtro de Kalman estendido, foram realizadas para dois casos particulares. O primeiro caso levava em conta apenas as duas variáveis medidas em linha, enquanto o segundo caso, além das duas variáveis medidas em linha, usava cinco medidas laboratoriais com tempo de atraso de 24 horas. Os resultados do modelo matemático, representando os estados verdadeiros, foram comparados com as respostas do filtro de Kalman para ambos os casos. No primeiro caso, os resultados não foram satisfatórios e mostraram que somente a conversão de DMT, a conversão de EG, a concentração de DEG e a concentração de H_1 foram as variáveis que mais influenciaram o sistema. Já no segundo caso, os resultados permitiram demonstrar que o sistema é completamente observável. Por fim, os autores concluíram que o Filtro de Kalman estendido permite estimar adequadamente as variáveis laboratoriais nos instantes em que ainda não se têm resultados de tais variáveis devido aos atrasos inerentes às medidas laboratoriais.

De um modo geral, as conclusões feitas nestes estudos de simulação são relevantes por mostrar quais são as variáveis que mais influenciam a eficiência do processo de transesterificação. No entanto, os modelos matemáticos vistos não foram comparados a dados experimentais laboratoriais ou dados reais de plantas industriais, sendo, desta forma, estudo apenas de caráter de simulação computacional.

Conforme visto previamente, Barandiaran e Asúa (1990) também realizaram um estudo de modelagem da transesterificação em termos de grupos funcionais, avaliando a formação de oligômeros na reação de transesterificação (para as temperaturas de 180°C e

190°C e usando $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ como catalisador). Seguindo a mesma abordagem descrita por Ravindranath e Mashelkar (1981), Barandiaran e Asúa (1990) investigaram dois modelos: um considerando somente as Equações 2.15 e 2.16 e um outro considerando as Equações 2.15 a 2.17. Eles mostraram que a oligomerização não poderia ser avaliada com dados apenas de metanol removido da reação. Por esta razão, eles acompanharam a evolução dos grupos diéster de etileno (Z) durante a transesterificação através da análise de FTIR. Primeiramente, eles mostraram que os resultados dos modelos usando as constantes de equilíbrio dadas por Challa (1960) não apresentavam uma concordância satisfatória com os dados experimentais. Em seguida, fizeram a estimação dos parâmetros cinéticos para os dois modelos estudados e obtiveram melhores resultados. No entanto, após um tratamento estatístico, concluíram que não era possível fazer discriminação entre os dois modelos.

(b) Modelagem cinética com base na evolução das espécies em reação

A modelagem cinética, visando avaliar completamente as espécies formadas durante a transesterificação, ainda é um assunto abordado por um número bastante limitado de trabalhos disponíveis na literatura (Besnoin *et al.*, 1989; Lei e Choi, 1992, 1993; Santacesaria *et al.*, 1994; Di Serio *et al.*, 1996).

Besnoin *et al.* (1989) estudaram a cinética de transesterificação do DMT com EG na presença de acetato de zinco como catalisador para um sistema semibatelada. Eles avaliaram, através de resultados experimentais e de modelagem, o efeito de diferentes condições operacionais sobre a taxa de transesterificação e sobre a distribuição de composição dos produtos formados. Este foi o primeiro trabalho a mostrar em detalhes perfis de concentração dos oligômeros para várias condições experimentais diferentes. Baseados nas reações dadas pelas Equações 2.6 a 2.11, os autores desenvolveram as equações de balanço de massa de cada espécie em reação (P_n , H_n , D_n , EG e Metanol) sob condições isotérmicas de operação. Para calcular a concentração das espécies voláteis (admitindo apenas EG e metanol) na fase fundida e na fase vapor, os autores fizeram uma consideração de estado quase estacionário para o equilíbrio líquido-vapor em pequenos incrementos de tempo. A fase vapor foi considerada como gás ideal e admitiu-se que a fase líquida seguia a lei de Raoult. Como simplificação, os autores admitiram que a reatividade dos grupos hidroxietílicos das espécies P_n e H_n era igual à metade da reatividade dos grupos hidroxietílicos do EG, resultando em k_2

= $0.5 \cdot k_1$. Os valores de k_1 e k_2 foram tomados com energia de ativação igual àquela reportada por Ravindranath e Mashelkar (1981). No caso das constantes cinéticas referentes às reações reversas (k'_1 e k'_2), uma técnica de estimação de parâmetros foi utilizada para determinar seus valores a partir dos dados experimentais obtidos. A Tabela 2.2 demonstra os valores das constantes cinéticas usados pelos autores na modelagem cinética.

Constante	Fator pré-exponencial	Energia de Ativação (cal/mol)
k_1 ($L^2 \cdot mol^{-2} \cdot min^{-1}$)	$5.28 \cdot 10^{16}$	33700
k'_1 ($L^2 \cdot mol^{-2} \cdot min^{-1}$)	$3.52 \cdot 10^{16}$	31500
k_2 ($L^2 \cdot mol^{-2} \cdot min^{-1}$)	$2.64 \cdot 10^{16}$	33700
k'_2 ($L^2 \cdot mol^{-2} \cdot min^{-1}$)	$7.63 \cdot 10^{15}$	31500

Tabela 2.2 – Constantes cinéticas, na forma de Arrhenius $k = A \cdot \exp(-E_{ativ}/RT)$, propostas para a modelagem matemática da transesterificação de DMT com EG (Besnoin *et al.*, 1989).

Para medir as concentrações dos produtos de reação (P_n , H_n e D_n), Besnoin *et al.* (1989) realizaram análises de HPLC. As espécies P_n foram perfeitamente separadas através da técnica de HPLC, enquanto as espécies H_n foram apenas parcialmente separadas. No caso das espécies D_n , não foi possível obter uma separação adequada e sua composição não foi discriminada. Os autores fizeram experimentos para avaliar o efeito da concentração de catalisador, da razão molar EG/DMT e da temperatura. Uma dependência não linear da taxa de reação com a concentração de catalisador foi observada, em particular para concentrações mais altas de catalisador. O modelo cinético desenvolvido permitiu acompanhar a evolução da concentração de oligômeros para as espécies que foram analisadas por HPLC. Os autores observaram que, quanto menor a razão EG/DMT, maior a quantidade de oligômeros obtida (30% de oligômeros foram obtidos para uma razão EG/DMT = 3, enquanto 70% de oligômeros foram obtidos para uma razão EG/DMT = 1).

Lei e Choi (1992) estudaram a cinética da transesterificação do DMT com o BHET, usando acetato de zinco como catalisador. Eles observaram que o BHET (monômero de interesse para o estágio de policondensação) pode polimerizar com formação de oligômeros nas condições da transesterificação (170 – 190°C, pressão ambiente e presença de acetato de zinco), principalmente quando grande quantidade de BHET encontra-se no meio reacional.

Por esta razão, resolveram avaliar a importância das etapas de policondensação durante o processo de transesterificação, realizando experimentos num sistema semibatelada e aplicando o modelo matemático desenvolvido por Besnoin *et al.* (1989) (Equações 2.6 a 2.11), com a inclusão das etapas de policondensação dadas pelas Equações 2.12 a 2.14. O modelo cinético foi desenvolvido com base na evolução de todas as espécies químicas presentes na reação, tais como P_n , H_n , D_n , EG e metanol. Os autores ressaltaram que a obtenção de dados apenas do metanol removido durante a reação não é suficiente para validar o modelo cinético, pois, mesmo quando a medida de metanol removido aproxima-se de um equilíbrio, mudanças na composição da mistura reacional ainda são observadas. Assim, as constantes cinéticas foram avaliadas através de um processo de estimação de parâmetros, usando-se dados do metanol removido e da composição dos oligômeros. Através da análise de HPLC, as espécies oligoméricas foram determinadas e quantificadas. O máximo comprimento de cadeia considerado para estas espécies em reação foi de $n = 7$. No desenvolvimento das equações de balanço de massa para cada espécie, os autores admitiram que as reatividades dos grupos terminais éster metílico no DMT e nos oligômeros (H_n e D_n) são iguais e não apresentam dependência com o tamanho de cadeia. As constantes cinéticas (k_1 , k'_1 , k_2 , k'_2 , k_3 e k'_3) das equações do modelo foram dadas na forma de constantes cinéticas efetivas, definidas como:

$$k_{\text{efet}_j} = k_j \cdot \phi_j \cdot [C^*] \quad (2.79)$$

onde k_j são as constantes cinéticas intrínsecas ($L^2/mol\cdot min$), ϕ_j é o fator de utilização do catalisador e $[C^*]$ a concentração de catalisador. Foi admitido que a expressão acima é também aplicada às reações reversas e que nenhuma desativação do catalisador ocorre. É possível observar que a Equação 2.79 estabelece que, na ausência de catalisador, a reação não acontece (na prática, a reação ocorre com um baixo rendimento na ausência de catalisador). O fator de utilização do catalisador (ϕ_j) foi introduzido para admitir possíveis diferenças de eficiências catalíticas nas etapas de reação. Os autores admitiram também que a fase líquida e a fase vapor estão sempre em equilíbrio termodinâmico. Da mesma forma que no modelo de Besnoin *et al.* (1989), a concentração das espécies voláteis (EG e metanol) na fase fundida e vapor foram calculadas usando-se a lei de Raoult e a lei dos gases ideais. Os resultados do modelo foram obtidos resolvendo-se simultaneamente as equações de balanço de massa com as equações de equilíbrio líquido-vapor. Novamente, para medir as concentrações dos produtos de reação (P_n , H_n e D_n), os autores realizaram análises de HPLC como reportado por

Besnoin *et al.* (1989), obtendo uma separação perfeita das espécies P_n , uma separação parcial das espécies H_n e uma separação inadequada das espécies D_n . Uma comparação do avanço da transesterificação (obtido através da quantidade de metanol removido sob as mesmas condições de temperatura, pressão e concentração de catalisador) entre a reação de DMT com EG, realizada por Besnoin *et al.* (1989), e a reação de DMT com BHET, realizada neste trabalho, demonstrou que a transesterificação do DMT com BHET é significativamente mais lenta. Os autores explicaram este resultado, não porque a reatividade dos grupos hidroxilas do BHET seja menor que a dos grupos hidroxilas do EG, mas sim por causa da ocorrência de reações de policondensação que competem com as reações de transesterificação; ou seja, a quantidade de catalisador disponível para a transesterificação numa mistura de DMT e BHET pode ser menor que numa mistura de DMT e EG pela simples razão de parte do catalisador atuar nas etapas de policondensação. Os autores mostraram que, quando todas as etapas de reação ocorrem simultaneamente, a constante cinética efetiva para cada etapa é afetada pela disponibilidade de íons zinco (Zn^{+2}). Os resultados experimentais mostraram ainda que a policondensação ocorre principalmente por conta da alta concentração de BHET e, portanto, foi sugerido que as etapas de policondensação fossem inseridas nos modelos cinéticos para os processos de transesterificação. O modelo cinético, em termo da evolução das espécies em reação, permitiu obter uma boa concordância entre os dados experimentais e os valores calculados. A Tabela 2.3 mostra um resumo dos valores das constantes cinéticas usadas (ou estimadas) com o modelo cinético desenvolvido.

Constantes cinéticas ($L^2 \cdot mol^{-2} \cdot min^{-1}$)	Constantes cinéticas efetivas ($L/(mol \cdot min)$)	Constantes de equilíbrio
$k_1 = 2.424 \cdot 10^{14} \cdot e^{-28923/R \cdot T}$	$k_{efet\ 1} = 2.354 \cdot 10^{-3}$	$K_1 = 0.141$
$k'_1 = 1.714 \cdot 10^{14} \cdot e^{-26845/R \cdot T}$	$k'_{efet\ 0} = 1.675 \cdot 10^{-2}$	
$k_2 = 1.923 \cdot 10^{11} \cdot e^{-23090/R \cdot T}$	$k_{efet\ 2} = 1.222 \cdot 10^{-3}$	$K_2 = 0.107$
$k'_2 = 1.792 \cdot 10^{11} \cdot e^{-21012/R \cdot T}$	$k'_{efet\ 1} = 1.142 \cdot 10^{-2}$	
$k_3 = 2.901 \cdot 10^8 \cdot e^{-18511/R \cdot T}$	$k_{efet\ 3} = 1.354 \cdot 10^{-3}$	$K_3 = 0.759$
$k'_3 = 3.821 \cdot 10^8 \cdot e^{-18511/R \cdot T}$	$k'_{efet\ 2} = 1.783 \cdot 10^{-3}$	

Tabela 2.3 – Valores das constantes cinéticas para a transesterificação de DMT com BHET avaliadas por Lei e Choi (1992) sob condições de temperatura de 180°C e concentração de catalisador $[C^*] = 6 \cdot 10^{-3} mol/L$.

Lei e Choi (1993), seguindo a mesma abordagem do trabalho anterior, realizaram um estudo experimental e de modelagem da transesterificação do DMT com EG para um processo contínuo do tipo CSTR, enquanto no trabalho anterior o sistema investigado consistiu de um reator semibatelada. Os autores analisaram os efeitos das condições operacionais, tais como tempo de residência, razão molar EG/DMT na alimentação e concentração de acetato de zinco, sobre a evolução da reação. Observaram que o tempo de resposta do reator depende do tipo de mudança das condições operacionais. Eles também observaram uma limitação na conversão do DMT e propuseram o uso de mais de um reator, sob condições distintas de operação, caso uma conversão de DMT maior fosse desejada. Para as condições operacionais estudadas, os resultados obtidos através do modelo cinético apresentaram boa concordância com os dados experimentais, tanto para a evolução do metanol removido como para a evolução das espécies oligoméricas (P_n , H_n e D_n). É importante ressaltar que este estudo foi o primeiro a apresentar resultados experimentais para um reator contínuo de transesterificação.

Santacesaria *et al.* (1994) também estudaram a transesterificação do DMT com EG na presença de acetato de zinco como catalisador e em condições de semibatelada. Observaram que esta reação ocorre com a formação de muitos oligômeros, caracterizados pelos seguintes grupos terminais: hidroxil-hidroxil (P_n), metil-hidroxil (H_n) e metil-metil (D_n). Diversos experimentos foram realizados a diferentes temperaturas, razões de EG/DMT e concentrações de catalisadores. Eles acompanharam o andamento da reação não só através do metanol removido, mas também através da evolução de todas as espécies oligoméricas. Amostras coletadas ao longo da reação permitiram que os oligômeros obtidos fossem separados, identificados e analisados quantitativamente através da análise de HPLC. Um modelo cinético foi proposto com base num esquema contendo quatro ou cinco seqüências de reações simultâneas e consecutivas. A idéia principal deste esquema consistiu em admitir que os produtos obtidos numa seqüência de reação fossem os reagentes para a reação seguinte. A Figura 2.13 mostra, como exemplo, o esquema truncado na terceira seqüência de reações, com reações formando uma das espécies (P_n , H_n e D_n) e metanol.

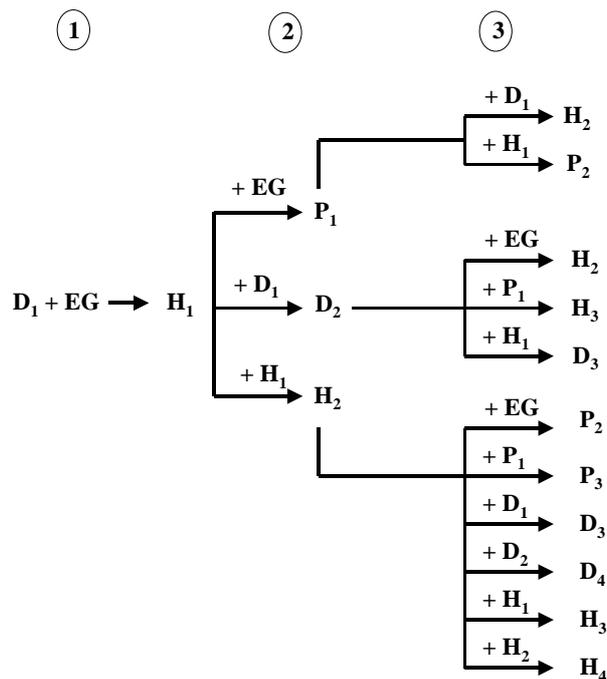


Figura 2.13 – Esquema de reação truncado na terceira sequência (Santacesaria *et al.*, 1994).

Equações para até cinco seqüências foram desenvolvidas, resultando um total de 228 reações e 48 oligômeros diferentes. Os autores admitiram que as espécies com diferentes grupos terminais apresentam metade da reatividade que as espécies com grupos funcionais terminais iguais. Com isto, apenas duas constantes cinéticas, com as duas correspondentes constantes de equilíbrio, foram identificadas para todo o conjunto de reações: uma constante cinética (k_1), referente à reação de um grupo terminal metila com uma hidroxila do EG livre, e uma constante cinética (k_2), referente à reação de um grupo terminal metila com uma hidroxila de uma espécie oligomérica. A partição do metanol nas fases líquido e vapor foi calculada pela Lei de Raoult, admitindo-se a fase vapor composta apenas de metanol, da seguinte forma:

$$x_M = \frac{y_M \cdot P}{P^0} \cong \frac{1}{P^0} \quad (2.80)$$

onde x_M e y_M representam as frações molares do metanol na fase líquida e vapor, respectivamente; P é a pressão total do sistema; e P^0 indica a pressão de vapor do metanol.

Santacesaria *et al.* (1994) apresentaram dados de 12 corridas experimentais realizadas em diferentes condições de razão molar EG/DMT (1 – 3), de concentração de catalisador ($3.62 \cdot 10^{-4} - 9.28 \cdot 10^{-3}$ mol/L) e de temperatura de reação (160 – 180°C). Das 12 corridas apresentadas, 10 casos foram realizados na condição de razão molar EG/DMT = 2 e 8 casos foram realizados na temperatura de 180°C. Após a aquisição dos dados de metanol removido e da evolução dos oligômeros formados, uma estimação dos parâmetros (constantes cinéticas k_1 e k_2 e constantes de equilíbrio K_{eq1} e K_{eq2}) foi realizada, usando-se mínimos quadrados ponderados (Tabela 2.4). Os autores mostraram que a variação da razão EG/DMT não afetou as estimativas dos parâmetros. Por outro lado, a temperatura e a concentração do catalisador influenciaram as estimativas. Eles observaram também que, em baixas concentrações de catalisador (acetato de zinco), ocorre uma alta seletividade das reações dos grupos metílicos com EG livre.

Constante	Fator pré-exponencial	Energia de Ativação (cal/mol)
k_1 ($L^2 \cdot mol^{-2} \cdot min^{-1}$)	$(8.6 \pm 0.5) \cdot 10^7$	15002 ± 750
k_2 ($L^2 \cdot mol^{-2} \cdot min^{-1}$)	$(5.2 \pm 0.6) \cdot 10^7$	14863 ± 743
K_{eq1}	$(1.1 \pm 0.8) \cdot 10^{-4}$	-6597 ± 264
K_{eq2}	$(8.4 \pm 0.7) \cdot 10^{-6}$	-8806 ± 352

Tabela 2.4 – Constantes cinéticas e de equilíbrio, na forma de Arrhenius $k = A \cdot \exp(-E_{ativ}/RT)$, obtidas a partir das reações realizadas a temperaturas diferentes (Santacesaria *et al.*, 1994).

Uma outra simplificação feita por Santacesaria *et al.* (1994) foi admitir um mesmo valor de energia de ativação para as constantes k_1 e k_2 , sendo este valor a média das energias referentes a k_1 e k_2 apresentadas na Tabela 2.4. Fizeram uma correção do fator pré-exponencial de k_1 ($k_1 = 8.71 \cdot 10^7 \cdot \exp(-14932/RT)$) e eliminaram a constante cinética k_2 na forma $k_2 = k_1/1.6$. Eles citaram que estes valores propostos são concordantes com valores de k_1 reportados por Yamanis e Adelman (1976) e com valores de k_2 reportados por Barandiaran e Asúa (1990). A Figura 2.14 mostra uma comparação dos dados experimentais com os resultados obtidos do modelo proposto por Santacesaria *et al.* (1994) para as espécies oligoméricas.

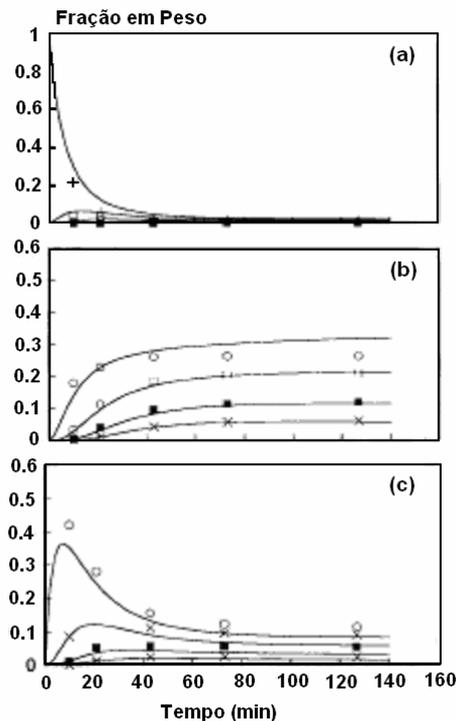


Figura 2.14 – Resultados experimentais (símbolos) e de modelagem (linhas) da distribuição dos oligômeros (a) D_n , (b) P_n e (c) H_n com tamanhos de cadeia (+) 0, (o) 1, (□) 2, (v) 3 e (x) 4 (Santacesaria *et al.*, 1994; Di Serio *et al.*, 1996)

Di Serio *et al.* (1996) utilizaram, igualmente, o modelo desenvolvido anteriormente (Santacesaria *et al.*, 1994) para avaliar a transesterificação do DMT em EG na presença de diversos catalisadores, tais como: Sb_2O_3 , acetatos de chumbo, zinco, magnésio, cobalto e manganês, além de uma mistura de acetatos de zinco, magnésio e manganês. Os dados referentes ao metanol removido e aos oligômeros formados durante a reação foram utilizados também por Di Serio *et al.* (1996) com o objetivo de estimar os parâmetros do modelo cinético (k_1 , k_2 , K_{eq1} e K_{eq2}) e avaliar a reatividade e a seletividade de tais catalisadores.

Claramente, esta abordagem demonstra um notável avanço, tanto do ponto de vista da modelagem matemática quanto da análise da transesterificação. O acompanhamento da evolução de oligômeros na etapa de pré-polimerização é de grande relevância para a avaliação das propriedades moleculares finais do PET. Isto porque tais propriedades são funções das distribuições das espécies poliméricas (P_n , H_n e D_n). Cabe salientar que, fundamentalmente, o modelo proposto por Santacesaria *et al.* (1994) não difere do mecanismo apresentado pelas Equações 2.6 a 2.11. Embora bons resultados tenham sido obtidos por Santacesaria *et al.*

(1994) e Di Serio *et al.* (1996), algumas questões ainda não ficaram claras quanto às possíveis reações de policondensações (Equações 2.12 a 2.14) que foram negligenciadas.

2.2.1.1.2) Otimização da transesterificação do DMT/EG

O entendimento das relações entre as condições operacionais e as propriedades finais do material produzido durante a reação de transesterificação do DMT com EG pode ser encarado como um problema de otimização, já que a questão fundamental para este sistema é encontrar condições que conduzam a uma produção máxima com uma formação mínima de substâncias indesejadas.

Gupta e Kumar (1987) discutiram a otimização da reação de transesterificação do DMT com EG para um reator semibatelada. A partir da abordagem dos grupos funcionais terminais, eles desenvolveram as equações de balanço de massa para as espécies em reação e admitiram as etapas dadas pelas Equações 2.15 a 2.17, 2.58 a 2.62, 2.64 e 2.65. A temperatura do reator foi tomada como a variável de controle, com a justificativa de que a pressão e a razão EG/DMT não apresentavam um papel importante no desempenho do reator. Para efeito de resolução do modelo, os autores consideraram o volume da massa reacional como constante e não levaram em conta as frações de metanol, água e acetaldeído na fase líquida, obtidas através do cálculo de um *flash*. Do ponto de vista da otimização, o principal objetivo dos autores era maximizar a quantidade de BHET formado durante a pré-polimerização. Entretanto, o modelo cinético tomado para estudo não incluiu o BHET explicitamente nas etapas de reação. Como a maximização de E_g não corresponde à maximização de BHET, já que o E_g não representa só o BHET, mas também diversos oligômeros formados, os autores propuseram como função objetivo a maximização da conversão de E_m simultaneamente com a minimização das quantidades de DEG total, E_v e E_c , na forma:

$$F = \min \left\{ \alpha_1 \cdot \left(\frac{E_m}{E_{m0}} \right)^2 + \alpha_2 \cdot \left[\left(\frac{DEG + E_{DEG}}{E_{m0}} \right)^2 + \left(\frac{E_v}{E_{m0}} \right)^2 + \left(\frac{E_c}{E_{m0}} \right)^2 \right] \right\} \quad (2.81)$$

sendo: α_1 e α_2 , parâmetros de peso para a função objetivo; DEG, dietileno glicol livre; E_{DEG} , dietileno glicol ligado à cadeia; E_v , grupos terminais vinílico; e E_c , grupos terminais ácido.

Os autores usaram o método de iteração de vetor para o processo de otimização e sugeriram como trajetória ótima de temperatura, uma temperatura inicialmente alta, a fim de obter conversões altas de E_m , seguida de redução da temperatura nos estágios finais da reação, para minimizar a formação de produtos laterais.

Shin *et al.* (1999) desenvolveram um trabalho de otimização do estágio de oligomerização do PET via rota de transesterificação do DMT com EG, buscando minimizar o tempo de reação para um processo semibatelada. Foram impostas restrições sobre a taxa de aquecimento no reator, a quantidade máxima de EG na fase vapor e a concentração máxima de produtos laterais (especialmente DEG). Shin *et al.* (1999) criticaram o trabalho anterior, afirmando que para realizar a trajetória ótima proposta por Gupta e Kumar (1987) seria necessário aplicar pressões altas no reator ou empregar compostos inertes com alto ponto de ebulição, a fim de alcançar uma temperatura inicial tão alta. Eles mencionaram ainda que, do ponto de vista prático, tal trajetória de temperatura não poderia ser executada nos processos industriais convencionais, já que as restrições de processo deveriam ser admitidas durante a otimização. Shin *et al.* (1999) usaram os modelos matemáticos propostos por Ravindranath e Mashelkar (1981) para avaliar a função objetivo e restrições de processo considerados em seu estudo. Os autores consideraram que as espécies com alto peso molecular (E_m , E_g , E_c , Z , E_v e DEG) não evaporam e que as espécies de baixo peso molecular (metanol, água e acetaldeído) evaporam e são removidas instantaneamente do reator. Adicionalmente, os autores admitiram que o EG retorna totalmente ao reator, a partir da coluna de separação, e que existe variação do volume da massa reacional, sendo calculado pela Equação 2.77. Como mencionado acima, a taxa de aquecimento/resfriamento no reator, a quantidade de EG na fase vapor e a concentração de produtos laterais foram as restrições impostas ao processo por Shin *et al.* (1999). A taxa de aquecimento/resfriamento no reator foi tomada como uma restrição de processo, devido à limitação do fluxo de calor na camisa do reator, já que o aquecedor apresenta uma capacidade finita de aquecimento e pode ser limitado pelo coeficiente global de transferência de calor. A segunda restrição (quantidade de EG na fase vapor) foi escolhida por estar relacionada a um problema operacional chamado *flooding*, bastante conhecido nestes processos. Quando a taxa de reação é muito alta, os componentes voláteis podem arrastar espécies com peso molecular relativamente alto, tais como DMT, BHET, etc. Se o DMT (que tem $PF = 140^\circ C$ e $PE = 243^\circ C$) sai do reator juntamente com os voláteis, ele pode solidificar na coluna ou no condensador do processo, resultando em problemas sérios de operação. Foi

observado empiricamente que a taxa de evaporação do metanol e a concentração do EG na fase vapor estão relacionadas ao *flooding*, razão pela qual os autores selecionaram a concentração do EG na fase vapor como restrição do processo. Para calcular a concentração do EG na fase vapor, os autores utilizaram o modelo de destilação *flash* proposto por Ravindranath e Mashelkar (1981) e admitiram, como simplificação adicional, a fração mássica de líquido dos componentes voláteis (metanol, água e acetaldeído) desprezível, estando somente em equilíbrio o EG. Por fim, a concentração de produtos laterais indesejados (em especial, o DEG) foi escolhida como restrição do problema, já que pequenas quantidades de DEG (1 – 2%) afetam significativamente as propriedades físicas do PET, reduzindo o ponto de fusão (redução de 5°C para cada percentual em massa de DEG incorporado às cadeias), a estabilidade térmica e a estabilidade aos raios UV do polímero final. A formulação do problema de otimização ficou delimitada pela minimização do tempo de transesterificação, consistindo num problema de tempo final livre, com uma concordância das restrições de processo. A estratégia de otimização foi realizada usando-se programação quadrática sucessiva e o método de interpolação *spline* cúbica. O resultado da trajetória ótima foi definido em duas etapas: primeiro um aumento de 140°C a 160 – 165°C em 10 minutos, com uma taxa máxima de aquecimento de aproximadamente 2.5°C/min; depois, um aumento de temperatura de 160 – 165°C a 210 – 220°C por cerca de 80 – 100 min, a uma taxa de aquecimento em torno de 0.6°C/min. A trajetória ótima proposta foi aplicada experimentalmente e resultou na redução do tempo de transesterificação de 150 min para 110 min, como pode ser visto na Figura 2.15, satisfazendo as restrições consideradas.

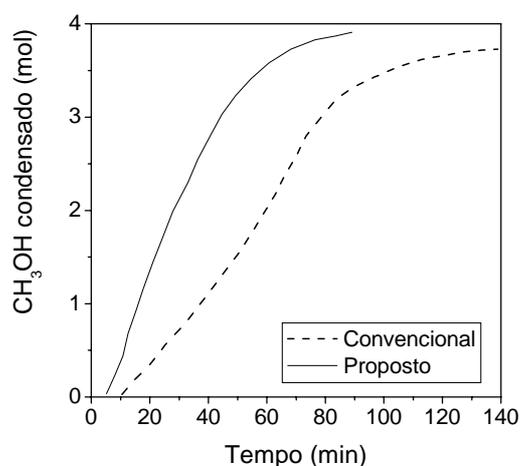


Figura 2.15 – Comparação entre a trajetória convencional e a trajetória ótima proposta por Shin *et al.* (1999) - resultados experimentais com 95% de conversão.

2.2.1.2) Esterificação direta do TPA com EG

A esterificação direta do TPA com EG constitui uma outra rota química de oligomerização para formação do BHET (monômero de interesse para o segundo estágio de produção do PET). Embora esta reação possa ser realizada em qualquer um dos processos mostrados na Figura 2.8 (Samant e Ng, 1999), em geral ela é realizada numa série de reatores CSTRs (Figura 2.16), sendo caracterizada por uma conversão limitada, devido à alta constante de equilíbrio, e por uma baixa solubilidade do TPA no meio reacional. Basicamente, o meio reacional durante esta rota compõe-se de uma fase contínua, contendo TPA dissolvido em EG, e uma fase dispersa, contendo TPA sólido não dissolvido. Esta reação pode ser incluída na classe das polimerizações em lama, caracterizando-se pela necessidade de um sistema de mistura bastante eficiente. Embora pareça interessante operar tais reatores com um excesso de etileno glicol, a fim de tornar o meio mais homogêneo, esta prática normalmente não é realizada no ambiente industrial devido ao aumento do custo de produção. A prática mais comum para aumentar a solubilidade do TPA na alimentação, e conseqüentemente aumentar as taxas de reação, é desviar parte do produto do último reator na série de CSTRs para o primeiro reator.

A Figura 2.16 mostra um fluxograma típico da produção do BHET, via esterificação direta do TPA com EG, num conjunto de três CSTRs. Os vapores removidos da reação, constituídos principalmente de água, EG e pequenas quantidades de DEG e acetaldeídos, passam continuamente por uma coluna de separação para recuperar EG, que é devolvido, por refluxo, ao meio reacional do primeiro CSTR. Esta rota química dispensa o uso de catalisadores, pois os grupos terminais ácido do TPA autocatalisam a reação. Além disso, de forma análoga à rota da transesterificação do DMT com EG, o produto desta reação não é unicamente o BHET, mas também uma mistura de diversos oligômeros (Ravindranath e Mashelkar, 1982b).

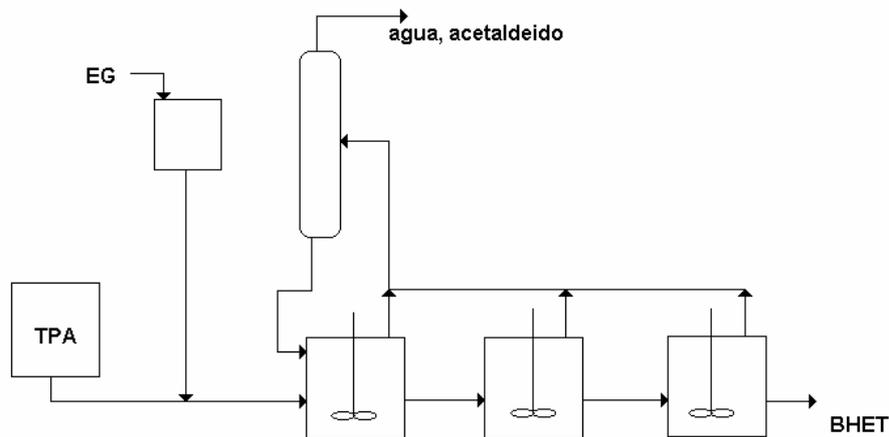
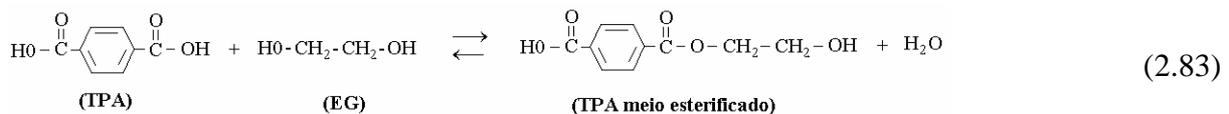
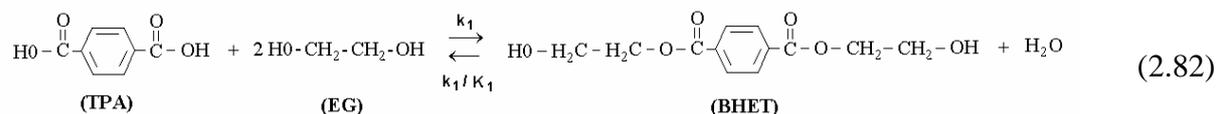
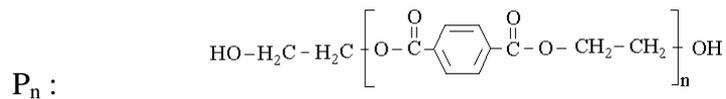
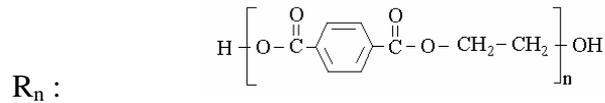
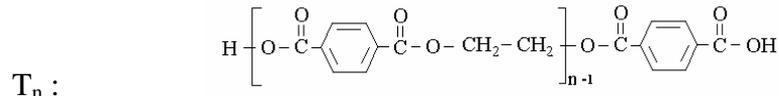


Figura 2.16 – Um esquema típico da esterificação direta do TPA com EG.

Na Equação 2.82, a reação de esterificação direta do TPA com EG está representada de uma forma que apenas BHET e água (como produto de condensação) são formados. Porém, esta representação é apenas uma idealização do problema, visto que o produto resultante da reação pode ser BHET juntamente com outras espécies. É possível observar na Equação 2.82 que os grupos hidroxila do TPA podem reagir ou não com os grupos hidroxila do EG. Se apenas um dos grupos hidroxila do TPA reage, tem-se a formação de TPA meio esterificado, de acordo com Equação 2.83.



Da mesma forma que na transesterificação do DMT com EG, o BHET formado tanto pode reagir com o TPA livre, como também pode reagir com TPA meio esterificado, gerando novas espécies. Por sua vez, estas novas espécies podem reagir entre si, resultando numa mistura de oligômeros. Além de todas estas possibilidades, o BHET ainda pode reagir com ele mesmo através de uma policondensação entre dois grupos CH₂OH, de modo que depois de um certo tempo de reação, o meio reacional está composto das seguintes espécies químicas:



onde T_1 é o TPA, P_1 é o BHET e o índice n representa o tamanho das cadeias para as espécies T_n , R_n e P_n .

Basicamente, as possíveis reações que ocorrem na rota de transesterificação do DMT com EG também ocorrem aqui na rota de esterificação direta do TPA com EG. Sendo assim, um mecanismo cinético bastante similar ao da rota anterior pode ser proposto para descrever as reações da esterificação direta, conforme mostram as Equações 2.84 a 2.92. Esta proposição também leva em conta a reatividade ou o número de possibilidades com que as espécies podem reagir, sendo representada por um fator que multiplica as constantes cinéticas.

- **Reações com EG**



- **Reações de transesterificação**



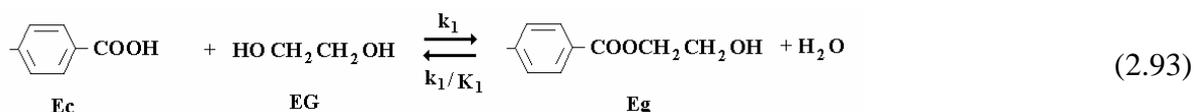


- **Reações de policondensação**

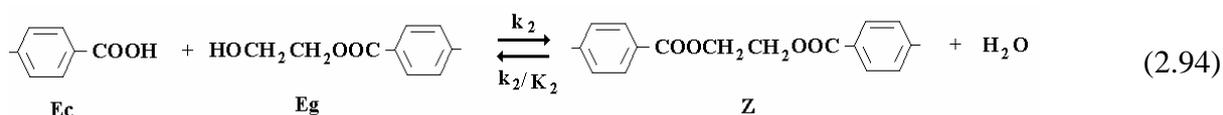


Em geral, estas reações têm sido estudadas apenas em termos dos grupos funcionais (Gupta e Kumar, 1987; Ravindranath e Mashekar, 1982b; Kang *et al.*, 1996). Um esquema cinético destas etapas (Equações 2.84 a 2.92) com base na abordagem dos grupos funcionais pode ser representado na forma:

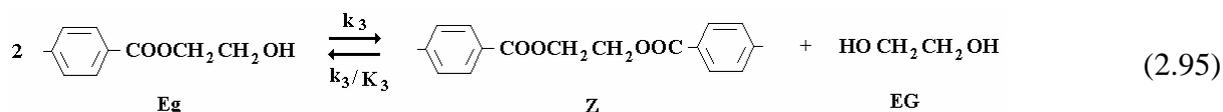
- **Reação do EG com grupos terminais ácido**



- **Reação de transesterificação com grupos terminais ácido**



- **Reação de policondensação**



onde Ec representa as cadeias com grupos funcionais terminais do tipo ácido, Eg representa as cadeias com grupos funcionais terminais do tipo éster hidroxietílico e Z representa as cadeias com os grupos funcionais diéster de etileno.

Também, de forma análoga à transesterificação do DMT, diversas reações laterais (Equações 2.58 a 2.60) podem ocorrer simultaneamente com as reações anteriores para formar substâncias indesejáveis, tais como DEG e acetaldeído. Conforme já mencionado, a formação de tais substâncias reduz sobremaneira a qualidade da resina final. O DEG, quando incorporado à cadeia polimérica, diminui a temperatura de fusão do polímero e reduz a estabilidade aos raios UV. Em particular, quando o polímero é usado para embalagens de alimentos, a presença de acetaldeído pode agregar ao produto embalado um sabor indesejado.

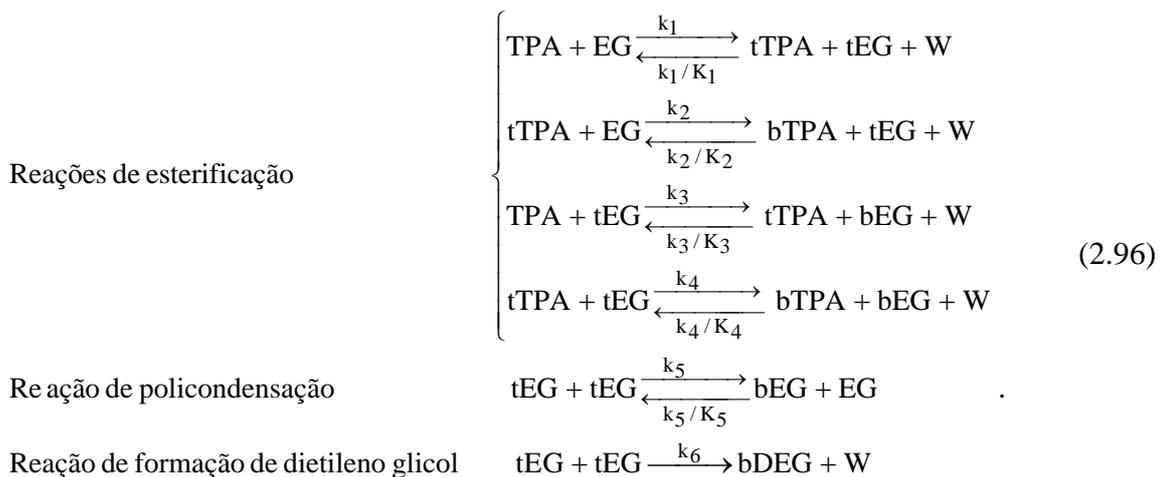
2.2.1.2.1) Modelagem da esterificação do TPA com EG

Poucos são os trabalhos publicados sobre modelagem do estágio de oligomerização via rota de esterificação direta do TPA com EG (Gupta e Kumar, 1987; Ravindranath e Mashekar, 1982b; Kang *et al.*, 1996). Basicamente, todos os trabalhos estão baseados na abordagem dos grupos funcionais.

Ravindranath e Mashelkar (1982b) desenvolveram um modelo matemático para a esterificação direta do TPA com EG, baseado no esquema cinético (por grupos funcionais terminais) dado pelas Equações 2.93 a 2.95 e 2.58 a 2.60. Eles admitiram que a reatividade dos grupos terminais ácido no TPA e nas cadeias poliméricas são iguais e que a reatividade da hidroxila no EG e no EG meio esterificado são diferentes. Também admitiram que a concentração dos grupos terminais carboxílicos permanece constante até que a mistura reacional torne-se homogênea. A partir destas considerações, escreveram as equações de balanço de massa dos grupos funcionais para uma série de reatores CSTR operando em estado estacionário. Os balanços de massa de todos os reatores resultaram num sistema de equações acopladas, em função do refluxo de EG da coluna de separação para o primeiro reator. Os autores adotaram um método iterativo, usando valores inicialmente aproximados para o refluxo de EG, a fim de conseguir resolver o sistema de equações. Quanto aos parâmetros cinéticos (k_1 , k_2 , k_3 , k_4 , k_5 e k_6) e de equilíbrio químico (K_1 , K_2 e K_3), os autores usaram dados e parâmetros termodinâmicos de um sistema reacional constituído de ácido benzóico com EG. Simulações foram realizadas para as seguintes condições operacionais: pressão = 3 – 6 atm;

razão molar EG/TPA = 1.3 – 1.9; temperatura = 240°C – 260°C; número de reatores = 3; tempo de residência total = 3 h; razão BHET/TPA = 0 – 1. Embora tenha sido mencionado que os resultados das simulações foram coerentes com dados industriais, nenhum resultado comparativo entre os valores obtidos pelo modelo e experimentalmente foi apresentado. Por fim, Ravindranath e Mashelkar (1982b) reconheceram que o modelo desenvolvido apresenta muitas aproximações, em função das limitações dos dados cinéticos, termodinâmicos e físico-químicos usados para as simulações.

Kang *et al.* (1996) também desenvolveram um modelo matemático para a rota de esterificação direta do TPA com EG para um processo semibatelada. Poucos são os trabalhos reportados na literatura aberta sobre a modelagem da esterificação direta do TPA com EG. Na grande maioria, os modelos da esterificação direta estão relacionados aos processos contínuos, ao contrário da rota de transesterificação do DMT com EG, que possui um número maior de trabalhos de modelagem em sistema semibatelada. Kang *et al.* (1996) atribuíram a complexidade de modelar a esterificação direta em sistemas semibateladas à baixa solubilidade do TPA no meio reacional durante a polimerização. Eles desenvolveram um modelo cinético com base na abordagem dos grupos funcionais representados pelas estruturas moleculares da Tabela 2.5 e considerando as seguintes etapas de reação:



Símbolo	Descrição	Estrutura Molecular
TPA	Ácido tereftálico	<chem>HOOC-c1ccc(cc1)COOH</chem>
EG	Etileno glicol	<chem>HOCH2CH2OH</chem>
W	Água	<chem>H2O</chem>
tEG	Grupo terminal EG	<chem>HOCH2CH2O-</chem>
tTPA	Grupo terminal TPA	<chem>HOOC-c1ccc(cc1)CO-</chem>
bEG	Unidades repetitivas EG	<chem>-OCH2CH2O-</chem>
bTPA	Unidades repetitivas TPA	<chem>-OC-c1ccc(cc1)CO-</chem>
bDEG	Unidades repetitivas dietileno glicol	<chem>-OCH2CH2OCH2CH2O-</chem>

Tabela 2.5 – Estruturas moleculares dos grupos funcionais admitidos no mecanismo cinético proposto por Kang *et al.* (1996) para descrever a esterificação do TPA com EG.

Os autores consideraram estado quase estacionário (em pequenos incrementos de tempo) para o equilíbrio líquido-vapor. A fase vapor foi calculada pela lei dos gases ideais ($p_i = P_i \cdot y_i$) e a pressão parcial dos componentes voláteis foi calculada pela lei de Raoult ($p_i = P_i^* \cdot x_i$). Conforme já mencionado, a solubilidade do TPA em EG é extremamente baixa e a esterificação ocorre apenas na fase líquida. Por esta razão, é bastante importante conhecer o equilíbrio sólido-líquido do TPA para que se possa obter a concentração de TPA dissolvido na fase líquida, já que esta é a fase onde ocorre a esterificação. Kang *et al.* (1996) representaram a solubilidade do TPA no meio reacional através da seguinte equação:

$$\alpha = \alpha_{EG} \cdot W_{EG} + \alpha_{BHET} \cdot W_{olig\u00f4meros} \quad (2.97)$$

onde α_{EG} e α_{BHET} são as solubilidades do TPA em EG e BHET, respectivamente, e W_{EG} e $W_{olig\u00f4meros}$ são as frações em massa de EG e olig\u00f4meros, respectivamente.

Com rela\u00e7\u00e3o \u00e0s constantes cin\u00e9ticas, os autores admitiram uma depend\u00eancia com a concentra\u00e7\u00e3o de catalisador para todas as etapas de rea\u00e7\u00e3o, com exce\u00e7\u00e3o da etapa de forma\u00e7\u00e3o de DEG. Tamb\u00e9m admitiram a reatividade do grupo terminal \u00e1cido no TPA como sendo igual \u00e0 reatividade na cadeia oligom\u00e9rica (tTPA), e a reatividade do grupo terminal hidroxila no EG como sendo o dobro da reatividade no EG meio esterificado (tEG) ($k_1 = k_2 = 0.5 \cdot k_4$). Eles

admitiram também que $k_1/K_1 = k_2/K_2$, $k_3/K_3 = k_4/K_4$, $k_3 = k_4 = k_5$, e que o valor de k_6 é igual ao usado no estudo de Ravindranath e Mashelkar (1982b). Novamente, fica bastante evidente a limitação da modelagem, principalmente no que diz respeito às constantes cinéticas consideradas.

Após as simplificações, o único parâmetro estimado do modelo foi o k_1 , cuja estimativa foi realizada usando dados da remoção de água (condensado produzido na reação) obtidos a partir de um sistema experimental em escala piloto. Vale ressaltar aqui que a avaliação das constantes cinéticas a partir apenas de dados da remoção de água não é adequada, pelas mesmas razões já discutidas na transesterificação de DMT com EG, sendo necessário o acompanhamento da evolução das espécies químicas consideradas durante a reação. Além disso, os resultados apresentados por Kang *et al.* (1996) dizem respeito somente às simulações realizadas para avaliar o efeito da razão de alimentação dos monômeros TPA/EG, da temperatura de reação e da adição de oligômeros na alimentação sobre a solubilidade do TPA, não sendo apresentados dados experimentais para validação das simulações realizadas.

2.2.2) Estágio de Policondensação em Estado Fundido

O estágio de policondensação em estado fundido é caracterizado pelo aumento significativo dos efeitos viscosos, em função do crescimento das cadeias poliméricas. Como a resistência à transferência de massa na remoção do condensado passa a ser uma importante restrição de processo, o estágio de policondensação, em geral, é realizado em duas etapas sucessivas: a pré-polimerização e a finalização (Figura 2.7).

2.2.2.1) Pré-polimerização

A etapa de pré-polimerização consiste basicamente na polimerização do BHET e dos oligômeros formados durante o primeiro estágio, utilizando, em geral, o Sb_2O_3 como catalisador. Esta etapa da policondensação é realizada industrialmente tanto em sistemas semibatelada como em sistemas contínuos, conforme visto na Figura 2.8. Em tese, as possíveis reações do estágio de policondensação em estado fundido são similares às reações descritas no estágio de oligomerização (dadas pelas Equações 2.8 a 2.14), incluindo ainda

reações laterais com formação de acetaldeído, DEG e água (dadas pelas Equações 2.18 a 2.31, 2.34 a 2.43 e 2.46 a 2.57). Apenas as reações envolvendo o metanol não são consideradas, visto que, nas condições de pressão e temperatura empregadas neste estágio, a pressão de vapor do metanol é muito alta e a sua remoção ocorre de forma instantânea.

Gupta e Kumar (1987) discutiram a inclusão de duas etapas adicionais de reação para o estágio de policondensação: a redistribuição e a ciclização. A reação de redistribuição foi proposta na forma:



Entretanto, a redistribuição pode ocorrer também com as espécies D_n e H_n da mesma forma como ocorre com a espécie P_n . Assim, reações de redistribuição envolvendo todas as espécies são propostas aqui, completando o esquema cinético de Gupta e Kumar (1987):



Além das reações de redistribuição, oligômeros cíclicos também são formados durante a policondensação. Geralmente, são encontrados cerca de 2% a 5% destes oligômeros cíclicos em resinas comerciais de PET. O mecanismo para formação dos oligômeros cíclicos foi proposto através da reação intramolecular entre os grupos terminais hidroxilas e as ligações ester do meio da cadeia (Ha e Choun, 1979), conforme mostra a Figura 2.17.

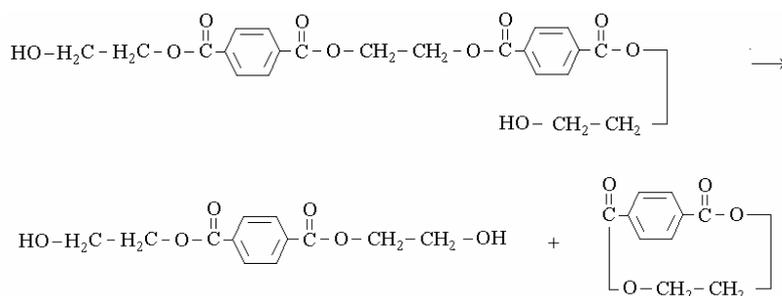
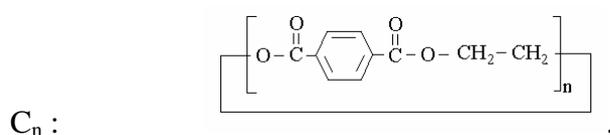


Figura 2.17 – Esquema mostrando a formação dos oligômeros cíclicos.

As etapas de reação propostas por Gupta e Kumar (1987) para descrever a ciclização são:



onde:



Ainda no que diz respeito à reação de ciclização, Gupta e Kumar (1987) não levaram em conta a ciclização da espécie H_n , que pode ocorrer de modo semelhante à Equação 2.104, na forma:



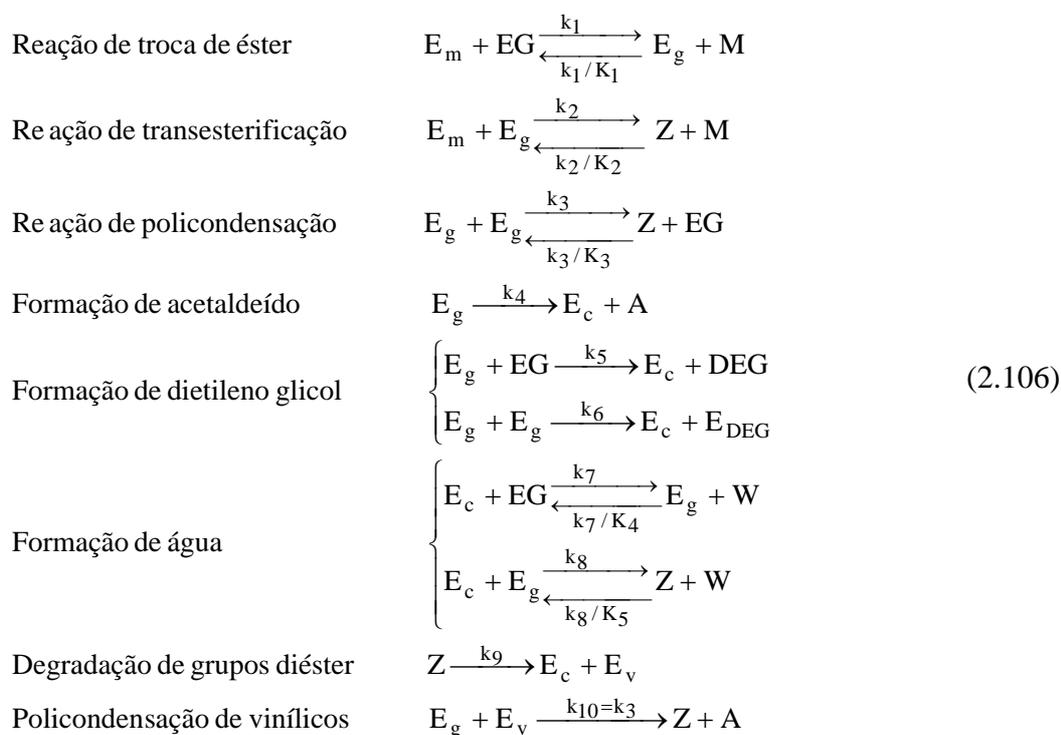
Conforme descrito no estágio de oligomerização, o deslocamento do equilíbrio químico no sentido da formação de BHET e dos oligômeros ocorre com a remoção contínua de metanol (para a rota de transesterificação do DMT com EG) ou com a remoção contínua de água (para a rota de esterificação direta do TPA com EG). No caso do estágio de policondensação em estado fundido, o equilíbrio químico é deslocado no sentido da formação de cadeias poliméricas maiores através da remoção contínua de EG. Com o crescimento das cadeias poliméricas, os efeitos viscosos tornam-se mais pronunciados e a resistência à transferência de massa diminui a remoção de EG e, portanto, reduz a taxa de polimerização. Tais limitações difusionais ocorrem num grau de polimerização (DP) superior a 50, e por esta razão, a etapa de pré-polimerização é conduzida até este limite de DP. Na prática industrial, mais especificamente para um sistema semibatelada, a pré-polimerização é realizada com um aumento progressivo da temperatura (de 240°C para aproximadamente 290°C) e aplicando-se

lentamente um vácuo não muito intenso, para evitar arraste dos oligômeros de baixo peso molecular junto com o EG removido.

2.2.2.1.1) Modelagem da etapa de pré-polimerização

Poucos são os trabalhos publicados sobre a modelagem do estágio de policondensação em estado fundido do PET. Em particular, para a etapa de pré-polimerização, apenas são encontrados na literatura os estudos de Ravindranath e Mashelkar (1982c,d) Kumar *et al.* (1984) e Gupta e Kumar (1987).

Ravindranath e Mashelkar (1982c) desenvolveram um modelo matemático para o processo de pré-polimerização semibatelada com base numa abordagem cinética por grupos terminais. O principal objetivo dos autores foi investigar a influência das variáveis operacionais e de processo sobre a produtividade e a formação de produtos laterais (acetaldeído, DEG, água e grupos terminais vinílicos). Os autores não levaram em conta os efeitos viscosos durante a polimerização, justificando que os resultados deste estudo são válidos até um grau de polimerização (DP) inferior a 30, já que para baixos valores de DP as limitações difusionais parecem não desempenhar um papel importante. O mecanismo cinético admitido para descrever a pré-polimerização incluiu as seguintes etapas cinéticas:



onde E_g representa os grupos terminais hidroxietílicos; Z representa os grupos diéster; E_c indica os grupos terminais ácido carboxílico; E_v indica os grupos terminais vinílicos; A, W, M e EG denotam nesta ordem acetaldeído, água, metanol e etileno glicol; DEG indica dietileno glicol livre e E_{DEG} indica dietileno glicol incorporado a cadeia polimérica.

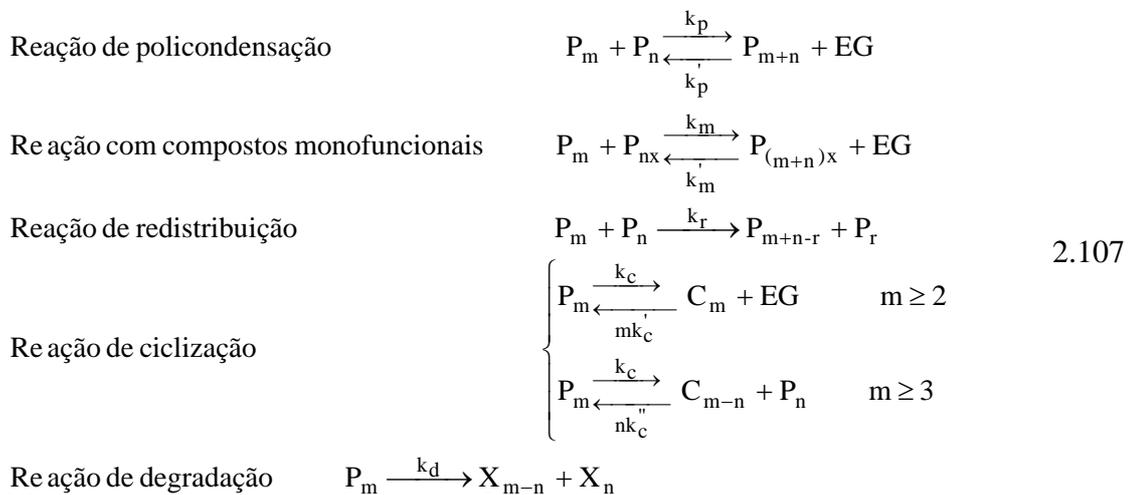
As constantes cinéticas foram escritas na forma da expressão de Arrhenius (Tabela 2.6). Em particular, as constantes k_3 , k_7 e k_8 foram consideradas linearmente dependentes da concentração do catalisador. Admitiu-se que os grupos terminais vinílicos reagem como os grupos terminais hidroxietílicos, de modo que as constantes k_3 e k_{10} foram consideradas iguais. Os valores para as constantes cinéticas e para as constantes de equilíbrio ($K_1 - K_5$) foram os mesmos utilizados nos trabalhos anteriores referentes ao estágio de oligomerização (Ravindranath e Mashelkar, 1982a,b). Quanto ao equilíbrio líquido-vapor, como as pressões de vapor para o acetaldeído e para o metanol são elevadas nas condições operacionais da pré-polimerização, os autores consideraram que ambas as espécies deixam o meio reacional logo que são formadas. Por outro lado, as espécies voláteis (EG e água) na mistura reacional foram calculadas através de um processo *flash*, usando-se a lei de Raoult. O modelo matemático desenvolvido foi utilizado para simular a influência de algumas variáveis operacionais e de processo [em diferentes concentrações de catalisador, diferentes condições de temperatura e pressão (com valores constantes e com programas de variação pré-estabelecidos) e adição de DMT e TPA] sobre a formação de produtos laterais como acetaldeído, DEG, água e grupos terminais vinílicos. Neste trabalho, Ravindranath e Mashelkar (1982c) apenas apresentaram resultados de simulação e nenhum dado experimental foi utilizado para validação.

Constantes Cinéticas	Energia de Ativação (kcal/mol)	Fator de frequência (L/mol·min)	Constantes de Equilíbrio
k_1	15.0	$4.0 \cdot 10^4$	0.30
k_2	15.0	$2.0 \cdot 10^4$	0.15
k_3	18.5	$6.8 \cdot 10^5$	0.50
k_4	29.8	$4.16 \cdot 10^7$	-
k_5, k_6	29.8	$4.16 \cdot 10^7$	-
k_7	17.6	$1.04 \cdot 10^6$	2.50
k_8	17.6	$1.04 \cdot 10^6$	1.25
k_9	37.8	$3.6 \cdot 10^9$	-

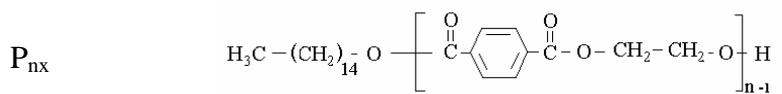
Tabela 2.6 – Valores das constantes cinéticas na forma da expressão de Arrhenius e das constantes de equilíbrio usadas por Ravindranath e Mashelkar (1982c,d).

Ainda com relação à modelagem da etapa de pré-polimerização, Ravindranath e Mashelkar (1982d), num trabalho bastante semelhante ao apresentado anteriormente, desenvolveram um modelo matemático para um processo de pré-polimerização contínuo, representado por um único CSTR e por uma série de CSTRs. As mesmas reações propostas no mecanismo cinético dado pela Equação 2.106 foram também admitidas neste trabalho. Além disso, as considerações relativas às constantes cinéticas (Tabela 2.6) e ao equilíbrio líquido-vapor foram também definidas de forma análoga ao trabalho anterior. A única diferença entre os dois modelos foi o desenvolvimento das equações de balanço, uma vez que o primeiro trabalho foi baseado em um processo semibatelada e o último em um sistema contínuo. Os autores também realizaram simulações buscando avaliar a influência das variáveis de processo (concentração de catalisador, temperatura, pressão, número de reatores CSTR e tempo de residência total) sobre a produtividade e sobre a formação de produtos laterais (DEG, água, acetaldeído e grupos terminais ácido e vinílico).

Gupta e Kumar (1987) discutiram a importância das reações de redistribuição e ciclização e propuseram um modelo para a etapa de pré-polimerização, considerando as seguintes etapas de reações:



onde P_{nx} indica os compostos poliméricos monofuncionais representados pela estrutura:



Os autores justificaram a inclusão da etapa de reação que envolve compostos monofuncionais com base no fato de que é uma prática comum no ambiente industrial a adição destes compostos (por exemplo, álcool cetílico) durante a etapa de pré-polimerização. A partir do mecanismo proposto, Gupta e Kumar (1987) escreveram as equações de balanço de todas as espécies químicas para um processo batelada e realizaram simulações avaliando os efeitos da pressão, da temperatura e da quantidade de álcool cetílico sobre a distribuição de peso molecular e sobre a formação de cadeias cíclicas. O sistema de equações formado foi resolvido, admitindo-se um tamanho de cadeia máximo ($n \cong 30$) para as espécies poliméricas.

2.2.2.1.2) Otimização da etapa de pré-polimerização

Kumar *et al.* (1984) realizaram um estudo de otimização da etapa de pré-polimerização do PET para um sistema semibatelada. Basicamente, o modelo cinético considerado neste estudo foi o mesmo modelo proposto por Ravindranath e Mashelkar (1982c), com a diferença de que as duas primeiras reações dadas na Equação 2.106 não foram levadas em conta. Com relação às constantes cinéticas, os mesmos valores adotados por Ravindranath e Mashelkar (1982c), mostrados na Tabela 2.6, também foram considerados por Kumar *et al.* (1984). Quanto à otimização, os autores propuseram uma função objetivo na qual a história térmica escolhida pudesse aproximar o peso molecular do polímero a um valor desejado, minimizando simultaneamente a formação de grupos terminais ácido e vinílico e mantendo a quantidade de DEG e E_{DEG} em níveis estabelecidos. A função objetivo sugerida por Kumar *et al.* (1984) para o problema de otimização foi:

$$\text{minimizar} = \alpha_1 \cdot |\text{DEG} + E_{\text{DEG}} - D^*| + \int_0^{t_f} \left\{ \frac{\alpha_2}{Mn^*} \cdot \left(\frac{E_{g_o}}{E_g} - Mn^* \right)^2 + \alpha_3 \cdot (E_c^2 + E_v^2) \right\} \cdot dt \quad (2.108)$$

onde α_1 , α_2 e α_3 representam os pesos para cada parcela da função objetivo; D^* e Mn^* representam os valores de dietileno glicol e de peso molecular desejados e t_f indica o tempo de residência no reator.

Para obter o perfil ótimo de temperaturas, os limites de temperatura foram estabelecidos entre $450\text{K} < T < 650\text{K}$ e um procedimento de iteração de vetor de controle foi utilizado. Este estudo sugeriu como perfil ótimo: altas temperaturas no início da reação,

seguido de redução da temperatura para minimizar a formação de produtos laterais. É conhecido que a utilização de altas temperaturas inicialmente pode favorecer o arraste de BHET e de oligômeros junto com EG. Como consequência deste arraste, o BHET e os oligômeros, ao passarem pelo condensador, podem solidificar, causando sérios problemas de obstrução. Embora a aplicação de altas pressões pareça uma solução para eliminar o problema de arraste, é importante atentar para o fato de que o uso de altas pressões pode reduzir a remoção de EG e, portanto, prejudicar o deslocamento do equilíbrio no sentido da formação de cadeias poliméricas maiores. Desta forma, devido aos problemas operacionais citados, o perfil ótimo sugerido pelos autores parece não ser viável do ponto de vista prático. Para conseguir realizar o perfil ótimo, eliminando o arraste e favorecendo o aumento da temperatura inicial, os autores sugeriram adicionar pré-polímero juntamente com o BHET na alimentação do reator.

2.2.2.2) Etapa de Finalização

A segunda etapa da policondensação em estado fundido, conhecida como finalização, é uma continuidade da etapa de pré-polimerização e é caracterizada pelo acoplamento de efeitos viscosos e cinéticos. Conforme discutido previamente, o surgimento de efeitos viscosos pronunciados, à medida que as cadeias poliméricas crescem, faz aumentar a resistência à transferência de massa, dificultando a remoção de EG e reduzindo a taxa da policondensação. No caso da etapa de pré-polimerização, estes efeitos difusionais ocorrem a um grau de polimerização (DP) superior a 50, sendo este valor um limite máximo possível para a realização da pré-polimerização. Por esta razão, para se ter uma continuidade da policondensação, é necessário empregar um sistema reacional especialmente projetado para aumentar a área específica de dessorção do EG durante a reação.

O reator de finalização é tipicamente um reator horizontal e cilíndrico, equipado com misturadores do tipo gaiola, parafuso ou discos rotativos, usados para gerar uma maior área interfacial líquido-vapor e melhorar a transferência de massa (Figura 2.18). Além disso, os reatores de finalização são projetados para operar tanto com polímeros fundidos altamente viscosos como com polímeros com diferenças significativas de viscosidades ao longo do reator. A alimentação do reator de finalização é feita com o pré-polímero de baixo peso molecular produzido na etapa anterior, de forma que esta região do reator é considerada uma

zona de viscosidade relativamente baixa, ao contrário da saída do reator de finalização, que é considerada uma zona de alta viscosidade (Figura 2.18). No caso de um reator de discos rotativos, uma fração do polímero fundido é arrastada para cima enquanto o eixo gira, formando um filme fino de polímero fundido sobre a superfície do disco. EG e outros subprodutos de condensação (DEG, água, acetaldeído, metanol) são removidos da camada de polímero formada sobre o disco através da difusão destes compostos para a fase vapor. O filme de polímero, após ser exposto à fase vapor no instante de rotação do eixo, é novamente misturado à camada (*bulk*) de polímero fundido. Em muitos processos de produção de PET, diferentes tipos de discos são usados no reator (com furos de diferentes formas e tamanhos) e os projetos de tais sistemas são geralmente proprietários (Kim *et al.*, 2003).

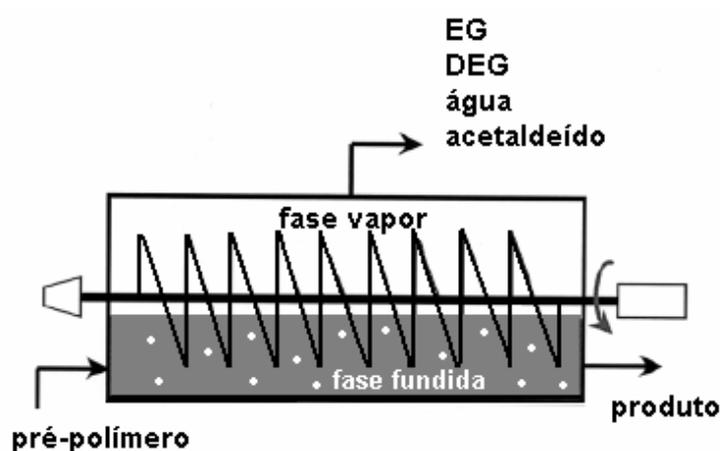


Figura 2.18 – Representação do processo de finalização da policondensação em estado fundido para produção de PET.

Na prática, os reatores de finalização são operados a temperaturas elevadas (260°C – 300°C) e sob um vácuo intenso (abaixo de 5mmHg). É comum no ambiente industrial o uso de dois reatores de finalização em série, operando em diferentes condições de temperatura e pressão, a fim de aumentar o peso molecular do polímero formado e controlar a formação de produtos laterais durante a policondensação. Já que, em tese, a finalização é apenas uma continuidade da pré-polimerização, as possíveis reações da etapa de finalização são idênticas às reações descritas para a pré-polimerização, consistindo nas reações de transesterificação e policondensação (representadas pelas Equações 2.8 a 2.14), nas reações laterais com formação de acetaldeído, DEG e água (dadas pelas Equações 2.18 a 2.31, 2.34 a 2.43 e 2.46 a 2.57), e ainda nas reações de redistribuição e ciclização (dadas pelas Equações 2.98 a 2.105).

2.2.2.2.1) Modelagem da etapa de finalização

Sobre a modelagem da etapa de finalização, um número reduzido de estudos tem sido publicado, dos quais é possível citar os trabalhos de Ravindranath e Mashelkar (1982e), Gupta e Kumar (1987), Laubriet *et al.* (1991) e Kim *et al.* (2003).

Ravindranath e Mashelkar (1982e), dando continuidade a uma série de trabalhos relacionados à modelagem dos estágios de produção de PET, desenvolveram um modelo matemático para a etapa de finalização, baseando-se nos efeitos difusionais e cinéticos da policondensação.

No que diz respeito à cinética, os autores levaram em conta as principais reações de policondensação, sendo resumidas em termos da abordagem dos grupos funcionais numa única etapa de reação:



sendo E_g os grupos terminais hidroxietílico, Z os grupos diéster e EG a molécula de etileno glicol.

Com relação aos efeitos difusivos durante o desenvolvimento dos modelos, Ravindranath e Mashelkar (1982e) avaliaram três abordagens: um modelo linearizado da teoria da penetração, um modelo de fluxo empistonado (*plug flow*) sem mistura na direção axial e um modelo de fluxo empistonado (*plug flow*) com efeitos de mistura.

No caso do modelo linearizado da teoria de penetração, os autores conceberam o processo de policondensação em um filme semi-infinito com uma superfície livre exposta, por onde ocorre a dessorção de EG. A partir destas considerações, as equações de balanço resultaram essencialmente na igualdade do termo de acúmulo aos termos de difusão dos componentes voláteis e de geração/consumo devido à reação, conforme mostra as Equações 2.110 a 2.112:

$$\frac{\partial g}{\partial t} = D_G \cdot \frac{\partial^2 g}{\partial x^2} + R_1 \quad (2.110)$$

$$\frac{\partial z}{\partial t} = D_Z \cdot \frac{\partial^2 z}{\partial x^2} + R_1 \quad (2.111)$$

$$\frac{\partial e_g}{\partial t} = D_{E_g} \cdot \frac{\partial^2 e_g}{\partial x^2} - 2 \cdot R_1 \quad (2.112)$$

onde g , z e e_g representam as concentrações das espécies EG, Z e E_g , respectivamente; D_G , D_Z , e D_{E_g} representam, nesta ordem, os coeficientes de difusão das espécies acima; e R_1 é o termo de reação escrito na forma:

$$R_1 = k' \left(e_g^2 - \frac{4 \cdot z \cdot g}{K} \right). \quad (2.113)$$

As condições iniciais e de contorno para o sistema formado pelas Equações 2.110 a 2.112 foram dadas por:

$$g = g_0, \quad z = z_0, \quad e_g = e_{g_0}, \quad x > 0, \quad t = 0. \quad (2.114)$$

$$g = g_i, \quad \frac{\partial z}{\partial x} = 0, \quad \frac{\partial e_g}{\partial x} = 0, \quad x = 0, \quad t > 0. \quad (2.115)$$

$$g = g_0, \quad z = z_0, \quad e_g = e_{g_0}, \quad x \rightarrow \infty, \quad t > 0. \quad (2.116)$$

Os coeficientes de difusão das espécies poliméricas foram considerados muito menores que o coeficiente de difusão do EG, de modo que $\frac{D_Z}{D_G} = \frac{D_{E_g}}{D_G} = 0$.

Introduzindo a mudança de variável:

$$\varepsilon = g - \frac{K \cdot e_g^2}{4 \cdot z}, \quad (2.117)$$

os autores converteram o sistema formado pelas Equações 2.110 a 2.112 na Equação 2.118

$$\frac{\partial \varepsilon}{\partial t} = D_G \cdot \frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial x^2} - \frac{4 \cdot k' \cdot z}{K} \cdot \varepsilon \quad (2.118)$$

sujeita às seguintes condições:

$$\varepsilon = 0, \quad x > 0, \quad t = 0 \quad (2.119)$$

$$\varepsilon = \varepsilon_0, \quad x = 0, \quad t > 0 \quad (2.120)$$

$$\varepsilon = 0, \quad x \rightarrow \infty, \quad t > 0. \quad (2.121)$$

A partir da solução da Equação 2.118, Ravindranath e Mashelkar (1982e) expressaram a taxa de dessorção do EG na forma da taxa de consumo do E_g , como mostra:

$$\frac{de_g}{dt} = -2 \cdot a_i \cdot (g_0 - g_i) \cdot \sqrt{D_G \cdot 4 \cdot k' \cdot z / K}, \quad (2.122)$$

sendo a_i a área interfacial acumulada por unidade de volume.

No caso do modelo do reator de fluxo empistonado sem mistura na direção axial, Ravindranath e Mashelkar (1982e) escreveram a taxa de consumo de E_g na forma:

$$v \cdot \frac{de_g}{dy} = -2 \cdot a_i \cdot (g_0 - g_i) \cdot \sqrt{D_G \cdot 4 \cdot k' \cdot z / K}, \quad (2.123)$$

sendo v a velocidade média do material e y a distância na direção do fluxo.

No caso do modelo do reator de fluxo empistonado admitindo efeitos de mistura, os autores representaram a taxa de consumo de E_g como sendo:

$$\frac{de_g}{dy^*} = \frac{1}{Pe} \cdot \frac{d^2 e_g}{dy^{*2}} - 2 \cdot \frac{L}{v} a_i \cdot (g_0 - g_i) \cdot \sqrt{D_G \cdot 4 \cdot k' \cdot z / K}, \quad (2.124)$$

sujeita às seguintes condições de contorno:

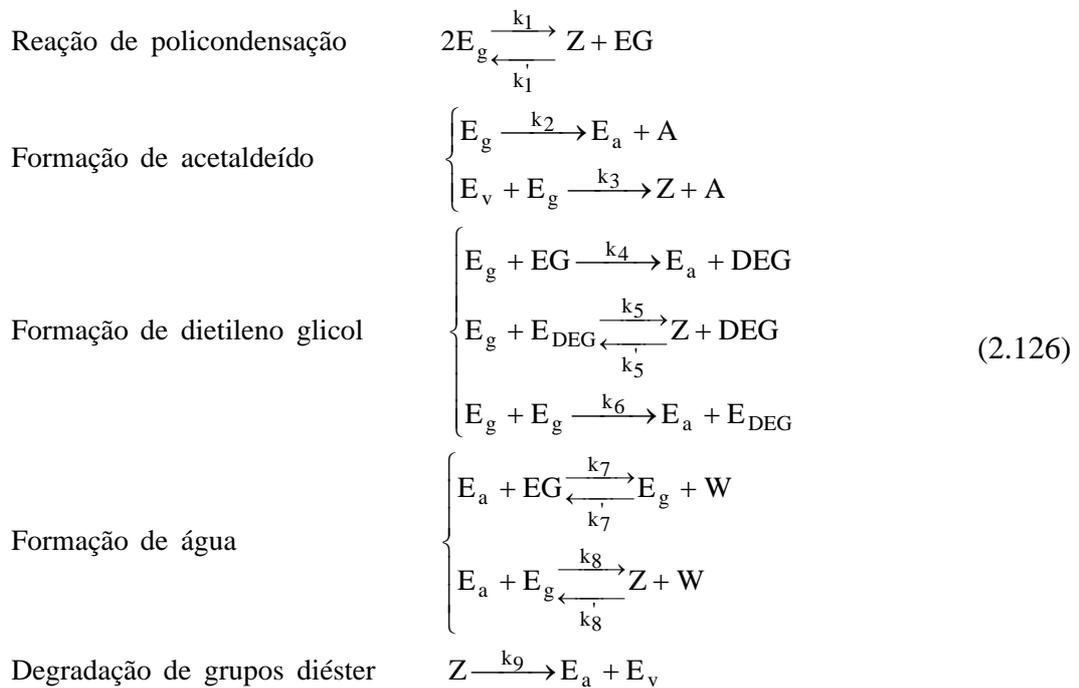
$$\frac{1}{Pe} \cdot \frac{de_g}{dy^*} = e_g - e_{g_0} \quad \text{para } y^* = 0, \quad (2.125)$$

$$\frac{de_g}{dy^*} = 0 \quad \text{para } y^* = 1 \quad (2.126)$$

onde $y^* = y/L$ e $Pe = v \cdot L / D_G$ (número de Peclet).

Após o desenvolvimento das três abordagens, Ravindranath e Mashelkar (1982e) avaliaram, através de simulações, a influência de diferentes condições operacionais (concentração de catalisador, temperatura e pressão) e do efeito de mistura (número de Peclet) sobre a taxa de polimerização. Apesar de reconhecerem as limitações das abordagens desenvolvidas e da necessidade de modelos matemáticos mais rigorosos, o objetivo dos autores foi apenas avaliar quais parâmetros poderiam influenciar de forma mais crítica o estágio final da policondensação.

Um outro modelo matemático usado para descrever a etapa de finalização foi desenvolvido por Laubriet *et al.* (1991) com o objetivo de estudar um processo contínuo formado por um reator tipo rosca. Os autores propuseram um modelo a duas fases, considerando fluxo empistonado (*plug flow*) na fase fundida e mistura perfeita na fase vapor. Eles admitiram a fase filme (camada de polímero que se forma sobre a superfície da rosca) como sendo igual à fase fundida (*bulk*). Para confirmar a hipótese de *plug flow* na fase fundida, experimentos de distribuição de tempo de residência (DTR) foram realizados no reator. A partir dos dados de DTR, as estimativas do número de Peclet ($Pe = 2000 - 4000$) indicaram uma dispersão axial desprezível, o que ratificou a consideração de fluxo empistonado. A taxa de transferência de massa dos subprodutos de condensação da fase fundida para a fase vapor foi representada por um coeficiente de transferência de massa efetivo (k_L) e pela área de contato interfacial por unidade de volume da fase fundida. Laubriet *et al.* (1991) consideraram também que a resistência à transferência de massa apenas ocorre na fase fundida. Uma das vantagens deste modelo é a caracterização do fenômeno de transferência de massa interfacial líquido-vapor, usando um único parâmetro ($k_L \cdot a$) que é independente da configuração do sistema usado para a policondensação. Deste modo, alguns fatores operacionais e de projeto que apresentam correlação direta com a taxa de transferência de massa (tais como: geometria dos discos ou da rosca, velocidade de rotação e viscosidade do polímero fundido) são agrupados no chamado parâmetro de transferência de massa global ($k_L \cdot a$). No que diz respeito às reações consideradas para descrever a etapa de finalização, Laubriet *et al.* (1991) utilizaram a abordagem de grupos funcionais através do seguinte mecanismo cinético:



onde E_g , E_a e E_v representam os grupos terminais hidroxietílico, ácido carboxílico e vinílico, respectivamente; Z representa os grupos diéster; A , W e EG denotam nesta ordem acetaldeído, água e etileno glicol; DEG indica dietileno glicol livre e E_{DEG} indica dietileno glicol incorporado a cadeia polimérica.

O mecanismo cinético proposto por Laubriet *et al.* (1991) apresenta uma grande semelhança com o mecanismo (Equação 2.106) proposto por Ravindranath e Mashelkar (1982c,d) para a etapa de pré-polimerização. No desenvolvimento do modelo, Laubriet *et al.* (1991) admitiram que o catalisador atua igualmente sobre as reações diretas e reversas, estando implicitamente incorporado às constantes cinéticas (Tabela 2.7). Além disso, eles consideraram que a reação ocorre apenas na fase fundida e que as concentrações das espécies voláteis (EG , DEG e água) podem ser calculadas pela equação de equilíbrio líquido-vapor de Florry-Huggins. O acetaldeído, por apresentar pressão de vapor muito alta nas condições da policondensação em estado fundido, foi considerado como um produto removido imediatamente após ser formado.

Constantes Cinéticas	Energia de Ativação (kcal/mol)	Fator de frequência (L/mol·min)	Constantes de Equilíbrio
k_1	18.5	$1.36 \cdot 10^6$	0.50
k_2	29.8	$8.32 \cdot 10^7$	-
k_3	18.5	$1.36 \cdot 10^6$	-
k_4	29.8	$8.32 \cdot 10^7$	-
k_5	18.5	$1.36 \cdot 10^6$	1.00
k_6	29.8	$8.32 \cdot 10^7$	-
k_7	17.6	$2.08 \cdot 10^6$	2.50
k_8	17.6	$2.08 \cdot 10^6$	1.25
k_9	37.8	$7.20 \cdot 10^9$	-

Tabela 2.7 – Constantes cinéticas, dadas na forma de Arrhenius $k = A \cdot \exp(-E_{\text{ativ}}/RT)$, e constantes de equilíbrio para uma concentração de catalisador (Sb_2O_3) = 0.05 % - valores utilizados no estudo de Laubriet *et al.* (1991).

Fazendo uma comparação da Tabela 2.7 com a Tabela 2.6, é possível observar que as constantes cinéticas usadas por Laubriet *et al.* (1991) na modelagem da etapa de finalização são iguais às constantes cinéticas usadas por Ravindranath e Mashelkar (1982c,d) na modelagem da etapa de pré-polimerização, a menos de um fator de correção relacionado à concentração de catalisador. Conforme já discutido anteriormente, existem diferenças marcantes entre as etapas de pré-polimerização e finalização, principalmente no que diz respeito ao aumento dos efeitos viscosos com o crescimento das cadeias poliméricas. Logo, é possível dizer também que tais diferenças refletem significativamente sobre as velocidades das reações, de modo que as constantes cinéticas usadas por Laubriet *et al.* (1991) para fins de modelagem da etapa de finalização parecem indicar valores pouco confiáveis.

Por fim, Laubriet *et al.* (1991) realizaram simulações para avaliar o efeito do parâmetro de transferência global e das condições operacionais (temperatura, concentração de catalisador, tempo de residência e pressão) sobre o grau de polimerização do polímero e sobre a concentração dos grupos terminais E_g , E_v , DEG, E_{DEG} e E_a . Apenas resultados de simulações com o modelo desenvolvido foram apresentados. Nenhum dado experimental foi usado para validação do modelo.

Kim *et al.* (2003) também desenvolveram um modelo matemático para um processo contínuo de finalização, formado por dois reatores de discos rotativos interligados em série e equipados com diferentes configurações de discos. O mesmo modelo matemático proposto

por Laubriet *et al.* (1991) foi utilizado por Kim *et al.* (2003), incluindo as mesmas considerações no que tange ao mecanismo cinético, às constantes cinéticas e à equação para calcular as espécies voláteis (Florry-Huggins).

Para modelar a etapa de finalização, Kim *et al.* (2003) avaliaram um processo industrial constituído por dois reatores de discos rotativos contínuos conectados em série, operando a 287°C sob pressão de 5 mmHg no primeiro reator e 1 mmHg no segundo reator. O primeiro reator, alimentado por um pré-polímero de peso molecular relativamente baixo ($M_n = 5400$), foi dividido virtualmente em três zonas de reação correspondentes a três seções contendo tipos de discos diferentes (proporção em volume 1 : 3.4 : 0.8). O segundo reator, alimentado com o polímero de saída do primeiro, foi dividido em duas zonas de reação (proporção em volume 1 : 1.67), sendo o peso molecular do PET na saída deste reator de 22000 (grau de polimerização de 113). Apesar dos autores terem desenvolvido de forma independente as equações de balanço de massa para cada zona de reação, não foi possível uma validação do modelo em cada seção considerada, já que o único ponto de amostragem foi a saída do segundo equipamento.

A partir do modelo desenvolvido, Kim *et al.* (2003) realizaram simulações para avaliar o efeito do parâmetro de transferência de massa global sobre o grau de polimerização da resina produzida no segundo reator. A melhor estimativa obtida para o parâmetro foi $k_{La} = 2.7 \text{ min}^{-1}$. Com este parâmetro estimado, os autores fizeram simulações, variando a pressão dos reatores e observando o sua influência sobre o grau de polimerização e sobre a concentração dos produtos laterais. Cabe salientar aqui que o único parâmetro estimado no modelo proposto por Kim *et al.* (2003) foi o k_{La} . Os dados experimentais usados na estimativa deste parâmetro foram o grau de polimerização (valor experimental dado por $DP = 113$) e as condições operacionais para cada reator. Desta forma, é possível concluir que o parâmetro k_{La} foi estimado numa única condição experimental. Os demais resultados discutidos foram de simulações realizadas levando em conta o parâmetro estimado e, portanto, nenhuma validação também com dados experimentais foi apresentada.

Um trabalho de caráter bastante abrangente com relação à modelagem cinética da policondensação foi escrito por Jacobsen e Ray (1992). Neste estudo, os autores propuseram uma modelagem matemática unificada, envolvendo uma enorme gama de possíveis reações para a policondensação. A partir deste super conjunto de reações, eles identificaram três

subcategorias de policondensação, que foram classificadas de acordo com o tipo de cadeia polimérica resultante, sendo representadas pelos monômeros: A-B (tipo 1), A-AB-B (tipo 2) e A-A (tipo 3). A subcategoria do tipo 3 apresentou o maior conjunto de possíveis etapas de reação, enquanto o tipo 1 apresentou o sistema de reação menos complexo. Foram desenvolvidas equações referentes às taxas de reação para 21 mecanismos cinéticos modelados neste trabalho. As equações de balanço para os diversos processos estudados foram escritas usando o método dos momentos. Na modelagem dos reatores, Jacobsen e Ray (1992) incluíram os efeitos da transferência de massa dos componentes voláteis e do equilíbrio líquido-vapor. A taxa de transferência de massa para um componente volátil “c” foi dada por:

$$\text{taxa}_c = k_{L,c} \cdot A \cdot (a_c^l - a_c^v) \quad (2.127)$$

onde k_L indica o coeficiente de transferência de massa, “A” é a área específica de troca de massa, “a” indica a atividade do componente e os índices “l” e “v” representam as fases líquido e vapor.

Os autores admitiram a atividade das espécies voláteis na fase vapor na forma da lei dos gases ideais ($a_c^v = y_c \cdot P$, sendo y a fração molar do componente c na fase vapor e P a pressão total) e a atividade na fase líquida na seguinte forma:

$$a_c^l = P_c^\circ \cdot \gamma_{\phi,c} \cdot \phi_c \quad (2.128)$$

sendo P_c° a pressão de vapor do componente volátil, $\gamma_{\phi,c}$ o coeficiente de atividade líquida e ϕ_c a fração volumétrica do componente volátil. O coeficiente de atividade líquida foi calculado com base na teoria de Flory-Huggins:

$$\gamma_{\phi,c} = \exp \left[\left(1 - \frac{1}{DP} \right) \cdot \phi_P + \chi_c \cdot \phi_P^2 \right] \quad (2.129)$$

onde DP é o grau de polimerização, ϕ_P é a fração volumétrica do polímero e χ_c é o parâmetro de interação de Flory-Huggins.

Jacobsen e Ray (1992) reportaram a aplicação do modelo unificado proposto para descrever diversos processos de produção por policondensação, tais como: Nylon-6, dietileno glicol e ácido adípico, Nylon –6,6, polímero na forma estrela, polímero na forma reticulada, resinas epoxy, poliuretano, PET e poli(éter éter cetona) (PEEK). No caso particular da modelagem do PET, a cinética ficou inserida na subcategoria do tipo 3. Os autores ilustraram a modelagem cinética para as etapas de pré-polimerização e finalização, admitindo reatores *plug flow*, ambos operados a temperaturas de 260 e 280°C e pressões de 30 e 1 Torr, respectivamente. Os tempos de residência dos dois reatores foram 3600s para o primeiro reator e 10800s para o segundo reator. As constantes de transferência de massa na forma de $k_L \cdot a$ para cada etapa foi de $6.66 \cdot 10^{-4}$ e $1.332 \cdot 10^{-3}$, respectivamente. Com relação às constantes cinéticas e de equilíbrio químico, Jacobsen e Ray (1992) admitiram dois tipos de reação de policondensação e consideraram os valores das constantes, correspondentes a cada tipo de policondensação, de acordo com a Tabela 2.8. Por fim, eles realizaram simulações e apresentaram resultados da evolução do grau de polimerização, da concentração de EG e da concentração de grupos terminais glicol.

Constantes Cinéticas	Energia de Ativação (kcal/mol)	Fator de frequência (L/mol·min)	Constantes de Equilíbrio
k_1	15.0	$2.0 \cdot 10^4$	0.15
k_2	38.5	$6.8 \cdot 10^5$	1

Tabela 2.8 – Constantes cinéticas, na forma da expressão de Arrhenius $k = A \cdot \exp(-E_{ativ}/RT)$, e constantes de equilíbrio usadas por Jacobsen e Ray (1992).

2.2.2.2.2) Otimização da etapa de finalização

Bhaskar *et al.* (2000, 2001) estudaram o problema de otimização multiobjetivo para a etapa de finalização de um reator tipo *wiped-film*. Em seus trabalhos, os autores escolheram como objetivo de minimização as concentrações dos grupos terminais ácido e vinílico no produto final. É conhecido que a presença de grupos terminais ácido tornam o polímero mais suscetível à hidrólise, enquanto a presença de grupos terminais vinílico pode provocar mudança de cor do produto final. Por esta razão, a minimização da concentração de tais grupos foi escolhida com a finalidade de melhorar a qualidade do PET produzido. O modelo matemático considerado para descrever o processo foi exatamente o mesmo modelo proposto

por Laubriet *et al.* (1991). Através de quatro conjuntos de dados obtidos de um processo industrial, Bhaskar *et al.* (2000, 2001) realizaram uma nova estimativa para alguns dos parâmetros do modelo, tais como: coeficiente global de transferência de massa $k_L \cdot a$; constantes de equilíbrio K_1 , K_5 e K_8 correspondentes às etapas de reação 1, 5 e 8 da Equação 2.126; fatores pré-exponenciais das constantes cinéticas relativas às etapas de reação 2 e 9 (Equação 2.126); e o parâmetro de Florry-Huggins referente ao equilíbrio líquido-vapor χ_1 . No que diz respeito à otimização, Bhaskar *et al.* (2000, 2001) usaram como variáveis de decisão a pressão, a temperatura, a concentração de catalisador, o tempo de residência e a velocidade de rotação do agitador. Conforme já mencionado, o objetivo da otimização consistiu em minimizar as quantidades de grupos terminais ácido e vinílico, obtendo um polímero com um grau de polimerização desejado, com uma concentração de dietileno glicol dentro de uma faixa de interesse (isto porque a presença de DEG afeta a cristalinidade e reduz as propriedades térmicas do polímero, mas, dentro de certos níveis, melhora a característica de tingimento da resina) e com uma concentração de grupos terminais ácido abaixo de um valor máximo tolerável. Para realizar a otimização, a seguinte função multiobjetivo foi proposta:

$$\tilde{F} = \begin{bmatrix} w_1 \cdot E_a + w_2 \cdot \left(1 - \frac{DP}{DP_{\text{desejado}}}\right)^2 + \text{Pen} \\ w_3 \cdot E_v + w_2 \cdot \left(1 - \frac{DP}{DP_{\text{desejado}}}\right)^2 + \text{Pen} \end{bmatrix} \quad (2.130)$$

$$\text{sujeita às seguintes restrições: } \begin{cases} DP = DP_{\text{desejado}} \\ E_a \leq 1.038 \cdot 10^{-3} \text{ kmol/m}^3 \\ 0.1660 \leq E_{\text{DEG}} \leq 0.17 \text{ kmol/m}^3 \end{cases}$$

onde w_1 a w_3 representam os pesos para cada termo da função multi-objetivo, DP indica o grau de polimerização, Pen representa um valor de penalidade adicionado quando uma das duas últimas restrições são violadas. No caso em que tais restrições são satisfeitas, a penalidade é igualada a zero.

Para resolver o problema de otimização proposto, Bhaskar *et al.* (2000, 2001) usaram uma técnica numérica baseada em algoritmo genético. Como resultado, os autores observaram

que este algoritmo apresentou dificuldades para convergir quando duas ou mais variáveis de decisão foram usadas. Eles também observaram que as soluções ótimas de Pareto foram obtidas quando a temperatura foi mantida constante e não foi utilizada como variável de decisão. Por outro lado, quando a temperatura foi incluída como variável de decisão, apenas um único ponto ótimo global foi obtido.

Ha e Rhee (2002) desenvolveram um estudo de otimização abrangendo a seqüência dos estágios de oligomerização e policondensação em estado fundido. Para a modelagem dos estágios, os autores admitiram três reatores consecutivos: um reator de transesterificação semibatelada, um reator de pré-polimerização semibatelada e um reator de finalização do tipo discos rotativos. O modelo do estágio de oligomerização foi considerado com base no mecanismo cinético da transesterificação do DMT com EG (dado pelas Equações 2.6 a 2.14). Os autores desenvolveram as equações de balanço de massa para todas espécies químicas em reação e utilizaram a técnica dos momentos para reduzir a dimensão do sistema de equações. Como o sistema de equações resultou num problema de fechamento (ou seja, a equação do momento de ordem “n” apresentou uma dependência com o momento de ordem “n+1”), os autores utilizaram uma equação de fechamento para o terceiro momento, dada por Tai *et al.* (1980). Com relação ao estágio de policondensação em estado fundido, Ha e Rhee (2002) utilizaram os mesmos modelos matemáticos propostos por Ravindranath e Mashelkar (1982c) para a etapa de pré-polimerização e para a etapa de finalização, admitindo o mecanismo cinético baseado na abordagem de grupos funcionais (Equação 2.106). Neste processo de polimerização, a temperatura de cada reator (T_1 , T_2 e T_3 , respectivamente) e a pressão no reator de discos rotativos (P_3) foram consideradas como as principais variáveis de controle. Com relação à otimização, os autores apresentaram como objetivos: controlar o comprimento de cadeia final do polímero formado, manter uma baixa temperatura de reação em cada reator, manter o valor de P_3 o mais alto possível e reduzir a quantidade de produtos laterais. Para alcançar as condições ótimas de reação e, portanto, reduzir os custos de energia do processo, os autores propuseram a seguinte função objetivo:

$$\begin{aligned}
F = & w_1 \cdot |X_n - X_n^{\text{desejado}}| + w_2 \cdot \frac{(T_1 - T_1^{\text{inferior}})}{(T_1^{\text{superior}} - T_1^{\text{inferior}})} + w_3 \cdot \frac{(T_2 - T_2^{\text{inferior}})}{(T_2^{\text{superior}} - T_2^{\text{inferior}})} + \\
& + w_4 \cdot \frac{(T_3 - T_3^{\text{inferior}})}{(T_3^{\text{superior}} - T_3^{\text{inferior}})} + w_5 \cdot \frac{(P_3^{\text{superior}} - P_3)}{(P_3^{\text{superior}} - P_3^{\text{inferior}})} + w_6 \cdot \frac{\text{DEG}}{\text{DEG}_{\text{máximo}}} + w_7 \cdot \frac{\text{Acet}}{\text{Acet}_{\text{máximo}}} \quad (2.131)
\end{aligned}$$

$$\text{sujeita às restrições: } \left\{ \begin{array}{l}
X_n^{\text{desejado}} = 90 \text{ ou } 95 \\
T_1^{\text{inferior}} (170^\circ \text{C}) \leq T_1 \leq T_1^{\text{superior}} (190^\circ \text{C}) \\
T_2^{\text{inferior}} (270^\circ \text{C}) \leq T_2 \leq T_2^{\text{superior}} (290^\circ \text{C}) \\
T_3^{\text{inferior}} (270^\circ \text{C}) \leq T_3 \leq T_3^{\text{superior}} (290^\circ \text{C}) \\
P_3^{\text{inferior}} (0.1 \text{ Torr}) \leq P_3 \leq P_3^{\text{superior}} (1 \text{ Torr}) \\
\text{DEG}_{\text{máximo}} = 1 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L} \\
\text{Acet}_{\text{máximo}} = 1 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}
\end{array} \right.$$

onde w_1 a w_7 representam os pesos para cada termo da função objetivo F , X_n denota o grau de polimerização, DEG indica a quantidade total de grupos terminais dietileno glicol no terceiro reator e Acet representa a quantidade de acetaldeído no terceiro reator.

A partir da função objetivo proposta (Equação 2.131), Ha e Rhee (2002) usaram o algoritmo de programação dinâmica iterativa e avaliaram seis diferentes conjuntos de pesos para a função objetivo. Os autores apresentaram os resultados das condições ótimas para as seis estratégias de otimização admitidas. Em todas as estratégias, o grau de polimerização desejado ($X_n^{\text{desejado}} = 90$ ou 95) foi atingido com um erro relativo inferior a 1,3% e a variável P_3 apresentou-se como a mais importante do processo.

2.2.3) Estágio de policondensação em estado sólido

A policondensação em estado sólido, também conhecida pela sigla SSP (do inglês *solid-state polymerization*), é o último estágio para a produção do PET. Conforme já mencionado, a aplicação comercial do PET varia de acordo com seu peso molecular. PET de peso molecular 15000 – 25000 Da é usado em aplicações têxteis, enquanto PET de peso molecular superior a 35000 Da é utilizado em aplicações de moldagem por injeção ou sopro. Também foi visto que, na etapa de finalização do estágio de policondensação em estado

fundido, os efeitos viscosos pronunciados aumentam a resistência à transferência de massa e reduzem a taxa de policondensação, limitando o peso molecular do polímero formado. Desta forma, para atingir pesos moleculares maiores e, portando, aumentar a gama de possíveis aplicações, o processo de policondensação em estado sólido é utilizado.

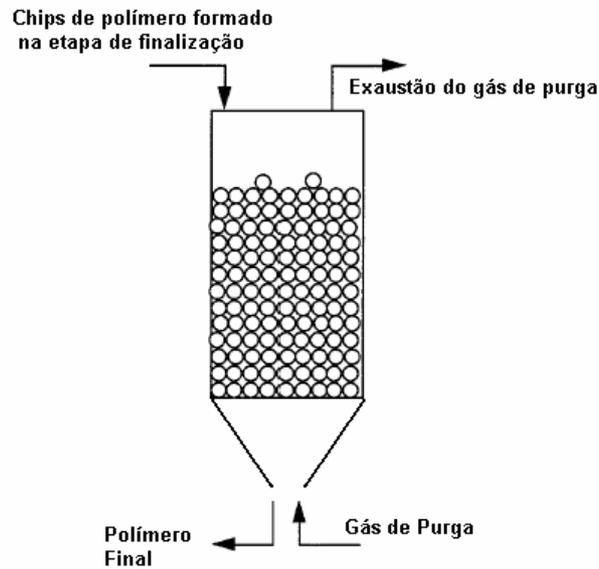


Figura 2.19 – Esquema de um reator de leito deslizante operando em contra corrente em relação ao gás de purga.

Tipicamente, a SSP pode ser realizada num reator de leito deslizante, ou num reator de leito fluidizado ou ainda através de um reator de leito agitado. A configuração mais comumente utilizada no ambiente industrial é a do reator de leito deslizante, como mostra a Figura 2.19. A alimentação do reator é feita na parte superior com o polímero produzido na etapa de finalização e extrudado na forma de *chip* ou *pellet*. Os *chips* ou *pellets* alimentados no reator formam um leito de partículas, que desce por gravidade através de um fluxo *quase empistonado*, e são descarregados na parte inferior do reator. Em contracorrente, um gás de purga (inerte) é introduzido na parte inferior do reator, permeando o leito de *chips* e carreando as moléculas de condensado (EG, água, acetaldeído, etc.). A remoção do EG desloca o equilíbrio da reação no sentido da formação de cadeias poliméricas maiores (Mallon e Ray, 1998).

Em geral, a SSP é realizada a uma temperatura de 200 – 250°C, o que é inferior a temperatura de fusão do PET, mas bem acima da temperatura de transição vítrea. Sob tais

condições, os grupos terminais das cadeias poliméricas são suficientemente mobilizados para que as reações aconteçam. Em princípio, todas as reações envolvidas no estágio de policondensação em estado fundido também podem ocorrer na SSP. Entretanto, as diferenças das condições de reação entre os estados fundido e sólido refletem diretamente sobre as taxas das possíveis reações. Primeiramente, a mobilidade das cadeias poliméricas no estado sólido é claramente muito mais baixa que no estado fundido, o que retarda as reações entre duas macromoléculas. Também, a temperatura de operação na SSP é inferior às temperaturas utilizadas nos reatores de finalização, o que reduz significativamente a degradação térmica e, portanto, a formação de produtos laterais como: acetaldeídos, ácidos, vinílicos, etc (Wu *et al.*, 1997). Além disso, na SSP, a taxa de policondensação está relacionada a processos físicos e químicos, de modo que as seguintes etapas determinantes são possíveis neste processo: (a) a cinética química devido à reversibilidade das reações; (b) a difusão dos produtos voláteis no interior da partícula do polímero sólido; (c) a difusão dos produtos voláteis da superfície do polímero para o gás de purga. Dependendo das variáveis operacionais e de processo, a taxa da policondensação pode ser controlada por mais de uma destas etapas, sendo influenciada principalmente pela temperatura, pela velocidade de fluxo do gás de purga e pelo tamanho da partícula (*chip ou pellet*) (Huang e Walsh, 1998). Examinado sob o ponto de vista do peso molecular do polímero, é possível ainda que ocorra heterogeneidade do produto formado na SSP em função das condições operacionais. Por exemplo, a desigualdade no fluxo das partículas poliméricas ou nos tempos de residência das mesmas pode resultar num polímero final com diferentes pesos moleculares. A desigualdade no fluxo do gás de purga pode causar diferentes taxas de transferência de massa e, portanto, produzir diferentes pesos moleculares no produto final. Além disso, a desigualdade na distribuição da temperatura ao longo da direção radial pode resultar em diferentes taxas de difusão/reação na partícula e em diferentes taxas de transferência de massa gás-sólido, resultando numa resina heterogênea com relação aos pesos moleculares (Mallon e Ray, 1998).

No que diz respeito à modelagem matemática da SSP do PET, diversos trabalhos têm sido publicados na literatura, buscando descrever os efeitos das variáveis operacionais e de processo sobre a produtividade e qualidade da resina final (Devota e Mashelkar, 1993; Gao *et al.*, 1997; Wu *et al.*, 1997; Huang e Walsh, 1998; Mallon e Ray, 1998a,b; Duh, 2001, 2003; Kim *et al.*, 2003; Kim e Jabarim, 2003a,b).

Não é propósito do presente trabalho estudar o estágio de policondensação em estado sólido. Por esta razão, uma revisão bibliográfica mais detalhada dos trabalhos publicados sobre a modelagem da SSP do PET não é apresentada.

2.3) Desafios ainda existentes quanto à modelagem dos dois primeiros estágios de produção do PET

Embora exista um número considerável de estudos sobre a modelagem dos estágios de oligomerização e policondensação em estado fundido, é possível dizer que muitas questões ainda continuam abertas quanto à cinética da polimerização e que algumas informações reportadas na literatura são bastante discordantes do ponto de vista das estimativas dos parâmetros.

É uma característica geral nos sistemas de policondensação o desenvolvimento de modelos cinéticos em termos de grupos funcionais. Em particular, esta abordagem clássica é determinada pela simplicidade com que as espécies poliméricas são tratadas. No entanto, o uso deste tipo de modelagem não permite obter informações sobre a distribuição de pesos moleculares, que é uma das mais importantes propriedades poliméricas. Além disso, os poucos modelos que consideram a evolução de todas as espécies poliméricas em reação estão concentrados basicamente no estágio de oligomerização. Com relação ao estágio de policondensação em estado fundido, em particular na etapa de finalização, não existem modelos desenvolvidos capazes de descrever a evolução da distribuição de pesos moleculares. Embora sejam encontrados trabalhos contendo mecanismos cinéticos que admitem todas as espécies poliméricas, os modelos matemáticos são desenvolvidos com base no método dos momentos, resultando apenas nos pesos moleculares médios (M_n e M_w) e no índice de polidispersão. Além disso, como as equações de balanço das espécies poliméricas apresentam problema de fechamento (ou seja, a equação de balanço para uma espécie com tamanho de cadeia “ i ” depende da espécie com tamanho “ $i + 1$ ”), a obtenção do M_w somente é possível se uma equação de fechamento para o momento de segunda ordem é utilizada.

Também é possível observar que a maioria dos trabalhos é divergente quanto à quantidade e natureza das reações envolvidas nos dois estágios. No estágio de oligomerização,

há incertezas e indefinições sobre a reatividade dos grupos terminais éster metílico e hidroxietílico envolvidos na transesterificação.

Outras questões críticas dizem respeito às constantes cinéticas e de equilíbrio químico. Dependendo do tipo de catalisador e das condições de reação, diferentes valores das constantes cinéticas para as várias etapas de reação são apresentados. Há também um grande desencontro quanto à ordem de reação do catalisador, ou mesmo quanto à dependência do catalisador com as taxas das reações envolvidas. Em geral, as constantes cinéticas dos diversos modelos cinéticos são estimadas, ajustando-se a evolução do condensado removido durante a reação. Nenhuma informação do polímero, ao longo da reação, é levada em conta no processo de estimação dos parâmetros do modelo. Apenas no caso do estágio da transesterificação é que alguns estudos fizeram uso também da evolução das espécies oligoméricas para ajustar os parâmetros dos modelos. Em todos os trabalhos, a hipótese de igual reatividade para as espécies poliméricas é admitida, não sendo observado o efeito do tamanho das cadeias poliméricas ou da mobilidade segmental das macromoléculas sobre as constantes cinéticas. Em suma, grande parte dos modelos matemáticos, incluindo os trabalhos mais recentes, utiliza o mesmo conjunto de parâmetros cinéticos utilizados nos trabalhos clássicos de Ravindranath e Mashelkar (1981).

Com relação à transferência de massa e ao equilíbrio termodinâmico, basicamente as mesmas hipóteses são admitidas em todos os trabalhos. Em geral, os modelos apresentados, não levam em conta o aumento dos efeitos viscosos durante a policondensação. Apenas alguns modelos relativos à etapa de finalização consideram os efeitos da resistência à transferência de massa para remover EG. Do ponto de vista da termodinâmica, a consideração de gás ideal na fase vapor é um consenso entre todos os trabalhos. Para o problema do equilíbrio líquido-vapor, os trabalhos encontram-se divididos entre as hipóteses da equação de Raoult e da equação de Flory-Huggins.

Por fim, parece claro que os estágios de oligomerização e de policondensação em estado fundido para formação de PET ainda revelam desafios importantes a serem resolvidos, principalmente no que tange à modelagem matemática da distribuição de pesos moleculares.

ESTUDO EXPERIMENTAL

Resumo: No presente capítulo são apresentados os dados experimentais obtidos para descrever os estágios de oligomerização e policondensação do PET, o sistema montado para a realização das polimerizações e as metodologias e técnicas empregadas para a caracterização dos produtos das reações.

3.1) Introdução

Conforme descrito no capítulo anterior, a grande maioria dos trabalhos publicados sobre os estágios de oligomerização e policondensação em estado fundido do PET está baseada em dados experimentais apenas do condensado formado durante a reação. Dados relativos à evolução de qualidade do polímero ao longo da reação são vistos em um número reduzido de trabalhos e estão basicamente limitados aos estudos da oligomerização. É evidente a ausência de dados mostrando a evolução da CDPM do PET no estágio de policondensação.

O estudo experimental aqui desenvolvido inclui uma investigação da evolução da CDPM do polímero e da composição do condensado removido durante os dois estágios (oligomerização e policondensação). As reações foram realizadas em massa (estado fundido) numa unidade laboratorial de policondensação (escala de bancada) montada para operar em regime semibatelada. Diferentes políticas de operação foram implementadas nas corridas experimentais, buscando-se avaliar os efeitos da razão molar dos reagentes iniciais, do perfil de temperatura da reação, do perfil de pressão no estágio de policondensação e das concentrações de catalisadores para os dois estágios sobre a cinética da reação e sobre as propriedades moleculares do PET produzido. Nas seções subsequentes é feita uma descrição

sucinta da unidade experimental, das metodologias usadas na realização das polimerizações e das técnicas de caracterização empregadas para analisar as amostras retiradas do sistema.

3.2) Unidade experimental

A unidade de policondensação em escala de bancada foi projetada e montada com base no esquema mostrado na Figura 3.1. O sistema foi todo montado em aço inoxidável 316 e consiste de um reator, uma coluna de separação, um condensador e dois copos coletores, conectados nesta ordem.

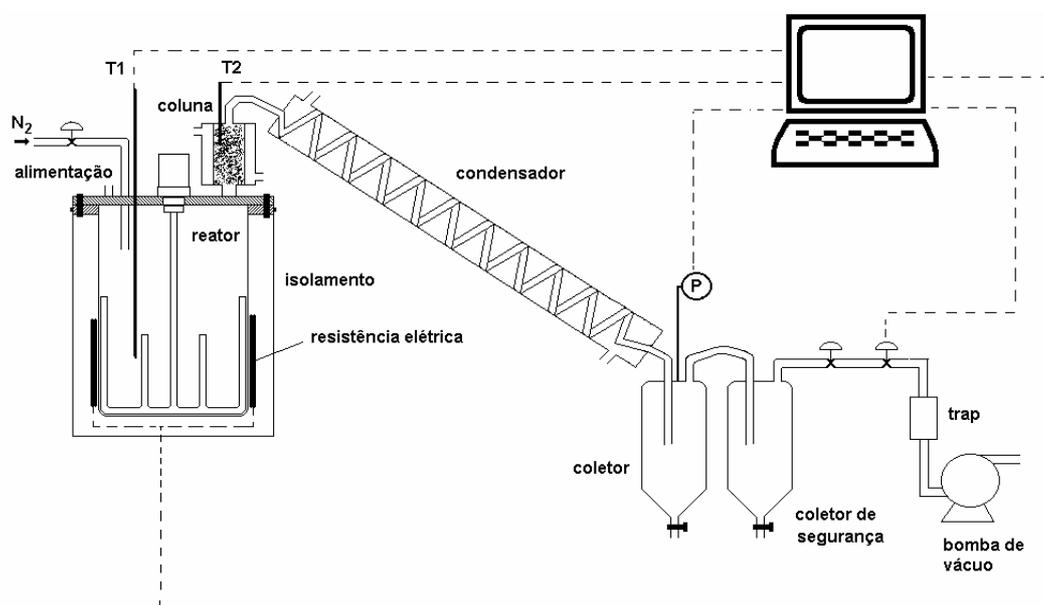


Figura 3.1 – Esquema da unidade experimental montada para realização das reações da policondensação do PET.

O reator é separado em tampa e copo. O copo possui capacidade de 1.8 litros e apresenta na parte superior um flange com 8 furos para fixação à tampa através de parafusos. No flange também há um corte (rasgo) para sede (assento) de um anel (*O'ring* de viton) usado na vedação entre o copo e a tampa. Além dos furos de fixação do copo, a tampa possui quatro outras aberturas: uma por onde é feita a alimentação dos reagentes; uma de entrada de N₂; uma para acoplar o tubo entre o reator e a coluna; e uma outra para introduzir a haste de agitação. A vedação na passagem da haste de agitação pela tampa do reator é feita através de um selo mecânico do tipo dupla face com camisa para resfriamento e lubrificação das faces. Um motor de rotação variável está acoplado à haste de agitação. A configuração do agitador é do tipo âncora. Uma resistência elétrica do tipo coleira circunda o copo do reator e é

responsável pelo aquecimento do meio reacional. Envolvendo a resistência elétrica, existe uma camada de isolamento térmico para evitar perda de calor do sistema.

A coluna de separação é recheada com pequenos cortes de tubo de ¼” em aço inoxidável. Na parte inferior, a coluna está conectada ao reator por um tubo de ½”. Na parte superior, a coluna está conectada ao condensador por um tubo de ¼”. A mesma possui ainda na parte superior um pequeno poço para termopar. Resistência elétrica e fita de isolamento térmico envolvem o tubo inferior e o corpo da coluna.

O condensador é do tipo tubo espiralado (comprimento de aproximadamente 4 m) com camisa de resfriamento. Está conectado ao topo da coluna de separação e é disposto numa inclinação de aproximadamente 45°, para facilitar a descida do condensado. A saída do condensador é conectada ao primeiro dos coletores de condensado.

Os coletores apresentam volume de aproximadamente 300 mL e estão adaptados com válvula de fundo, para a remoção do condensado. O primeiro coletor tem instalado na parte superior um sensor de vácuo do tipo Pirani (marca Edwards). Na parte superior do segundo coletor existe uma válvula agulha instalada para regular o fluxo na linha de vácuo. Na seqüência, a linha de vácuo possui uma válvula solenóide para controle do vácuo, um trap resfriado sob nitrogênio líquido e uma bomba de vácuo (marca Edwards).

Além do sensor de vácuo instalado no primeiro coletor, dois sensores de temperatura (termopar do tipo J) estão inseridos em poços internos ao reator e à coluna de separação. O monitoramento da temperatura do reator, da temperatura da coluna e da pressão é feito com tais sensores, ligados a um sistema de aquisição de dados e controle do sistema.

O sistema de aquisição de dados e controle é composto por uma placa de aquisição e uma borneira (marca ADlink). Este sistema é responsável pela comunicação entre o computador e os dispositivos de monitoramento (termopares e vacuômetro) e controle (resistência elétrica e válvula solenóide). A interface computador/instrumentos é feita por meio de um programa desenvolvido em ambiente Compaq Visual Fortran 6.6, como mostra a Figura 3.2. Este programa faz o monitoramento e armazenamento dos sinais adquiridos pelos sensores que estão conectados a borneira e controla a temperatura do reator, a temperatura da coluna e a pressão do sistema através da emissão de sinais elétricos que atuam, segundo uma

lei de controle *on/off*, sobre as resistências elétricas do reator e da coluna e sobre a válvula solenóide da linha de vácuo.

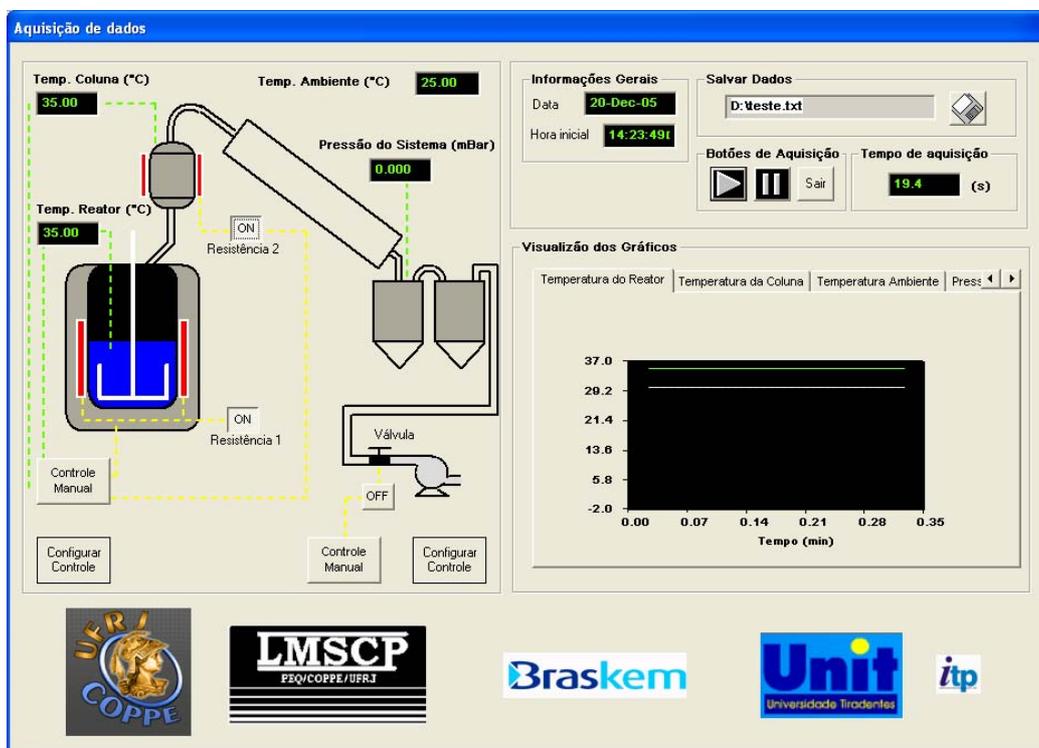


Figura 3.2 – Janela do programa implementado para fazer a aquisição de dados e controle da unidade experimental de policondensação.



Figura 3.3 – Unidade experimental – vista frontal.

3.3) Materiais e metodologias

3.3.1) Rota química

Conforme visto no Capítulo 2, o primeiro estágio para produção de PET pode ser realizado por duas rotas químicas: a transesterificação do DMT com EG ou a esterificação direta do TPA com EG. Nesta tese, a rota selecionada para estudo foi a transesterificação do DMT com EG. O presente trabalho é parte de um projeto desenvolvido no LMSCP/PEQ/COPPE em parceria com a empresa Braskem (que dispõe de uma unidade industrial para produção de PET) com o objetivo de propor modelos matemáticos capazes de descrever os processos de formação do PET segundo esta rota química.

3.3.2) Reagentes

Os reagentes das corridas experimentais (DMT, EG, acetato de manganês, ácido fosfórico e glicolato de antimônio) foram fornecidos pela Braskem (na forma e qualidade com que são utilizados em planta) e foram utilizados neste estudo sem qualquer purificação adicional.

3.3.3) Procedimento da polimerização

As reações de oligomerização e policondensação foram estudadas em diferentes condições de razão molar dos reagentes iniciais (EG e DMT), de perfil de temperatura, de perfil de pressão e de concentração de catalisadores. Em todas as corridas experimentais, os dois estágios (oligomerização e policondensação) foram conduzidos sequencialmente, seguindo as etapas relacionadas abaixo:

Estágio 1 - Oligomerização

- Para cada experimento, as quantidades dos reagentes e as condições operacionais foram definidas antecipadamente, sendo o DMT (na forma de pastilhas) pesado e levado à fusão em estufa na temperatura de aproximadamente 145 – 150 °C e o EG pesado em duas partes: uma parte (cerca de 80%) sendo aquecida até 145 – 150 °C no reator sob agitação e a outra parte sendo

aquecida em placa agitada junto com o catalisador da oligomerização (acetato de manganês) na forma de uma solução de cor castanho escuro.

- Em todas as corridas experimentais, o início da reação foi admitido após a adição, nesta ordem, do DMT fundido e da solução de catalisador (acetato de manganês em EG). Um pequeno fluxo de nitrogênio gasoso foi mantido durante a adição dos reagentes para garantir uma atmosfera inerte do sistema. Também ao longo do primeiro estágio, o fluxo de nitrogênio foi mantido para facilitar a remoção do condensado (metanol) formado.

- Com o sistema de aquisição e controle ligado, as reações foram conduzidas sob perfis de temperatura estabelecidos, sendo o controle de temperatura do reator e da coluna ativado para o aquecimento e desativado para o resfriamento (que ocorre naturalmente pela perda de calor do sistema). Amostras do condensado foram retiradas através do primeiro coletor ao longo da reação e pesadas cumulativamente em frascos contendo cerca de 40g de amostras, para posterior análise de cromatografia gasosa.

- Foi admitido nestes experimentos que o final da etapa de oligomerização ocorre quando já não há apreciável formação de condensado. Para cada oligomerização, uma amostra da massa reacional foi retirada ao final desta etapa pela abertura de alimentação com o auxílio de um amostrador (pescador), mantendo-se o sistema em fluxo de nitrogênio e levando de imediato a amostra do polímero a um recipiente contendo nitrogênio líquido. Este procedimento foi realizado para reduzir o contato da amostra (retirada do reator em alta temperatura) com o oxigênio do ar e prevenir possíveis reações de degradação.

Estágio 2 - Policondensação

- Após a amostragem do polímero ao final da oligomerização, a etapa de policondensação foi conduzida na seqüência como continuidade da oligomerização. Para cada experimento, ácido fosfórico (solução a 10 %w/w em EG) foi inicialmente adicionado ao meio reacional com o propósito de desativar o catalisador da oligomerização (acetato de manganês), já que nas condições de temperatura e pressão da policondensação tal catalisador pode favorecer certas reações laterais e causar um tom amarelado a resina.

- Em seguida, catalisador da policondensação (glicolato de antimônio) foi adicionado na forma de uma solução em EG (2,0 % em peso de antimônio por peso de EG) após cerca de 10

minutos da adição do ácido fosfórico. As adições tanto do ácido fosfórico quanto do catalisador foram feitas por meio de seringa de vidro.

- Conforme já discutido, no estágio de policondensação é necessário aplicar vácuo ao sistema para que o equilíbrio das reações seja deslocado no sentido do crescimento das cadeias poliméricas e da remoção de condensado (constituído basicamente por EG). Com base nas novas condições operacionais, para toda corrida experimental, um vácuo brando foi aplicado inicialmente, sendo progressivamente mais intenso ao longo da reação até alcançar o máximo de vácuo possível. Simultaneamente, a temperatura foi elevada até um valor final definido. A razão de não se aplicar inicialmente um vácuo intenso deve-se ao possível arraste de BHET e oligômeros junto com o EG, causando obstruções na coluna e no condensador por conta da solidificação dos oligômeros arrastados.

- Ao longo e ao final das policondensações, amostras tanto do condensado quanto do polímero foram retiradas. Antes da amostragem, a pressão do sistema foi restabelecida (equalizada com a pressão ambiente) com um fluxo de nitrogênio gasoso, sendo o procedimento para a retirada das amostras do polímero igual ao descrito no estágio de oligomerização.

- Finalmente, foi admitido que o término da etapa de policondensação ocorre quando praticamente não há condensado recolhido no coletor.

É importante mencionar que as receitas propostas para as corridas experimentais realizadas neste trabalho foram baseadas principalmente em dados industriais. No que diz respeito aos procedimentos operacionais das polimerizações, as metodologias foram desenvolvidas e adaptadas ao sistema de policondensação montado nesta tese.

As condições operacionais de temperatura e pressão ao longo de todas as corridas experimentais podem ser vistas no Anexo – I. O plano experimental proposto será discutido na Seção 3.3.5 desse documento.

3.3.4) Caracterização das amostras

Conforme já descrito, amostras do polímero foram coletadas nos dois estágios, enquanto amostras do condensado foram retiradas e acumuladas em frasco de aproximadamente 40g para

posterior caracterização. Análises de cromatografia por permeação em gel (GPC) foram realizadas nas amostras do polímero para obtenção da evolução da CDPM. Amostras do polímero foram também submetidas a análises para determinação da viscosidade intrínseca e dos teores de Mn, Sb, P, acetaldeído, grupos carboxílicos (-COOH) e dietileno glicol. Análises de cromatografia gasosa (GC) foram realizadas para determinação da composição do condensado removido.

A seguir é feita uma descrição de cada técnica usada na caracterização do polímero e do condensado. As análises de GPC e GC foram realizadas no LMSCP/PEQ/COPPE. As análises para determinação da viscosidade intrínseca (IV) e dos teores de Mn, Sb, P, acetaldeído, grupos carboxílicos (-COOH) e dietileno glicol (DEG) foram realizadas nos laboratórios da Braskem – PET apenas para as amostras obtidas ao final das corridas experimentais.

- **Cromatografia por permeação em gel (GPC)**

As análises de GPC para amostras de PET foram realizadas num sistema equipado com um conjunto de quatro colunas (marca Phenogel) em fase estacionária de poli(estireno-divinilbenzeno) com tamanho de partícula 5μ e porosidade 10^2 , 10^4 , 10^5 e 10^6 Å. A fase móvel usada foi o hexafluor-2-isopropanol (HFIP) obtido da empresa Spectrum com pureza de 99%. O HFIP foi escolhido como fase móvel para as análises de GPC por ser um excelente solvente (nas condições de temperatura ambiente) para a maioria dos poliésteres. Trifluoracetato de sódio, fornecido pela empresa Spectrum com pureza de 97%, foi adicionado ao HFIP numa concentração de 0.01M com o objetivo de reduzir a possível coagulação do polímero com a fase estacionária. Durante a análise, a vazão da fase móvel foi mantida constante em 1.0 mL/min e sob temperatura de 35°C. O sinal da CDPM foi obtido através de um detector de índice de refração (modelo RI 2000F), sendo a aquisição e tratamento dos dados realizados pelo programa **EZChrom®**. Uma curva de calibração foi construída a partir de padrões de poli(metacrilato de metila) (PMMA) fornecidos pela American Polymer Standards com pesos moleculares na faixa de 10^2 a 2.2×10^6 Da.

A curva de calibração e os resultados de GPC obtidos a partir das corridas experimentais estão apresentados no Anexo – II.

- **Cromatografia gasosa (GC)**

As análises de cromatografia gasosa (CG) para determinação da composição do condensado removido durante os dois estágios foram realizadas usando-se um cromatógrafo a gás (Varian 3500) equipado com coluna capilar (modelo CP-WAX 57CB, comprimento 25m, diâmetro 0.52mm, espessura do filme 2µm) e detector de ionização de chama (FID). Durante as análises, uma rampa de aquecimento foi aplicada ao forno da coluna, começando com 50°C e indo até 170°C numa taxa de 15°C/min. Curvas de calibração para o metanol e para o EG foram construídas usando-se álcool butílico como solvente e 2-octanol como padrão interno, todos obtidos da empresa Vetec com pureza superior a 99.9%. A preparação das amostras de condensado removido para injeção no CG foi feita adicionando-se, respectivamente, solvente, padrão interno e amostra na proporção de 20:1:1 em massa. O volume de injeção foi de 0.2 µL. As condições de operação da CG na determinação da composição do condensado removido estão resumidas na Tabela 3.1.

Descrição da condição de operação	Valor
Temperatura do Injetor	200°C
Temperatura do detector	220°C
Gás de Arraste	H ₂
<i>Split</i>	±23 mL/min
Pressão na coluna	10 psi
Gás de <i>make up</i>	N ₂
Fluxo da coluna	27 mL/min
Fluxo do <i>make up</i>	18 mL/min
Fluxo total	45 mL/min
Gás de queima	H ₂
Gás comburente	Ar sintético
Fluxo do gás de queima	34 mL/min
Fluxo do gás comburente	300 mL/min

Tabela 3.1 – Condições de operação aplicadas na CG para determinação da composição do condensado removido.

As curvas de calibração para o metanol e para o EG, usadas nas análises de GC, estão apresentadas no Anexo – II.

- **Determinação da viscosidade intrínseca**

A viscosidade intrínseca foi determinada pelo princípio que compara a medida do tempo de escoamento de uma solução do polímero (t) de concentração conhecida com o tempo de escoamento do solvente puro (t_0) num viscosímetro capilar colocado num banho em temperatura constante. As amostras do polímero foram solubilizadas numa concentração de 0.5 %w/vol numa mistura de solventes composta por Fenol e 1,1,2,2-Tetracloroetano na proporção 60/40. A mistura dos solventes com o polímero foi aquecida (110°C) durante um tempo não superior a 45 minutos até completa solubilização. Após a solubilização, a mistura foi resfriada a temperatura ambiente e uma quantidade foi transferida até a marca do bulbo reservatório do viscosímetro. O viscosímetro foi levado a um banho com temperatura de 30°C e deixado por um tempo até atingir a temperatura do banho. O líquido foi aspirado através do tubo capilar até a marca superior da esfera de medição e, usando um cronômetro, o tempo necessário para o líquido escoar da marca superior até a marca inferior foi medido. O mesmo procedimento foi também realizado apenas com o solvente. A viscosidade cinemática do solvente foi calculada segundo a expressão:

$$V = k \cdot t_0 \quad (3.1)$$

onde:

k = Constante do viscosímetro (mm^2/s^2);

t_0 = tempo de escoamento médio do solvente (s).

A viscosidade intrínseca (η) foi calculada a partir da viscosidade relativa (η_R), de acordo com a Equação 3.2:

$$\eta = \frac{0.25 \cdot (\eta_R - 1 + 3 \cdot \ln(\eta_R))}{C} \quad (3.2)$$

sendo:

η = viscosidade intrínseca a 30°C e concentração do polímero de 0.5g/dL;

η_R = viscosidade relativa = t / t_0 ;

t = tempo de escoamento médio da solução (s);

t₀ = tempo de escoamento médio do solvente (s);

C = concentração da solução de polímero em g/dL.

- **Determinação do teor de Sb no polímero**

O antimônio presente em amostras de PET foi analisado por espectrofotometria na forma do tetraiodeto de antimônio. Para isto, uma reação química foi realizada em cada amostra do polímero, como mostra a Equação 3.3:



Inicialmente, 0.6 a 1.0g do polímero foi pesado em cadinho e 2 mL de ácido sulfúrico concentrado foram adicionados lentamente. O cadinho foi aquecido em placa até eliminação completa de vapores de SO₃. Em seguida, o cadinho foi levado para estufa e aquecido até a temperatura de 450-500°C por 45 minutos, sendo resfriado posteriormente. 8.5 mL de ácido sulfúrico foram novamente adicionados e o cadinho foi aquecido até dissolução do resíduo. Num balão volumétrico (100 mL), foram adicionados 20 mL de água destilada e o resíduo do cadinho foi transferido quantitativamente, com lavagem de 20 mL de água. 50 mL de solução de iodeto-ácido ascórbico foram adicionados ao balão e o mesmo foi completado com água. Um “branco dos reagentes” foi também preparado, colocando-se num balão volumétrico de 100mL, 50mL de iodeto-ácido ascórbico completando com ácido sulfúrico 1:5. Ambos os balões foram homogeneizados e em seguida deixados em repouso. Amostras de ambos os balões foram retiradas e a absorbância foi medida num espectrofotômetro (modelo UV-VIS Perkin Elmer Lambda 1) no comprimento de 425nm. Uma curva de calibração foi construída previamente. A intensidade da absorção é diretamente proporcional à concentração de antimônio na amostra.

- **Determinação do teor de Mn no polímero**

A determinação de manganês presente nas amostras de PET foi feita por espectrofotometria na forma de permanganato de sódio. Inicialmente 0.6 a 1.0g de cada amostra de polímero foi pesado em cadinho e 2 mL de ácido sulfúrico concentrado foram

adicionados lentamente. O cadinho foi aquecido em placa até eliminação completa de vapores de SO_3 . Em seguida, o cadinho foi levado para estufa e aquecido até a temperatura de 450-500°C por 45 minutos, sendo resfriado posteriormente. 1.0 a 1.5 mL de ácido nítrico e 1.0 a 1.5 mL de ácido sulfúrico concentrado foram adicionados e o cadinho aquecido em chapa até secagem completa. 15 mL de ácido sulfúrico foram novamente adicionados e o cadinho aquecido até dissolução do resíduo. Num becker (250 mL), foram adicionados 65 mL de água destilada e o resíduo do cadinho foi transferido quantitativamente. 10 mL de ácido nítrico foram adicionados e a mistura foi aquecida até a temperatura de 85-90°C. Uma massa de 0.40 a 0.45g de paraperiodato de sódio foi adicionada e a mistura foi levada à ebulição por 3 minutos. Em seguida, a mistura foi mantida sob aquecimento durante 15 minutos, porém sem permitir a ebulição. Após o resfriamento, a solução foi transferida para um balão volumétrico (100 mL) e o mesmo completado com solução de paraperiodato 0.05%. Um “branco dos reagentes” foi também preparado seguindo todo o procedimento descrito, com exceção da introdução da amostra. Ambos os balões foram homogeneizados e em seguida deixados em repouso. Amostras de ambos os balões foram retiradas e a absorbância medida com um espectrofotômetro (modelo UV-VIS Perkin Elmer Lambda 1) no comprimento de 525nm. Uma curva de calibração foi construída previamente. A intensidade da absorção é diretamente proporcional à concentração de manganês na amostra.

- **Determinação do teor de acetaldeído no polímero**

A determinação do teor de acetaldeído nas amostras de PET foi realizada aquecendo-se uma massa de aproximadamente 0.5 g do polímero num frasco hermeticamente fechado até a temperatura de 150°C por 90 minutos. O aquecimento da amostra à 150°C num frasco fechado faz com que o acetaldeído presente no polímero volatilize e passe para o espaço-vapor (*headspace*) do recipiente. O acetaldeído foi determinado, injetando-se uma alíquota do *headspace* através de um *loop* num cromatógrafo a gás equipado com uma coluna capilar (modelo DB-WAX, comprimento 30m, diâmetro 0.53 mm, espessura do filme 1 μm) e detector de ionização de chama (FID). As condições de operação do cromatógrafo estão descritas na Tabela 3.2.

Descrição da condição de operação	Valor
Temperatura do Injetor	180°C
Temperatura do detector	250°C
Temperatura da coluna	50°C
Gás de Arraste	H ₂
<i>Split</i>	±54 mL/min
Pressão na coluna	1.8 psi
Gás de <i>make up</i>	N ₂
Fluxo da coluna	5 mL/min
Fluxo do <i>make up</i>	40 mL/min
Fluxo total	61,5 mL/min
Gás de queima	H ₂
Gás comburentes	Ar sintético
Fluxo do gás de queima	30 mL/min
Fluxo do gás comburentes	450 mL/min

Tabela 3.2 – Condições de operação aplicadas na CG para determinação do teor de acetaldeído no polímero.

- **Determinação do teor de grupos carboxílicos (COOH) no polímero**

A determinação do teor de grupos carboxílicos (COOH) nas amostras de PET foi feita com base no fato de que os grupos carboxílicos residuais reagem com o hidróxido de potássio em meio não aquoso de acordo com a reação:



O método de determinação consistiu na solubilização de cada amostra do polímero com o-cresol e diluição com diclorometano, titulando-se com hidróxido de potássio e usando azul de bromofenol como indicador. Ao polímero pesado (1.0 g), foram adicionados 15 mL de o-cresol. A mistura foi aquecida (90°C) num recipiente fechado por 30 minutos, até a solubilização. Em seguida, a amostra foi resfriada na temperatura ambiente e 100 mL de diclorometano e 5 gotas de indicador azul de bromofenol foram adicionados. Agitando-se a mistura, uma titulação foi realizada com uma solução de hidróxido de potássio 0.005N em metanol, até que a primeira tonalidade de azul indique o ponto de mudança. Um branco dos reagentes nas mesmas condições foi também realizado. O teor de grupos carboxílicos foi calculado segundo a Equação 3.5:

$$\text{COOH}(\text{meq} / \text{Kg}) = \frac{(V - V_0) \cdot N}{m} \cdot 1000 \quad (3.5)$$

onde:

V = Volume (mL) de KOH gastos na titulação da amostra;

V₀ = Volume (mL) de KOH gastos na titulação do branco;

m = Peso da amostra em gramas;

N = Normalidade da solução de hidróxido de potássio;

1000= Fator de conversão de g para kg.

- **Determinação do teor de dietileno glicol (DEG) no polímero**

A presença de dietilenoglicol (DEG) no polímero é uma medida das ligações tipo “éter” no material. A determinação do teor de DEG nas amostras do polímero foi feita tratando-se cada amostra com 2-aminoetanol (2AE), contendo álcool benzílico como padrão interno. A mistura de reação foi diluída com 2-propanol e posteriormente injetada num cromatógrafo a gás equipado com uma coluna capilar apolar (modelo DB-1 metilsilicone, comprimento 60m, diâmetro 0.32mm e espessura do filme 1µm). As condições de operação do cromatógrafo estão descritas na Tabela 3.3.

Descrição da condição de operação	Valor
Temperatura do Injetor	250°C
Temperatura do detector	300°C
Temperatura da coluna	135-250°C
Gás de Arraste	H ₂
<i>Split</i>	100 mL/min
Pressão na coluna	35 psi
Gás de <i>make up</i>	N ₂
Gás de queima	H ₂
Gás comburente	Ar sintético
Fluxo do gás de queima	29 mL/min
Fluxo do gás comburente	300 mL/min

Tabela 3.3 – Condições de operação aplicadas na CG para determinação do teor de DEG no polímero.

3.3.5) Corridas experimentais

Reações de oligomerização e policondensação em estado fundido para formação do PET foram realizadas em diferentes condições operacionais (perfil de temperatura e pressão, concentração de catalisadores, razão molar inicial de reagentes) numa unidade semibatelada montada para estudos cinéticos de policondensações. Amostras do polímero foram coletadas durante as polimerizações e analisadas por GPC com o propósito de avaliar a evolução da curva de distribuição de pesos moleculares (CDPM) do material ao longo das reações. O condensado formado foi removido e sua composição foi analisada por cromatografia gasosa. Os dados das diferentes polimerizações foram obtidos com o objetivo principal de serem usados na estimação dos parâmetros do modelo matemático proposto para descrever a CDPM do PET durante a polimerização.

A Tabela 3.4 apresenta um conjunto composto por 12 corridas experimentais e mostra uma síntese das condições operacionais praticadas em termos das quantidades de reagentes iniciais e das massas de catalisadores para cada estágio. Como já mencionado, os perfis de temperatura e pressão praticados ao longo das corridas estão reunidos no Anexo I e o resultado da evolução da CDPM e do condensado removido para cada experimento encontra-se no Anexo II.

Na Tabela 3.4, “Ácido Fosfórico (g)” representa a massa da solução de H_3PO_4 em EG na concentração de 10% w/w, “Glicolato de Antimônio (g)” representa a massa da solução de glicolato de antimônio em EG na concentração de 2% w/w (em peso de Sb), “%Cat. Trans/DMT” e “Sb/DMT” representam o percentual mássico do acetato de manganês e do antimônio em relação à massa de DMT inicial.

Reação	DMT (g)	EG (g)	Razão molar EG/DMT	Acetato de manganês (g)	%Cat.Trans/DMT	Ácido Fosfórico (g)	Glicolato de Antimônio (g)	%Sb/DMT
R1	609.72	425.39	2.18	0.4227	0.0693	5.98	9.00	0.0295
R2	690.34	425.60	1.93	0.4279	0.0620	5.87	13.45	0.0390
R3	690.87	425.07	1.93	0.4263	0.0617	5.70	9.03	0.0261
R4	692.65	425.49	1.92	0.4261	0.0615	5.91	6.00	0.0173
R5	657.61	425.11	2.02	0.4274	0.0650	5.75	9.04	0.0275
R6	690.26	425.05	1.93	0.4264	0.0618	5.68	9.04	0.0262
R7	696.35	425.68	1.91	0.4267	0.0613	5.69	6.01	0.0173
R8	706.03	427.12	1.89	0.2194	0.0311	3.00	8.84	0.0250
R9	700.42	495.14	2.21	0.4282	0.0611	5.56	9.00	0.0257
R10	694.60	496.00	2.23	0.2170	0.0312	5.70	8.98	0.0259
R11	612.21	494.13	2.53	0.4240	0.0693	5.75	13.07	0.0427
R12	699.21	425.00	1.90	0.4275	0.0611	5.54	9.06	0.0259

Tabela 3.4 – Condições operacionais das corridas experimentais.

É possível observar na Tabela 3.4 que as reações R2, R3 e R4 foram conduzidas nas mesmas condições de reagentes iniciais e de catalisador da oligomerização (acetato de manganês), porém em diferentes condições de catalisador da policondensação (glicolato de antimônio), o que permite avaliar o efeito do catalisador da policondensação durante o processo de estimação dos parâmetros do modelo matemático. As reações R3 e R6 podem ser consideradas réplicas do ponto de vista das condições de reagentes e catalisadores. No entanto, apresentam perfis de temperatura e pressão distintos, como pode ser visto no Anexo I. Da mesma forma, as reações R4 e R7 podem ser consideradas réplicas em relação às condições de reagentes e catalisadores, mas possuem também pequenas diferenças nos perfis de temperatura e pressão. Comparando-se as reações R3 com R8 ou R6 com R8, nota-se que as mesmas possuem iguais condições de razão molar EG/DMT e catalisador da policondensação, mas diferentes concentrações de catalisador da oligomerização. O mesmo pode ser visto nas reações R9 e R10, só que na condição de razão molar diferente dos pares de reações R3 e R8 ou R6 e R8. Comparando-se as reações R3 com R9 ou R6 com R9, nota-se que as mesmas possuem iguais concentrações de catalisadores nos dois estágios, mas diferentes condições de razão molar EG/DMT.

Embora um planejamento de experimentos aplicando técnicas mais rigorosas não tenha sido realizado neste trabalho, é possível dizer que o conjunto de corridas experimentais executado permite uma combinação satisfatória de variação das condições de reagentes iniciais e concentrações de catalisadores, de modo a discriminar os efeitos correspondentes sobre o processo estudado. Além disso, perfis de temperatura e pressão distintos (Anexo I) foram praticados no conjunto de experimentos, com o propósito de melhor poder estimar as constantes cinéticas das reações admitidas no modelo matemático apresentado no próximo capítulo.

Como exemplo, a Figura 3.4a mostra uma típica política de temperatura (experimental) praticada durante as polimerizações. Inicialmente, o reator foi aquecido de 145°C até 180°C numa taxa de cerca de 0.65°C/min, ficando nesta temperatura por cerca de 30 minutos. Em seguida foi aquecido até 220°C, permanecendo nessa temperatura até o final do estágio de oligomerização. Como já mencionado, nos experimentos foi admitido que o término da oligomerização ocorre no instante em que praticamente não há formação de condensado. Ao atingir o final da oligomerização, o procedimento admitido consistiu na

amostragem do polímero e na adição do catalisador da policondensação, para dar início ao estágio de policondensação. Também já foi mencionado que durante este estágio, faz-se necessário aplicar vácuo ao sistema para remover condensado e deslocar o equilíbrio das reações no sentido do crescimento das cadeias poliméricas.

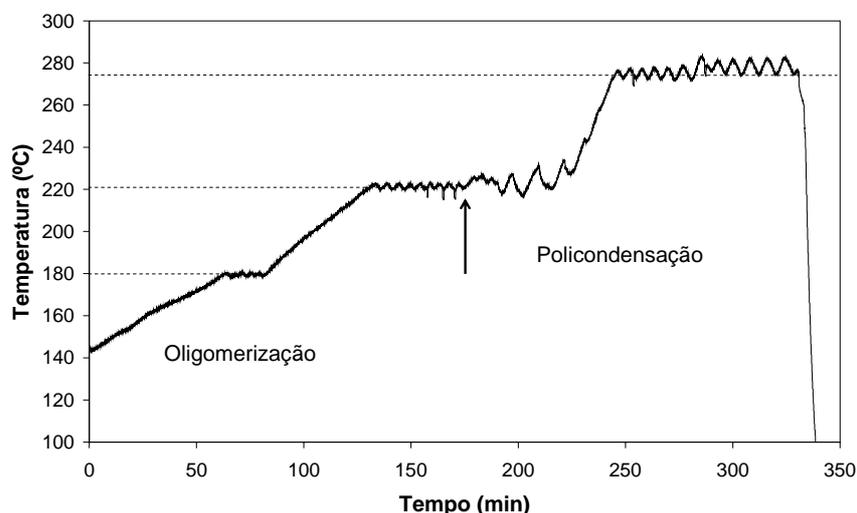


Figura 3.4a – Perfil típico de temperatura praticado durante os experimentos.

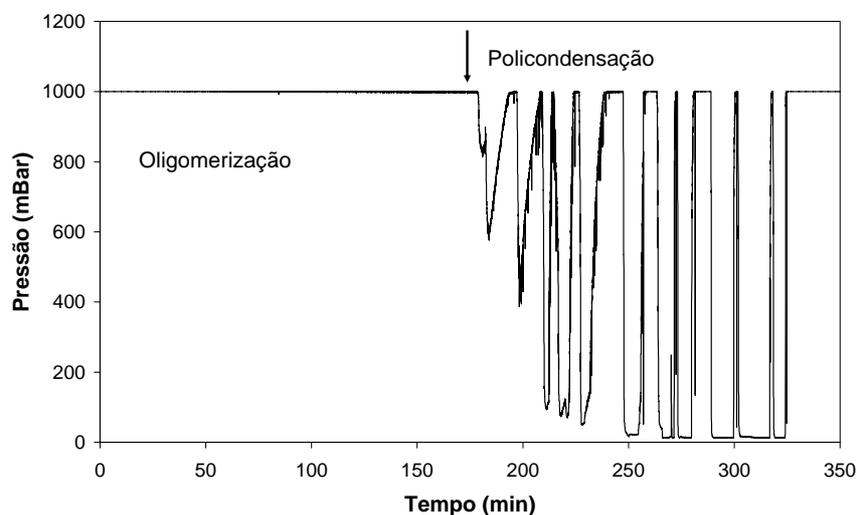


Figura 3.4b – Perfil típico de pressão praticado durante os experimentos.

A Figura 3.4b mostra um perfil de pressão característico das reações realizadas. Durante a oligomerização (até cerca de 170 min), a pressão do sistema foi a atmosférica (1 Bar), enquanto no estágio de policondensação a pressão foi reduzida até próximo de 10 mBar.

É possível observar na região da policondensação que o perfil de vácuo foi intermitente, atingindo a pressão atmosférica em alguns pontos. Tais pontos são os instantes onde o vácuo foi aliviado (equalizando a pressão do sistema com a pressão atmosférica) para que as amostras de condensado e/ou as amostras do polímero fossem retiradas do sistema. Esta dinâmica no vácuo causou uma perturbação na temperatura do reator durante o aquecimento do mesmo até o *setpoint* de 270°C, conforme pode ser visto na Figura 3.4a.

Conforme descrito anteriormente, o condensado removido durante os dois estágios (oligomerização e policondensação) foi pesado cumulativamente e depois analisado por cromatografia gasosa para determinação da sua composição. A Figura 3.5 apresenta um cromatograma típico de uma amostra coletada próximo ao final do estágio de oligomerização e uma amostra coletada no início da policondensação. É possível observar que, na amostra retirada ao final da oligomerização, além do pico correspondente ao metanol, um pequeno pico de EG começa a surgir, indicando o início de uma faixa de transição entre a oligomerização e a policondensação. Esta faixa de transição vai até a primeira amostra de condensado coletado no estágio de policondensação, onde (além do pico principal de EG) um pequeno pico de metanol ainda aparece. Isto permite mostrar que, mesmo no estágio de oligomerização, reações de policondensação também podem acontecer e que no início do estágio de policondensação ainda existem reações de transesterificação ocorrendo.

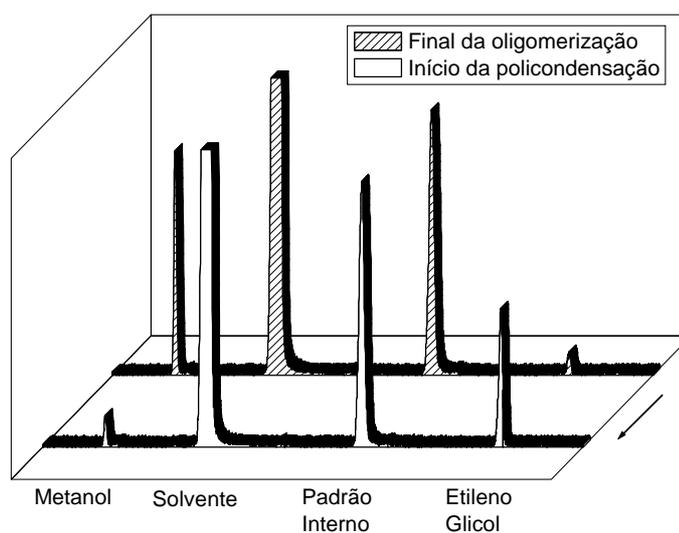


Figura 3.5 – Cromatogramas de amostras do condensado ao final da oligomerização e no início da policondensação.

A Figura 3.6 mostra, como exemplo, a massa acumulada do metanol e do EG durante uma polimerização (corrida R5). A massa de cada composto no condensado foi determinada com base na análise da composição (por CG) da massa medida em cada frasco de condensado coletado cumulativamente. É possível observar que durante quase toda a oligomerização praticamente apenas metanol foi removido. Só ao final da oligomerização é que começou a ocorrer formação de EG. Por outro lado, durante o estágio de policondensação, praticamente apenas EG foi removido como condensado. A massa medida cumulativamente é uma importante indicação do andamento da reação. As curvas de condensado removido para todas as corridas estão apresentadas no Anexo II.

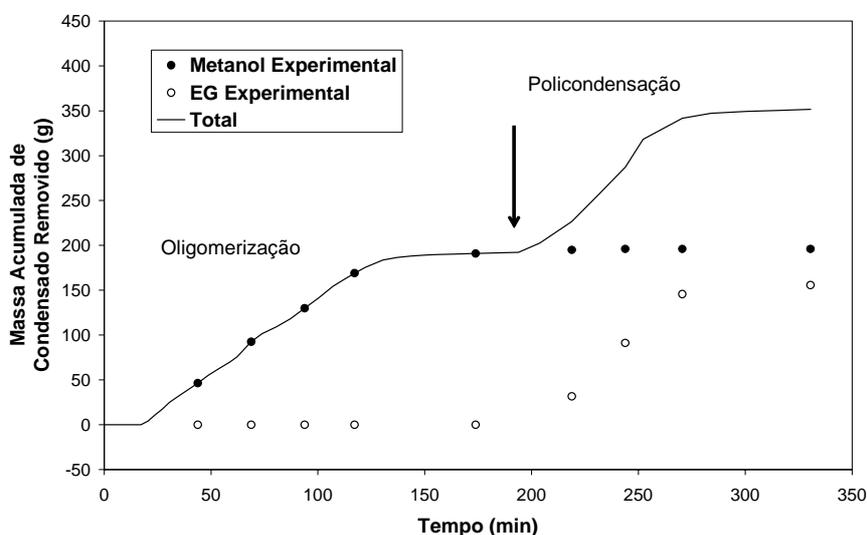


Figura 3.6 – Curvas acumuladas de metanol e EG removidos durante uma polimerização.

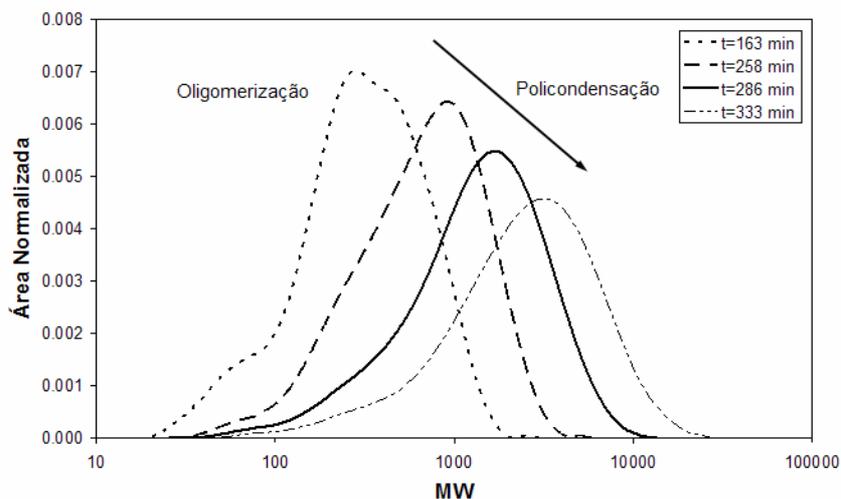


Figura 3.7 – Evolução da CDPM do PET ao longo dos dois estágios de polimerização.

Como já mencionado, as amostras de polímero coletadas ao final da oligomerização e durante a policondensação foram caracterizadas por GPC para determinação da CDPM. Na Figura 3.7, a evolução da CDPM de uma das polimerizações realizadas (corrida R3) é apresentada como exemplo. A primeira curva (da esquerda para direita) diz respeito à CDPM do material ao final da oligomerização. As duas curvas seguintes são CDPMs de amostras coletadas durante a policondensação e a última é a CDPM do polímero ao final da policondensação. Pode-se notar que ocorre uma alternância das CDPMs no sentido da região de mais altos pesos moleculares, à medida que ocorre o avanço da polimerização.

A Figura 3.8 apresenta uma comparação das CDPMs de amostras de PET (obtidas aproximadamente no mesmo instante ao final da policondensação) e avalia o efeito da concentração do catalisador do estágio da policondensação (glicolato de antimônio) sobre a CDPM resultante, tendo-se no início da reação as mesmas condições de razão molar EG/DMT e concentração de catalisador da oligomerização (acetato de manganês). Embora os perfis de temperatura e pressão praticados nestas reações não tenham sido iguais, é possível observar (Figura 3.8) que as CDPMs parecem evoluir para as regiões de mais alto peso molecular quanto maior é a concentração de catalisador da policondensação. Isto, porém, não pode ser completamente afirmativo, já que os efeitos dos perfis de temperatura e pressão praticados podem também ser relevantes para a CDPM do polímero.

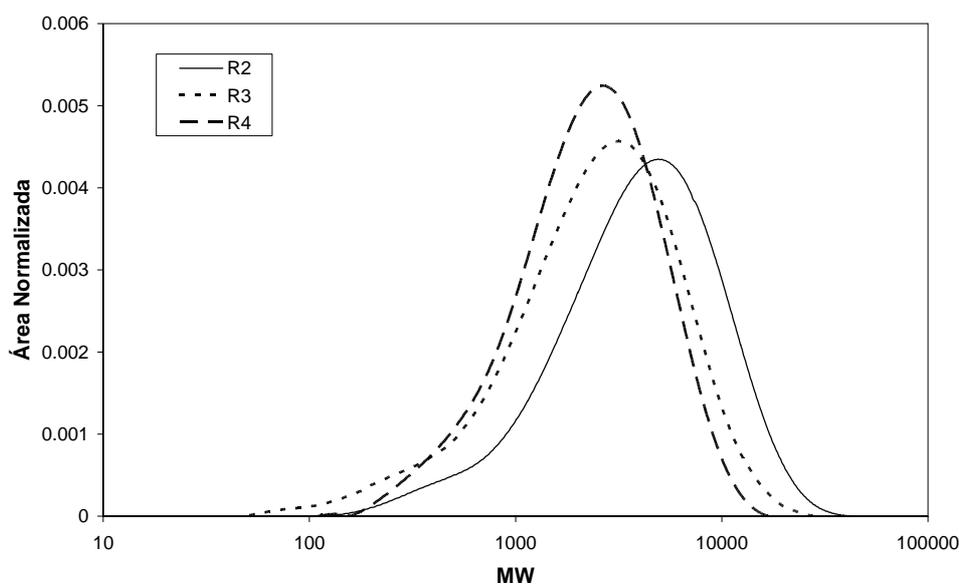


Figura 3.8 – GPC de amostras do PET ao final do estágio de policondensação – concentrações diferentes do catalisador da policondensação (glicolato de antimônio).

Para verificar se diferenças nos perfis de temperatura e pressão são importantes na evolução da CDPM do polímero, é feita uma comparação das CDPMs das reações R3 com R6 e R4 com R7, por serem consideradas réplicas do ponto de vista das condições de reagentes e catalisadores, mas com perfis de temperatura e pressão distintos ao longo dos dois estágios. As CDPMs comparadas para o caso das reações R3 e R6 foram as das amostras tomadas ao final da polimerização. As CDPMs comparadas para o caso das reações R4 e R7 foram as de amostras tomadas antes do final da polimerização (em tempos iguais), visto que as corridas R4 e R7 foram conduzidas até tempos finais diferentes. Conforme mostram as Figura 3.10 e 3.12, uma variação nos perfis de temperatura (Figuras 3.9 e 3.11) e pressão resulta em diferenças sutis entre as CDPMs do polímero.

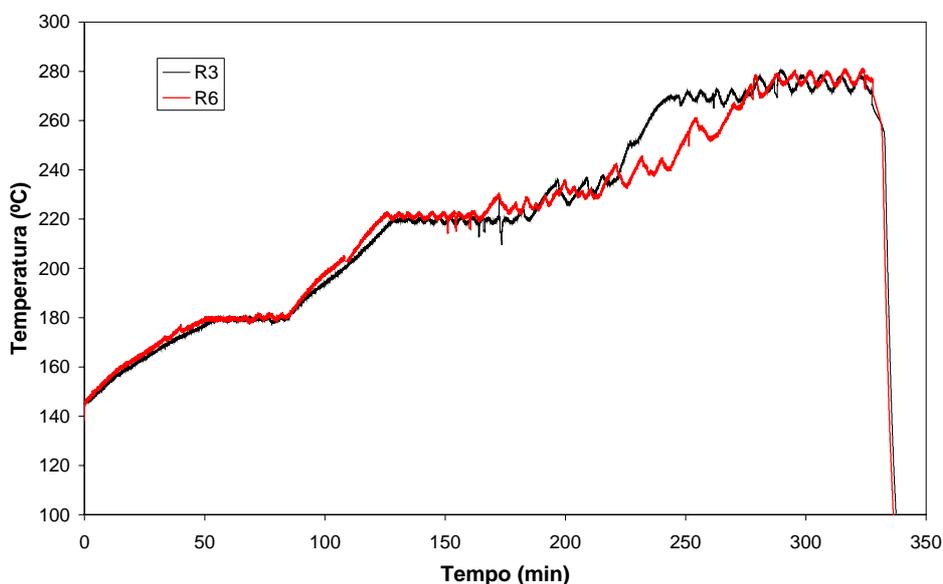


Figura 3.9 – Perfis de temperatura de duas reações realizadas nas mesmas condições de razão molar e concentração de catalisadores.

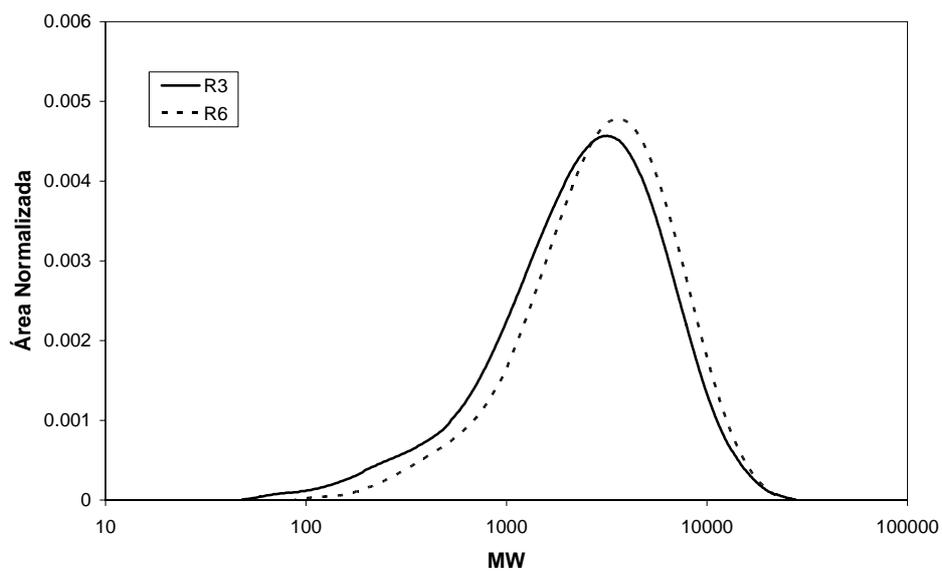


Figura 3.10 – GPC do PET ao final da reação – polímero gerado nas mesmas condições de razão molar e concentração de catalisador, mas em diferentes perfis de temperatura e pressão.

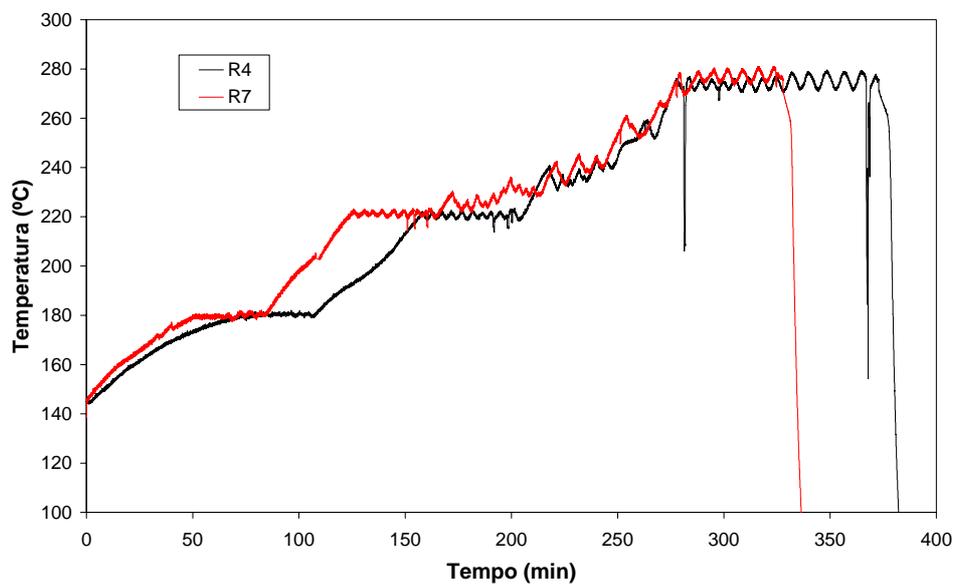


Figura 3.11 – Perfis de temperatura de duas reações realizadas nas mesmas condições de razão molar e concentração de catalisadores.

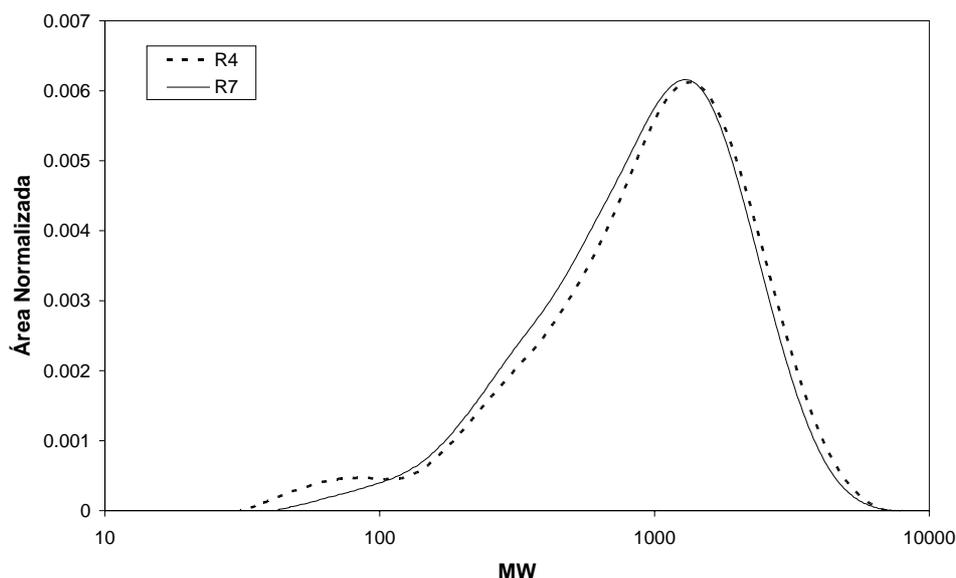


Figura 3.12 – GPC do PET num tempo intermediário de policondensação – polímero gerado nas mesmas condições de razão molar e concentração de catalisadores, mas em diferentes perfis de temperatura e pressão.

Os dados referentes às análises para determinação da viscosidade intrínseca (IV) e dos teores de Mn, Sb, P, acetaldeído (AA), grupos carboxílicos (-COOH) e dietileno glicol (DEG) foram obtidos nos laboratórios da Braskem – PET e estão apresentados na Tabela 3.5. Análises para as três últimas corridas experimentais não foram realizadas por razões operacionais. A Tabela 3.5 também apresenta na última linha, para efeito de comparação, valores típicos da indústria (Rind) para o PET obtido ao final da policondensação em estado fundido. É importante ressaltar aqui que os valores de IV alcançados nas corridas experimentais foram inferiores ao valor obtido industrialmente por conta das limitações da unidade de policondensação laboratorial em promover melhor a transferência de massa do sistema, como ocorre nos reatores de finalização industriais (Figura 2.18) que são equipados com misturadores especiais e que geram uma maior área interfacial líquido-vapor. Com relação às outras análises, todos os resultados das corridas experimentais foram compatíveis com os valores típicos de planta, a menos do acetaldeído (AA) que ficou em níveis bem abaixo do valor industrial, o que é desejável na prática. Os valores mais baixos de AA podem ser atribuídos às condições mais brandas de temperatura praticadas nas corridas experimentais (cerca de 275°C), diferente das condições industriais que opera em torno de 290°C.

Reação	IV (dL/g)	DEG (%)	Acetaldeído (ppm)	COOH (ppm)	Sb (ppm)	Mn (ppm)	P (ppm)
R1	0.326	1.00	22.00	35.00	131.00	151.00	85.00
R2	0.217	0.95	27.00	30.00	304.00	129.00	66.00
R3	0.176	0.98	27.00	32.00	218.00	123.00	64.00
R4	0.166	2.08	42.00	20.00	135.00	138.00	67.00
R5	0.159	3.03	22.00	10.00	200.00	135.00	67.00
R6	0.148	3.00	37.00	21.00	224.00	121.00	65.00
R7	0.172	0.91	21.00	21.00	106.00	125.00	58.00
R8	0.161	5.71	39.00	18.00	245.00	65.00	34.00
R9	0.150	4.47	36.00	33.00	268.00	128.00	52.00
R10	-	-	-	-	-	-	-
R11	-	-	-	-	-	-	-
R12	-	-	-	-	-	-	-
R_ind	0.620	1.30	80.00	15.00	235.00	125.00	65.00

Tabela 3.5 – Resultados das análises de IV, Mn, Sb, P, AA, COOH e DEG.

Fazendo-se uma análise estatística de correlação (usando o *software* **Statistica 6.0**) dos resultados experimentais descritos na Tabela 3.5 com as condições operacionais descritas em termos das quantidades de reagentes iniciais e das massas de catalisadores usadas em cada estágio (Tabela 3.4), é possível verificar pela Tabela 3.6 que existe uma importante correlação entre o teor de DEG e a quantidade de catalisador da oligomerização (acetato de manganês). É possível notar também uma forte correlação entre o teor de fósforo e o teor de Mn. A razão disto é que a quantidade admitida de ácido fosfórico para capturar o manganês foi calculada com base estequiométrica, em relação à quantidade de acetato de manganês. Também, correlações entre o teor de Mn e o acetado de manganês, entre o teor de P e o ácido fosfórico e entre o antimônio e o glicolato de antimônio apresentaram-se significativas, como esperado. No entanto, eram esperadas correlações maiores que 0.95 para tais variáveis, já que uma variável é resultado direto da outra. Além disso, foram feitas análises de metais (por absorção atômica) no condensado removido e os resultados demonstraram ausência destes no condensado, ratificando que não há perdas dos catalisadores através da remoção de condensado. Logo, as correlações abaixo de 0.95 encontradas podem ser ou devido a erros nas análises de determinação dos teores de Mn, P e Sb ou devido a erros (perdas) durante a adição destas substâncias ao meio reacional. Nas propriedades, tais como viscosidade intrínseca, acetaldeído e grupos carboxílicos não foram observadas correlações significativas com as demais variáveis. Os testes estatísticos foram realizados com significância de 95%.

Tabela 3.6 – Análise de correlação estatística entre as variáveis apresentadas.

	IV	DEG	AA	COOH	Sb	Mn	P	Razão molar EG/DMT	Acetato de manganês	H3PO4	Glicolato de Antimônio
IV	1.00	-0.50	-0.49	0.55	-0.28	0.45	0.66	0.44	0.15	0.27	0.25
DEG	-0.50	1.00	0.62	-0.36	0.41	-0.69	-0.76	0.10	-0.69	-0.75	-0.05
AA	-0.49	0.62	1.00	-0.11	0.28	-0.44	-0.49	-0.19	-0.39	-0.41	-0.17
COOH	0.55	-0.36	-0.11	1.00	0.18	0.31	0.31	0.49	0.28	0.30	0.34
Sb	-0.28	0.41	0.28	0.18	1.00	-0.37	-0.40	0.00	-0.22	-0.28	0.81
Mn	0.45	-0.69	-0.44	0.31	-0.37	1.00	0.90	0.48	0.92	0.96	-0.03
P	0.66	-0.76	-0.49	0.31	-0.40	0.90	1.00	0.34	0.75	0.83	0.08
Razão molar	0.44	0.10	-0.19	0.49	0.00	0.48	0.34	1.00	0.30	0.29	0.08
Acet. de manganês	0.15	-0.69	-0.39	0.28	-0.22	0.92	0.75	0.30	1.00	0.99	0.00
H3PO4	0.27	-0.75	-0.41	0.30	-0.28	0.96	0.83	0.29	0.99	1.00	0.01
Glic. de antimônio	0.25	-0.05	-0.17	0.34	0.81	-0.03	0.08	0.08	0.00	0.01	1.00

ESTUDO DE MODELAGEM

Resumo: Neste capítulo um modelo matemático é desenvolvido para descrever os estágios de oligomerização e policondensação em estado fundido do PET e duas abordagens numéricas são propostas para resolver o sistema de equações do modelo matemático.

4.1) Desenvolvimento do modelo matemático

Conforme descrito anteriormente, o sistema deste trabalho consiste num reator do tipo semibatelada acoplado a uma coluna de separação que está conectada a um condensador, por onde o condensado produzido durante a reação é retirado continuamente (Figura 4.1).

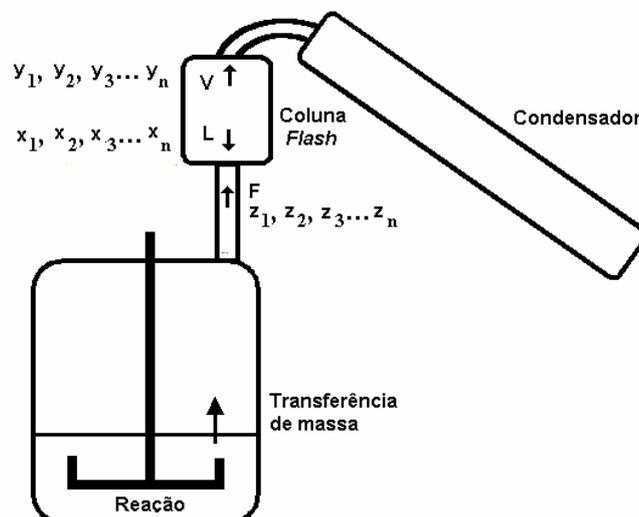


Figura 4.1 – Representação das taxas e fluxos do sistema experimental admitido para estudo.

A modelagem matemática do sistema está fundamentada nas reações químicas envolvidas, na transferência de massa das espécies voláteis e no equilíbrio termodinâmico do

reator e da coluna de separação. Sendo assim, é possível escrever de forma generalizada a seguinte equação de balanço molar para qualquer espécie química do sistema reacional:

$$\frac{d}{dt}(V(t) \cdot \eta(t)) = \sum_i r_i(\eta(t)) + Q_\eta(t) \quad (4.1)$$

onde $\eta(t)$ representa a concentração molar da espécie química η presente no meio reacional; $V(t)$ é o volume da massa reacional; o somatório, no lado direito da equação, indica a taxa de produção/consumo da espécie η devido à reação; e o segundo termo do lado direito da equação indica a taxa de remoção/adição da espécie η no meio reacional.

Neste trabalho, são admitidas como espécies voláteis: acetaldeído (A), etileno glicol (EG), metanol (M), água (W) e dietileno glicol (DEG). As espécies poliméricas são consideradas como não-voláteis e isto implica no fato de que somente as espécies voláteis podem ser retiradas continuamente do reator na forma de condensado. Por esta razão, no desenvolvimento das equações de balanço de massa o termo da taxa de adição/remoção $Q_\eta(t)$ será incluído para as espécies voláteis e será nulo para as espécies polimérica.

- **Termo da taxa de remoção ($Q_\eta(t)$)** – para este sistema o termo da taxa de remoção deve-se à transferência de massa, já que não se trata aqui de um sistema contínuo. Sendo assim, a equação da taxa de remoção de voláteis foi considerada como a diferença entre as atividades (a) de um componente volátil (c) na fase líquida (l) e na fase vapor (v) multiplicada pelo coeficiente de transferência de massa (k_L) e pela área específica de transferência de massa (A), na forma:

$$\text{taxa}_c = k_{L,c} \cdot A \cdot (a_c^l - a_c^v) \quad (4.2)$$

A atividade de um componente na fase vapor (a_c^v) pode ser calculada, admitindo-se a lei dos gases ideais. Desta forma, a atividade de um componente na fase vapor torna-se igual à pressão parcial do componente (P_c) no sistema, ou ainda, igual à pressão total (P) multiplicada pela fração molar do componente na fase vapor (y_c), conforme mostra a Equação (4.3).

$$a_c^v = P_c = y_c \cdot P \quad (4.3)$$

Já a atividade de um componente na fase líquida pode ser representada por meio de uma equação de partição para o equilíbrio líquido-vapor (ELV). Conforme visto no Capítulo 2, alguns trabalhos (Jacobsen e Ray, 1992; Laubriet *et al.*, 1991) utilizaram a seguinte equação de ELV para descrever a atividade de um componente na fase líquida:

$$a_c^l = P_c^\circ \cdot \gamma_{\phi,c} \cdot \phi_c \quad (4.4)$$

sendo P_c° a pressão de vapor do componente volátil, $\gamma_{\phi,c}$ o coeficiente de atividade na fase líquida e ϕ_c a fração volumétrica do componente volátil.

O coeficiente de atividade na fase líquida do componente ($\gamma_{\phi,c}$) foi considerado com base na teoria de Flory-Huggins, como mostra a Equação (4.5):

$$\gamma_{\phi,c} = \exp \left[\left(1 - \frac{1}{DP} \right) \cdot \phi_P + \chi_c \cdot \phi_P^2 \right] \quad (4.5)$$

onde DP é o grau de polimerização, ϕ_P é a fração volumétrica do polímero e χ_c é o parâmetro de interação de Flory-Huggins.

Admitindo estado pseudo estacionário para a fase vapor, as razões das atividades para um componente nas fases líquida e vapor são iguais, de modo que:

$$\frac{a_c^v}{\sum_j a_j^v} = \frac{a_c^l}{\sum_j a_j^l} \quad (4.6)$$

A partir das Equações 4.3 e 4.6, pode-se deduzir que:

$$y_c = \frac{P_c}{P} = \frac{P_c}{\sum_j P_j} = \frac{a_c^v}{\sum_j a_j^v} = \frac{a_c^l}{\sum_j a_j^l} \quad (4.7)$$

Assim, o valor real da atividade da fase vapor fica determinado apenas pela pressão total do sistema e pela atividade de todos os componentes na fase líquida, na forma:

$$a_c^v = y_c \cdot P \Leftrightarrow a_c^v = P \cdot \frac{a_c^l}{\sum_j a_j^l} \quad (4.8)$$

Por fim, substituindo as Equações 4.4, 4.5 e 4.8 na Equação 4.2, a taxa de transferência de massa fica representada por:

$$\text{taxa}_c = k_{L,c} \cdot A \cdot \left[P_c^\circ \cdot \gamma_{\phi,c} \cdot \phi_c \cdot \left(1 - \frac{P}{\sum_j P_j^\circ \cdot \gamma_{\phi,j} \cdot \phi_j} \right) \right] \quad (4.9)$$

A fração volumétrica de qualquer espécie k em reação pode ser calculada na forma:

$$\phi_k = v_k \cdot [C]_k \quad (4.10)$$

onde v_k representa o volume molar da espécie k e $[C]_k$ representa a concentração molar da espécie k na fase líquida.

É importante deixar claro que a concentração molar do polímero $[C]_{\text{pol}}$ é dada pela soma das concentrações molares de todas as espécies poliméricas. Em outras palavras, a concentração molar do polímero é igual à soma de todos os momentos de ordem zero para as espécies poliméricas, como mostra a Equação 4.11:

$$[C]_{\text{pol}} = \sum_{n=1}^{\infty} (P_n + H_n + D_n + P'_n + H'_n + P''_n + H''_n + X_n + Y_n + C_n) \quad (4.11)$$

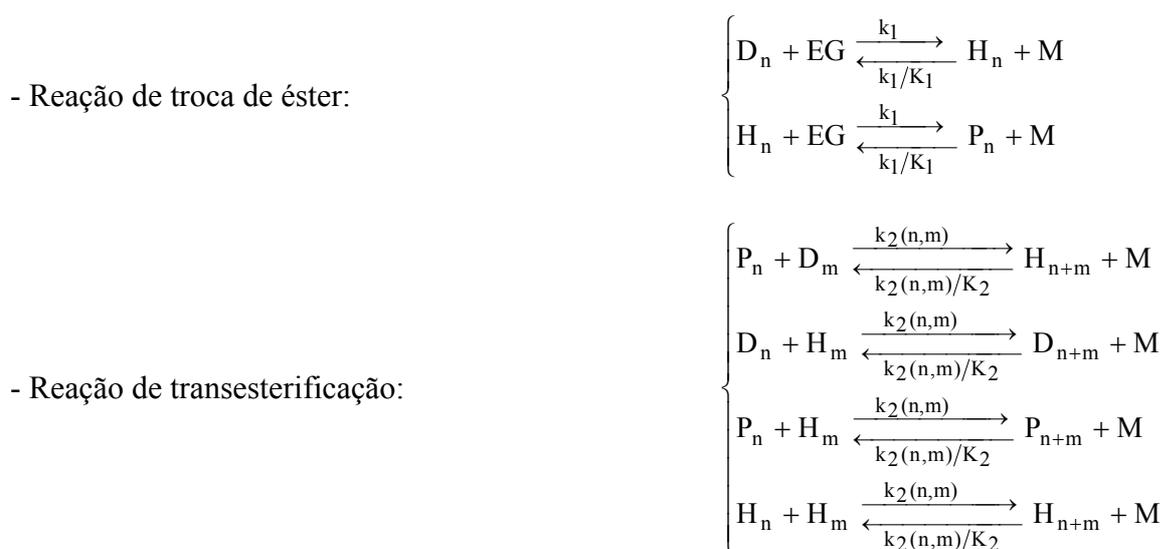
O grau de polimerização (DP) na Equação 3.5 é calculado pela divisão do momento de primeira ordem pelo momento de ordem zero de todas as espécies poliméricas, dado por:

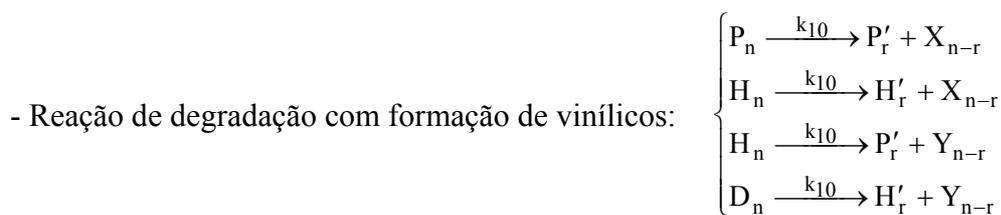
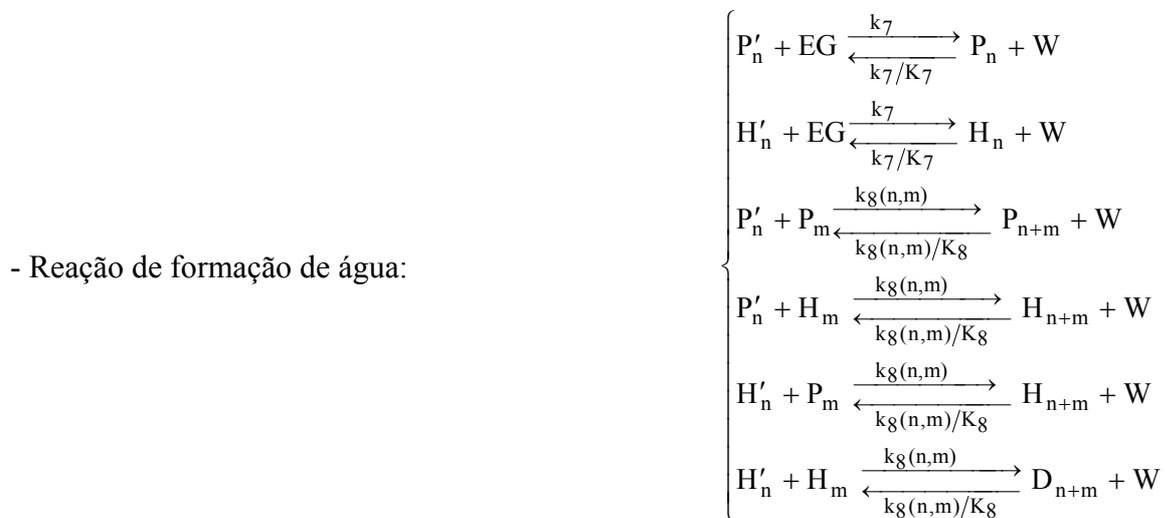
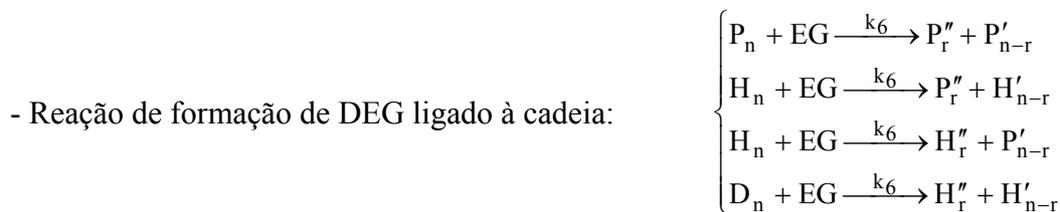
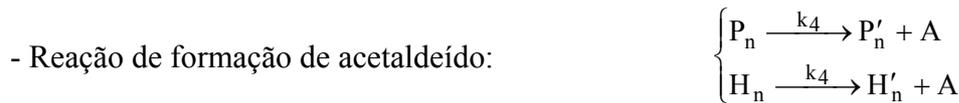
$$\text{DP} = \frac{\sum_{n=1}^{\infty} n \cdot (P_n + H_n + D_n + P'_n + H'_n + P''_n + H''_n + X_n + Y_n + C_n)}{\sum_{n=1}^{\infty} (P_n + H_n + D_n + P'_n + H'_n + P''_n + H''_n + X_n + Y_n + C_n)} \quad (4.12)$$

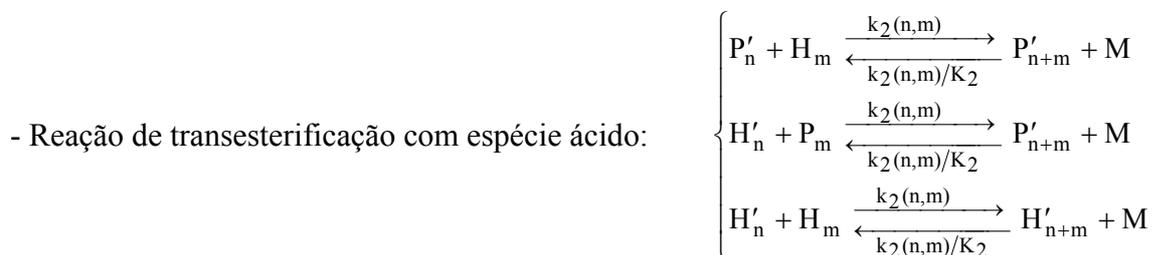
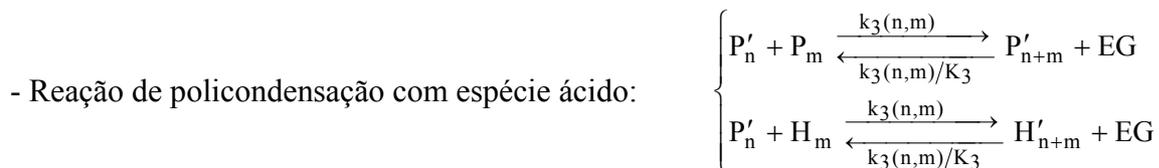
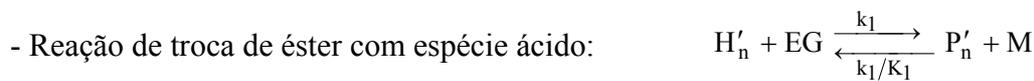
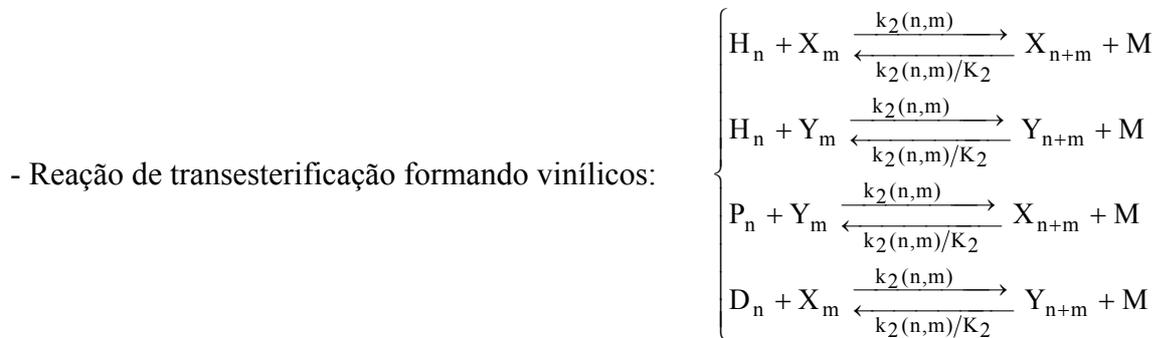
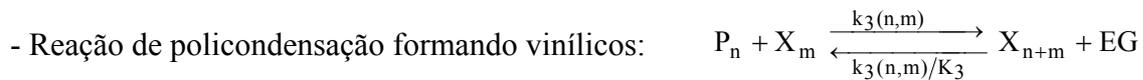
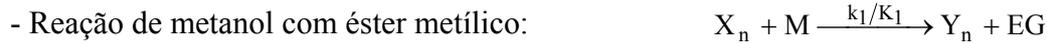
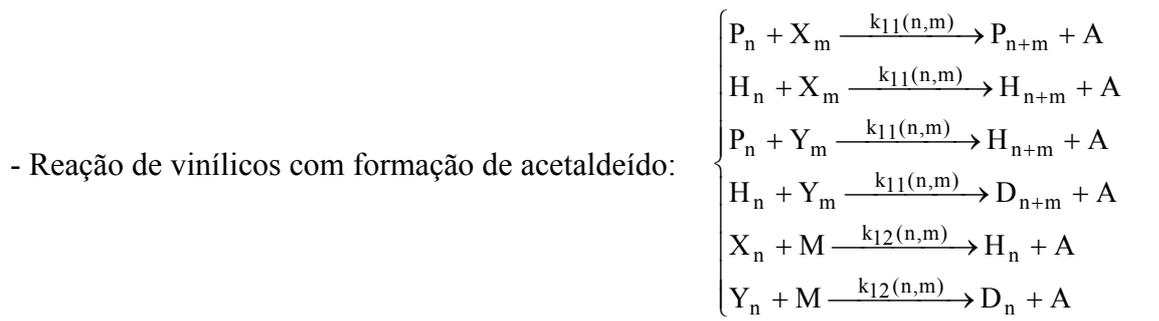
- **Termo referente às taxas de formação/consumo das espécies em reação** – conforme discutido anteriormente, a maioria dos trabalhos publicados na literatura sobre

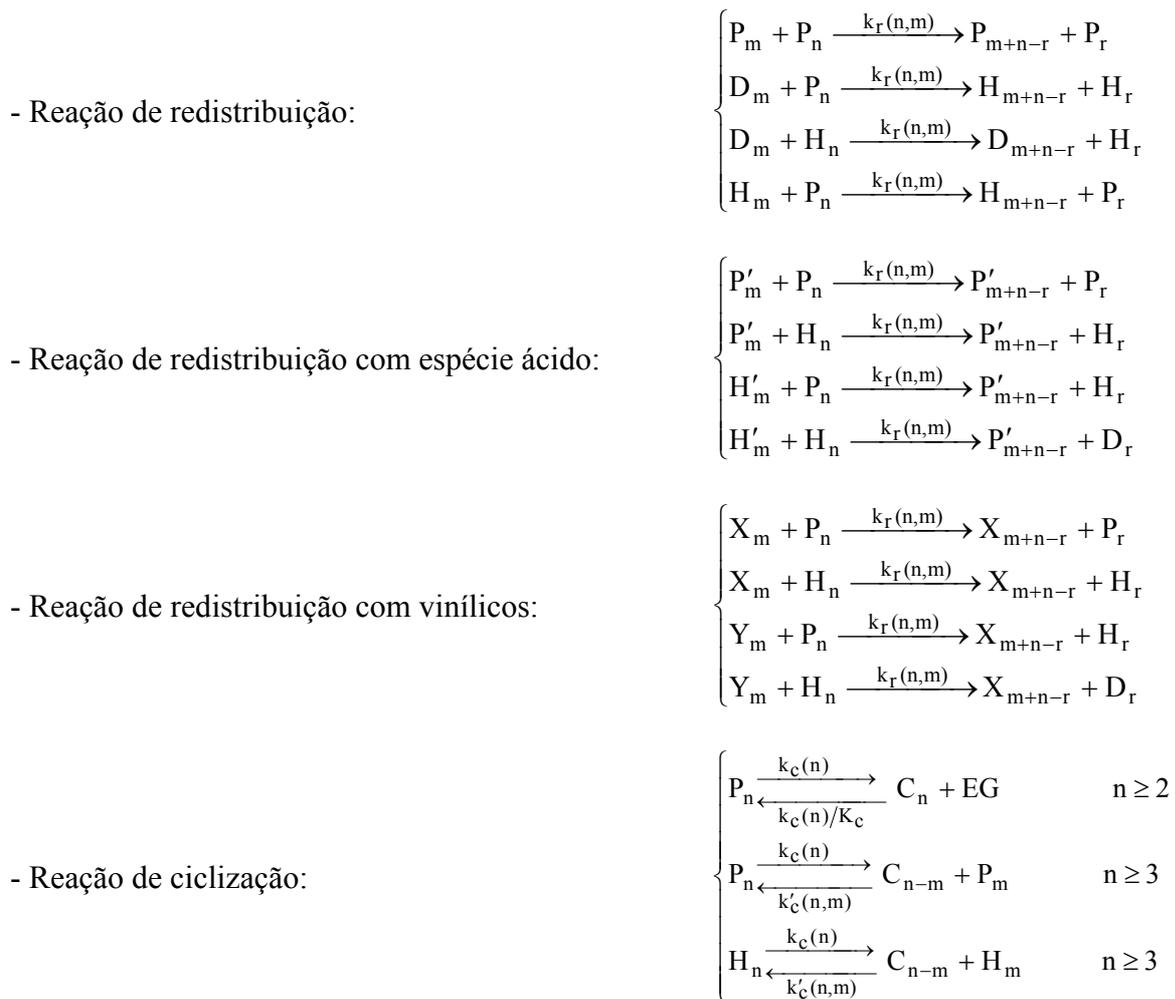
modelagem matemática dos processos de produção de PET encontra-se fundamentada em mecanismos cinéticos que podem ser considerados bastante simplificados, por seguir uma abordagem onde as espécies químicas admitidas nas etapas de reação estão baseadas em grupos funcionais. Com esta abordagem, não é possível modelar a curva de distribuição de pesos moleculares (CDPM), que é uma das propriedades poliméricas de grande importância. Além disso, os dados experimentais utilizados nestes trabalhos, em geral, ficam restritos apenas à informação da quantidade de condensado removido ao longo da reação, sendo o meio reacional pouco caracterizado durante a reação.

Buscando-se o desenvolvimento de modelos matemáticos mais rigorosos, é proposto neste estudo um mecanismo cinético completo, baseado na evolução de todas as espécies químicas presentes em reação. Tal abordagem é fundamental para descrever a evolução de toda a CDPM do PET ao longo dos estágios de oligomerização e policondensação em estado fundido. O mecanismo cinético proposto admite um conjunto de possíveis reações principais e laterais. Considera ainda a possibilidade de dependência das constantes cinéticas não só com a temperatura, mas também com os tamanhos das cadeias nas etapas onde ocorrem reações entre espécies poliméricas. A razão para esta consideração deve-se principalmente ao fato de que a mobilidade segmental da cadeia polimérica está diretamente relacionada ao seu tamanho. Portanto, parece claro que a reação entre duas cadeias grandes resulta numa menor taxa de reação do que a reação entre uma cadeia grande e uma pequena ou entre duas cadeias pequenas. Basicamente, a proposta do mecanismo cinético consta das seguintes etapas:









onde n , m e r indicam os tamanhos das cadeias poliméricas; $k_2(n,m)$, $k_3(n,m)$, $k_6(n)$, $k_8(n,m)$, $k_{10}(n)$, $k_{11}(n,m)$, $k_{12}(n,m)$, $k_r(n,m)$, $k'_c(n,m)$ e $k_c(n)$ são as constantes cinéticas das reações que podem ser função dos tamanhos das cadeias n e m ; k_1 , k_4 , k_5 , k_7 e k_9 são constantes cinéticas admitidas com igual reatividade; e K_1 , K_2 , K_3 , K_7 e K_8 são constantes de equilíbrio químico das reações reversíveis. A Tabela 4.1 mostra a estrutura molecular das espécies admitidas no mecanismo cinético.

- **Termo referente ao volume do meio reacional ($V(t)$)** – no sistema em questão é importante levar em conta a variação do volume do meio reacional durante a polimerização, já que algumas substâncias são removidas do sistema na forma de condensado. A equação considerada para descrever este efeito é dada na forma:

$$V(t) = \frac{m_{liq}(t)}{\rho_{liq}} \quad (4.13)$$

onde $m_{liq}(t)$ é a massa do meio reacional ou da fase líquida num instante t da reação e ρ_{liq} é a densidade da fase líquida.

- **Balanco de massa na coluna de separação** – no estágio de oligomerização, o EG, que deixa o reator como um dos voláteis, é separado na coluna de recheio e é devolvido ao reator para continuar a participar da reação. A separação ocorre principalmente devido ao equilíbrio líquido-vapor, já que a coluna é controlada numa temperatura abaixo da temperatura de ebulição do EG e do DEG, mas acima da temperatura de ebulição de outros voláteis, como W, A e M. Desta forma, a coluna pode ser admitida como um sistema de separação do tipo “flash”, resultando num conjunto de equações que permite determinar a composição da fase líquida que retorna ao reator e da fase vapor que alimenta o condensador do sistema (Figura 3.4), na forma:

$$F = G + L \quad (4.14)$$

$$z_i \cdot F = y_i \cdot G + x_i \cdot L \quad \text{para } i = 1 \dots nv \quad (4.15)$$

$$y_i = \frac{P_i^o}{P} \cdot x_i \quad \text{para } i = 1 \dots nv \quad (4.16)$$

onde F , G e L representam, nesta ordem, os fluxos molares da alimentação, do gás e do líquido na coluna de separação; z_i é a fração molar do i -ésimo componente volátil na alimentação da coluna; y_i é a composição de vapor no topo da coluna; x_i é a composição do líquido que retorna ao reator a partir da coluna; P_i^o indica a pressão de vapor para cada i -ésimo componente; P é a pressão total na coluna e nv é o número de componentes voláteis do sistema. As condições de alimentação da coluna estão relacionadas ao termo de transferência de massa no interior do reator, discutido anteriormente (Equação 4.9). A partir das pressões de vapor dos componentes e conhecendo a pressão de operação da coluna, é possível resolver o sistema formado pelas Equações 4.14 a 4.16 para determinar os fluxos molares e as composições das fases líquido e vapor. É importante ressaltar que no cálculo da coluna a taxa de acúmulo foi negligenciada, admitindo-se estado pseudo estacionário para a coluna.

Espécies Químicas	Estrutura molecular
D _n	$\text{H}_3\text{C} \left[\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{C}_6\text{H}_4-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2 \right]_{n-1} \text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{C}_6\text{H}_4-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-\text{CH}_3$
H _n	$\text{H}_3\text{C} \left[\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{C}_6\text{H}_4-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2 \right]_n \text{OH}$
P _n	$\text{HO}-\text{H}_2\text{C}-\text{H}_2\text{C} \left[\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{C}_6\text{H}_4-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2 \right]_n \text{OH}$
P' _n	$\text{HO}-\text{H}_2\text{C}-\text{H}_2\text{C} \left[\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{C}_6\text{H}_4-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2 \right]_{n-1} \text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{C}_6\text{H}_4-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OH}$
H' _n	$\text{H}_3\text{C} \left[\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{C}_6\text{H}_4-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2 \right]_{n-1} \text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{C}_6\text{H}_4-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OH}$
P'' _n	$\text{HO}-\text{H}_2\text{C}-\text{H}_2\text{C} \left[\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{C}_6\text{H}_4-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2 \right]_n \text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$
H'' _n	$\text{H}_3\text{C} \left[\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{C}_6\text{H}_4-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2 \right]_n \text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$
X _n	$\text{HO}-\text{H}_2\text{C}-\text{H}_2\text{C} \left[\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{C}_6\text{H}_4-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2 \right]_{n-1} \text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{C}_6\text{H}_4-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-\text{CH}=\text{CH}_2$
Y _n	$\text{H}_3\text{C} \left[\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{C}_6\text{H}_4-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2 \right]_{n-1} \text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{C}_6\text{H}_4-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-\text{CH}=\text{CH}_2$
C _n	$\left[\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{C}_6\text{H}_4-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2 \right]_n$
A	$\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{H}$
DEG	$\text{HO}-\text{H}_2\text{C}-\text{H}_2\text{C}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$
EG	$\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$
M	CH_3OH
W	H_2O

Tabela 4.1 – Representação das espécies químicas envolvidas no mecanismo cinético proposto neste trabalho.

• **Balço de massa no reator** – Com base no mecanismo cinético proposto neste trabalho, no termo de transferêcia de massa, na equação do volume do meio reacional e no cálculo “flash” da coluna, as equações de balanço molar para cada espécie presente no meio reacional foram desenvolvidas, resultando o seguinte sistema de equações diferenciais:

$$\begin{aligned}
\frac{d}{dt}(V(t) \cdot P_i(t)) = & V(t) \cdot \left\{ 2 \cdot EG(t) \cdot \left[-2 \cdot k_5 \cdot P_i(t) + \frac{k_c}{K_c} \cdot C_i(t) \right] - 2 \cdot \left[\frac{k_1}{K_1} \cdot M(t) + \frac{k_7}{K_7} \cdot W(t) \right] \cdot P_i(t) \right. \\
& - 2 \cdot k_4 \cdot P_i(t) + \left. \left[\sum_{j=i+1}^{\infty} \left(\frac{k_2(i,j)}{K_2} \cdot M(t) + 4 \cdot \frac{k_3(i,j)}{K_3} \cdot EG(t) \right) \cdot [X_j(t) + P'_j(t)] \right] + \right. \\
& + \left. \left[\sum_{j=i+1}^{\infty} \left(\frac{k_2(i,j)}{K_2} \cdot M(t) + 4 \cdot \frac{k_3(i,j)}{K_3} \cdot EG(t) + \frac{k_8(i,j)}{K_8} \cdot W(t) \right) \cdot [2 \cdot P_j(t) + H_j(t)] \right] + \right. \\
& + 2 \cdot \left. \left[\sum_{j=1}^{i-1} P_{i-j}(t) \cdot [k_2(i-j,j) \cdot H_j(t) + (k_3(i-j,j) + k_8(i-j,j)) \cdot P_j(t) + k_{11}(i-j,j) \cdot X_j(t)] \right] + \right. \\
& + 2 \cdot \left. \left[\sum_{k=i+1}^{\infty} P_k(t) \cdot \sum_{j=1}^{\infty} k_r(k,j) \cdot [2 \cdot P_j(t) + H_j(t) + P'_j(t) + X_j(t)] \right] + \right. \\
& + 4 \cdot \left. \left[\sum_{j=1}^{i-1} P_j(t) \cdot \sum_{k=i-j+1}^{\infty} k_r(j,k) \cdot [P_k(t) + H_k(t) + P'_k(t) + X_k(t)] \right] + 2 \cdot EG(t) \cdot [k_1 \cdot H_i(t) + k_7 \cdot P'_i(t)] + \right. \quad (4.17) \\
& - 4 \cdot P_i(t) \cdot \left. \left[\sum_{j=1}^{\infty} k_r(i,j) \cdot (j-1) \cdot [P_j(t) + D_j(t) + H_j(t) + H'_j(t) + P'_j(t) + X_j(t) + Y_j(t)] \right] + \right. \\
& - 2 \cdot (i-1) \cdot P_i(t) \cdot \left. \left[\sum_{j=1}^{\infty} k_r(i,j) \cdot [2 \cdot P_j(t) + 2 \cdot D_j(t) + H_j(t) + H'_j(t) + P'_j(t) + X_j(t) + Y_j(t)] \right] + \right. \\
& - 2 \cdot (i-1) \cdot P_i(t) \cdot \left. \left[\frac{k_2(i,i)}{K_2} \cdot M(t) + 2 \cdot \left(\frac{k_3(i,i)}{K_3} + k_6 \right) \cdot EG(t) + \frac{k_8(i,i)}{K_8} \cdot W(t) + k_{10} + k_c \right] + \right. \\
& - 2 \cdot P_i(t) \cdot \left. \left[\sum_{j=1}^{\infty} k_2(i,j) \cdot [2 \cdot D_j(t) + H_j(t) + Y_j(t) + H'_j(t)] \right] - 2 \cdot P_i(t) \cdot \left[\sum_{j=1}^{\infty} k_{11}(i,j) \cdot [X_j(t) + Y_j(t)] \right] + \right. \\
& \left. - 2 \cdot P_i(t) \cdot \left[\sum_{j=1}^{\infty} k_3(i,j) \cdot [2 \cdot P_j(t) + H_j(t) + P'_j(t) + 2 \cdot X_j(t)] \right] - 2 \cdot P_i(t) \cdot \left[\sum_{j=1}^{\infty} k_8(i,j) \cdot [H'_j(t) + P'_j(t)] \right] \right\} .
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\frac{d}{dt}(V(t) \cdot H_i(t)) = & V(t) \cdot \left\{ 2 \cdot k_1 \cdot EG(t) \cdot [2 \cdot D_i(t) - H_i(t)] + \frac{k_1}{K_1} \cdot M(t) [2 \cdot P_i(t) - H_i(t)] + \right. \\
& + 2 \cdot M(t) \cdot \left[\sum_{j=i+1}^{\infty} \frac{k_2(i,j)}{K_2} \cdot (D_j(t) + P_j(t) + H_j(t)) \right] - H_i(t) \cdot \left(k_4 + 2 \cdot k_5 \cdot EG(t) + \frac{k_7}{K_7} \cdot W(t) \right) + \\
& + 4 \cdot EG(t) \cdot \left[\sum_{j=i+1}^{\infty} \frac{k_3(i,j)}{K_3} \cdot (2 \cdot D_j(t) + H_j(t) + H'_j(t)) \right] - H_i(t) \cdot \left[\sum_{j=1}^{\infty} k_{11}(i,j) \cdot (X_j(t) + Y_j(t)) \right] + \\
& + W(t) \cdot \left[\sum_{j=i+1}^{\infty} \frac{k_8(i,j)}{K_8} \cdot (2 \cdot D_j(t) + H_j(t)) \right] - 2 \cdot H_i(t) \cdot \left[\sum_{j=1}^{\infty} k_2(i,j) \cdot (D_j(t) + P_j(t) + H_j(t)) \right] + \\
& - 2 \cdot (i-1) \cdot H_i(t) \cdot \left[\frac{k_2(i,i)}{K_2} \cdot M(t) + 2 \cdot \left(\frac{k_3(i,i)}{K_3} + k_6 \right) \cdot EG(t) + \frac{k_8(i,i)}{K_8} \cdot W(t) + k_{10} \right] + \\
& - H_i(t) \cdot \left[\sum_{j=1}^{\infty} k_3(i,j) \cdot [2 \cdot P_j(t) + H_j(t) + P'_j(t)] \right] - H_i(t) \cdot \left[\sum_{j=1}^{\infty} k_8(i,j) \cdot [P'_j(t) + H'_j(t)] \right] + \\
& - H_i(t) \cdot \left[\sum_{j=1}^{\infty} k_2(i,j) \cdot [P'_j(t) + H'_j(t) + Y_j(t) + X_j(t)] \right] + 2 \cdot k_7 \cdot EG(t) \cdot H'_i(t) + \\
& + M(t) \cdot \left[\sum_{j=i+1}^{\infty} \frac{k_2(i,j)}{K_2} \cdot [P'_j(t) + H'_j(t) + Y_j(t) + X_j(t)] \right] + k_{12} \cdot M(t) \cdot X_i(t) + k_9 \cdot M(t) \cdot P'_i(t) + \\
& - 2 \cdot H_i(t) \cdot \left[\sum_{j=1}^{\infty} k_r(i,j) \cdot (j-1) \cdot [2 \cdot D_j(t) + 2 \cdot P_j(t) + P'_j(t) + H'_j(t) + X_j(t) + Y_j(t)] \right] + \\
& - 2 \cdot (i-1) \cdot H_i(t) \cdot \left[\sum_{j=1}^{\infty} k_r(i,j) \cdot [2 \cdot D_j(t) + 2 \cdot P_j(t) + P'_j(t) + H'_j(t) + X_j(t) + Y_j(t)] \right] + \\
& + 4 \cdot \left[\sum_{j=1}^{i-1} D_j(t) \cdot \sum_{k=i-j+1}^{\infty} k_r(j,k) \cdot [P_k(t) + H_k(t)] \right] + 4 \cdot \left[\sum_{j=1}^{i-1} P_j(t) \cdot \sum_{k=i-j+1}^{\infty} k_r(j,k) \cdot H_k(t) \right] + \\
& + 2 \cdot \left[\sum_{j=1}^{i-1} (P'_j(t) + X_j(t)) \cdot \sum_{k=i-j+1}^{\infty} k_r(j,k) \cdot H_k(t) \right] + 4 \cdot \left[\sum_{j=1}^{i-1} (H'_j(t) + Y_j(t)) \cdot \sum_{k=i-j+1}^{\infty} k_r(j,k) \cdot P_k(t) \right] + \\
& + 2 \cdot \left[\sum_{j=1}^{\infty} H_j(t) \cdot \sum_{k=i+1}^{\infty} k_r(j,k) \cdot (2 \cdot D_k(t) + 2 \cdot P_k(t) + X_k(t) + P'_k(t)) \right] + \\
& + 4 \cdot \left[\sum_{j=1}^{\infty} P_j(t) \cdot \sum_{k=i+1}^{\infty} k_r(j,k) \cdot (D_k(t) + H'_k(t) + Y_k(t)) \right] + \\
& + \left[\sum_{j=1}^{i-1} k_2(i-j,j) \cdot [4 \cdot P_{i-j}(t) \cdot D_j(t) + H_{i-j}(t) \cdot H_j(t)] + k_3(i-j,j) \cdot [2 \cdot H_{i-j}(t) \cdot P_j(t)] \right] + \\
& \left. + \left[\sum_{j=1}^{i-1} k_8(i-j,j) \cdot [P'_{i-j}(t) \cdot H_j(t) + 2 \cdot H'_{i-j}(t) \cdot P_j(t)] \right] + \left[\sum_{j=1}^{i-1} k_{11}(i-j,j) \cdot [2 \cdot Y_{i-j}(t) \cdot P_j(t) + X_{i-j}(t) \cdot H_j(t)] \right] \right\}
\end{aligned} \tag{4.18}$$

$$\begin{aligned}
\frac{d}{dt}(V(t) \cdot D_i(t)) = & V(t) \cdot \left\{ -4 \cdot k_1 \cdot EG(t) \cdot D_i(t) - 2 \cdot D_i(t) \cdot \left[\sum_{j=1}^{\infty} k_2(i, j) \cdot (2 \cdot P_j(t) + H_j(t) + X_j(t)) \right] + \right. \\
& + M(t) \cdot \left[\sum_{j=i+1}^{\infty} \frac{k_2(i, j)}{K_2} \cdot (2 \cdot D_j(t) + H_j(t) + Y_j(t)) \right] + k_9 \cdot M(t) \cdot H'_i(t) + k_{12} \cdot M(t) \cdot Y_i(t) + \\
& - 2 \cdot (i-1) \cdot D_i(t) \cdot \left[\frac{k_2(i, i)}{K_2} \cdot M(t) + 2 \cdot \left(\frac{k_3(i, i)}{K_3} + k_6 \right) \cdot EG(t) + \frac{k_8(i, i)}{K_8} \cdot W(t) + k_{10} \right] + \\
& + \left[\sum_{j=1}^{i-1} 2 \cdot k_2(i-j, j) \cdot [D_{i-j}(t) \cdot H_j(t)] + \frac{k_3(i-j, j)}{2} \cdot [H_{i-j}(t) \cdot H_j(t)] + k_8(i-j, j) \cdot [H'_{i-j}(t) \cdot H_j(t)] \right] + \\
& + \left[\sum_{j=1}^{i-1} k_{11}(i-j, j) \cdot H_{i-j}(t) \cdot Y_j(t) \right] - 4 \cdot D_i(t) \cdot \left[\sum_{j=1}^{\infty} k_r(i, j) \cdot (j-1) \cdot [P_j(t) + H_j(t)] \right] + \\
& - 4 \cdot (i-1) \cdot D_i(t) \cdot \left[\sum_{j=1}^{\infty} k_r(i, j) \cdot [P_j(t) + H_j(t)] \right] + 4 \cdot \left[\sum_{j=1}^{i-1} H_j(t) \cdot \sum_{k=i-j+1}^{\infty} k_r(j, k) \cdot D_k(t) \right] + \\
& + 2 \cdot \left[\sum_{j=1}^{i-1} H'_j(t) \cdot \sum_{k=i-j+1}^{\infty} k_r(j, k) \cdot H_k(t) \right] + 2 \cdot \left[\sum_{j=1}^{i-1} Y_j(t) \cdot \sum_{k=i-j+1}^{\infty} k_r(j, k) \cdot H_k(t) \right] + \frac{k_1}{K_1} \cdot M(t) \cdot H_i(t) + \\
& + 2 \cdot \left[\sum_{j=1}^{i-1} (H_j(t)) \cdot \sum_{k=i-j+1}^{\infty} k_r(j, k) \cdot (H'_k(t) + Y_k(t)) \right] + 4 \cdot \left[\sum_{j=1}^{i-1} (D_j(t)) \cdot \sum_{k=i-j+1}^{\infty} k_r(j, k) \cdot H_k(t) \right] \left. \right\}. \tag{4.19}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\frac{d}{dt}(V(t) \cdot X_i(t)) = & V(t) \cdot \left\{ k_{10} \cdot \left[\sum_{j=i+1}^{\infty} \left[\frac{H_j(t)}{2} + P_j(t) \right] \right] - M(t) \cdot X_i(t) \cdot \left(\frac{k_1}{K_1} + k_{12} \right) + \right. \\
& - X_i(t) \cdot \left[\sum_{j=1}^{\infty} k_2(i, j) \cdot (2 \cdot D_j(t) + H_j(t)) + 4 \cdot k_3(i, j) \cdot P_j(t) + k_{11}(i, j) \cdot (2 \cdot P_j(t) + H_j(t)) \right] + \\
& + M(t) \cdot \left[\sum_{j=i+1}^{\infty} \frac{k_2(i, j)}{K_2} \cdot (Y_j(t) + X_j(t)) \right] - 2 \cdot (i-1) \cdot X_i(t) \cdot \left[\sum_{j=1}^{\infty} k_r(i, j) \cdot [2 \cdot P_j(t) + H_j(t)] \right] + \\
& - 2 \cdot X_i(t) \cdot \left[\sum_{j=1}^{\infty} k_r(i, j) \cdot (j-1) \cdot [2 \cdot P_j(t) + H_j(t)] \right] - 2 \cdot \frac{k_2(i, i)}{K_2} \cdot M(t) \cdot (i-1) \cdot X_i(t) + \\
& + \left[\sum_{j=1}^{i-1} \left\{ k_2(i-j, j) \cdot [X_{i-j}(t) \cdot H_j(t) + 2 \cdot Y_{i-j}(t) \cdot P_j(t)] + 4 \cdot k_3(i-j, j) \cdot P_{i-j}(t) \cdot X_j(t) \right\} \right] + \\
& + 2 \cdot \left[\sum_{j=1}^{\infty} [2 \cdot P_j(t) + H_j(t)] \cdot \sum_{k=i+1}^{\infty} k_r(j, k) \cdot [X_k(t) + Y_k(t)] \right] - 4 \cdot \frac{k_3(i, i)}{K_3} \cdot EG(t) \cdot (i-1) \cdot X_i(t) + \\
& + 2 \cdot \left[\sum_{j=1}^{i-1} (X_j(t) + Y_j(t)) \cdot \sum_{k=i-j+1}^{\infty} k_r(j, k) \cdot [2 \cdot P_k(t) + H_k(t)] \right] + 4 \cdot EG(t) \cdot \left[\sum_{j=i+1}^{\infty} \frac{k_3(i, j)}{K_3} \cdot X_j(t) \right] \left. \right\}. \tag{4.20}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\frac{d}{dt}(V(t) \cdot Y_i(t)) = & V(t) \cdot \left\{ M(t) \cdot \left[\sum_{j=i+1}^{\infty} \frac{k_2(i,j)}{K_2} \cdot (Y_j(t) + X_j(t)) \right] + \right. \\
& - 2 \cdot (i-1) \cdot Y_i(t) \cdot \left[\sum_{j=1}^{\infty} k_r(i,j) \cdot [2 \cdot P_j(t) + H_j(t)] \right] + M(t) \cdot \left[\frac{k_1}{K_1} \cdot X_i(t) - k_{12} \cdot Y_i(t) \right] + \\
& - 2 \cdot Y_i(t) \cdot \left[\sum_{j=1}^{\infty} k_r(i,j) \cdot (j-1) \cdot [2 \cdot P_j(t) + H_j(t)] \right] - 2 \cdot \frac{k_2(i,i)}{K_2} \cdot M(t) \cdot (i-1) \cdot Y_i(t) + \\
& + \left[\sum_{j=1}^{i-1} k_2(i-j,j) \cdot [H_{i-j}(t) \cdot Y_j(t) + 2 \cdot D_{i-j}(t) \cdot X_j(t)] \right] + k_{10} \cdot \left[\sum_{j=i+1}^{\infty} \left[\frac{H_j(t)}{2} + D_j(t) \right] \right] + \\
& \left. - Y_i(t) \cdot \left[\sum_{j=1}^{\infty} k_2(i,j) \cdot [2 \cdot P_j(t) + H_j(t)] + k_{11}(i,j) \cdot [2 \cdot P_j(t) + H_j(t)] \right] \right\} \tag{4.21}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\frac{d}{dt}(V(t) \cdot P_i'(t)) = & V(t) \cdot \left\{ k_4 \cdot P_i'(t) + 4 \cdot k_5 \cdot EG(t) \cdot P_i'(t) + 2 \cdot k_6 \cdot EG(t) \cdot \left[\sum_{j=i+1}^{\infty} [H_j(t) + 2 \cdot P_j(t)] \right] + \right. \\
& - k_9 \cdot M(t) \cdot P_i'(t) - 2 \cdot k_7 \cdot EG(t) \cdot P_i'(t) + 2 \cdot \frac{k_7}{K_7} \cdot W(t) \cdot P_i'(t) + W(t) \cdot \left[\sum_{j=i+1}^{\infty} \frac{k_8(i,j)}{K_8} \cdot (2 \cdot P_j(t) + H_j(t)) \right] + \\
& - P_i'(t) \cdot \left[\sum_{j=1}^{\infty} (k_8(i,j) + k_3(i,j)) \cdot [2 \cdot P_j(t) + H_j(t)] + k_2(i,j) \cdot H_j(t) \right] + 2 \cdot k_1 \cdot EG(t) \cdot H_i'(t) + \\
& - \frac{k_1}{K_1} \cdot M(t) \cdot P_i'(t) + M(t) \cdot \left[\sum_{j=i+1}^{\infty} \frac{k_2(i,j)}{K_2} \cdot P_j'(t) \right] + 4 \cdot EG(t) \cdot \left[\sum_{j=i+1}^{\infty} \frac{k_3(i,j)}{K_3} \cdot [P_j'(t) + H_j'(t)] \right] + \\
& - 2 \cdot (i-1) \cdot P_i'(t) \cdot \left[\frac{k_2(i,i)}{K_2} \cdot M(t) + 2 \cdot \frac{k_3(i,i)}{K_3} \cdot EG(t) \right] + k_{10} \cdot \left[\sum_{j=i+1}^{\infty} \left[\frac{H_j(t)}{2} + P_j(t) \right] \right] + \\
& + \left[\sum_{j=1}^{i-1} k_2(i-j,j) \cdot [P_{i-j}'(t) \cdot H_j(t) + 2 \cdot P_{i-j}(t) \cdot H_j'(t)] + 2 \cdot k_3(i-j,j) \cdot P_{i-j}'(t) \cdot P_j(t) \right] + \\
& - 2 \cdot P_i'(t) \cdot \left[\sum_{j=1}^{\infty} k_r(i,j) \cdot (j-1) \cdot [2 \cdot P_j(t) + H_j(t)] \right] - 2 \cdot (i-1) \cdot P_i'(t) \cdot \left[\sum_{j=1}^{\infty} k_r(i,j) \cdot [2 \cdot P_j(t) + H_j(t)] \right] + \\
& + 2 \cdot \left[\sum_{j=1}^{\infty} [P_j'(t) + H_j'(t)] \cdot \sum_{k=i+1}^{\infty} k_r(j,k) \cdot [2 \cdot P_k(t) + H_k(t)] \right] + \\
& \left. + 2 \cdot \left[\sum_{j=1}^{i-1} (2 \cdot P_j(t) + H_j(t)) \cdot \sum_{k=i-j+1}^{\infty} k_r(j,k) \cdot [P_k'(t) + H_k'(t)] \right] \right\} \tag{4.22}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\frac{d}{dt}(V(t) \cdot H'_i(t)) = & V(t) \cdot \left\{ 2 \cdot k_5 \cdot EG(t) \cdot H_i(t) + 2 \cdot k_6 \cdot EG(t) \cdot \left[\sum_{j=i+1}^{\infty} [H_j(t) + 2 \cdot D_j(t)] \right] + \right. \\
& + k_{10} \cdot \left[\sum_{j=i+1}^{\infty} \left[\frac{H_j(t)}{2} + D_j(t) \right] \right] + M(t) \cdot \left[\sum_{j=i+1}^{\infty} \frac{k_2(i,j)}{K_2} \cdot (P'_j(t) + H'_j(t)) \right] - 2 \cdot k_1 \cdot EG(t) \cdot H'_i(t) + \\
& - \frac{k_2(i,i)}{K_2} \cdot M(t) \cdot (i-1) \cdot H'_i(t) - H'_i(t) \cdot \left[\sum_{j=1}^{\infty} (k_2(i,j) + k_8(i,j)) \cdot [2 \cdot P_j(t) + H_j(t)] \right] + \\
& - 2 \cdot H'_i(t) \cdot \left[\sum_{j=1}^{\infty} k_r(i,j) \cdot (j-1) \cdot [2 \cdot P_j(t) + H_j(t)] \right] + W(t) \cdot \left[\sum_{j=i+1}^{\infty} \frac{k_8(i,j)}{K_8} \cdot (2 \cdot D_j(t) + H_j(t)) \right] + \\
& - 2 \cdot (i-1) \cdot H'_i(t) \cdot \left[\sum_{j=1}^{\infty} k_r(i,j) \cdot [2 \cdot P_j(t) + H_j(t)] \right] - 4 \cdot \frac{k_3(i,i)}{K_3} \cdot EG(t) \cdot (i-1) \cdot H'_i(t) + \\
& + \left[\sum_{j=1}^{i-1} k_2(i-j,j) \cdot H_{i-j}(t) \cdot H'_j(t) + k_3(i-j,j) \cdot P'_{i-j}(t) \cdot H_j(t) \right] - 2 \cdot k_7 \cdot EG(t) \cdot H'_i(t) + \\
& \left. + \frac{k_7}{K_7} \cdot W(t) \cdot H_i(t) - k_9 \cdot M(t) \cdot H'_i(t) + \frac{k_1}{K_1} \cdot M(t) \cdot P'_i(t) + \frac{k_4}{2} \cdot H_i(t) \right\}
\end{aligned} \tag{4.23}$$

$$\frac{d}{dt}(V(t) \cdot P'_i(t)) = V(t) \cdot \left\{ 2 \cdot EG(t) \cdot k_6 \cdot \left[\sum_{j=i+1}^{\infty} [2 \cdot P_j(t) + H_j(t)] \right] \right\} \tag{4.24}$$

$$\frac{d}{dt}(V(t) \cdot H'_i(t)) = V(t) \cdot \left\{ 2 \cdot EG(t) \cdot k_6 \cdot \left[\sum_{j=i+1}^{\infty} [2 \cdot D_j(t) + H_j(t)] \right] \right\} \tag{4.25}$$

$$\frac{d}{dt}(V(t) \cdot C_i(t)) = k_c \cdot P_i(t) - \frac{k_c}{K_c} \cdot V(t) \cdot EG(t) \cdot C_i(t) \tag{4.26}$$

Conforme discutido anteriormente, além do termo referente ao somatório das taxas de reação, o termo da taxa de remoção de condensado pela transferência de massa (Equação 4.9) e o termo da taxa de retorno para o reator a partir da coluna de separação (Equações 4.14 a 4.16) foram também incluídos nas equações de balanço de massa para as espécies voláteis (M, EG, A, DEG e W), resultando:

$$\begin{aligned}
\frac{d}{dt}(V(t) \cdot M(t)) = & V(t) \cdot \left\{ 2 \cdot k_1 \cdot EG(t) \cdot \left[\sum_{j=1}^{\infty} [H_j(t) + 2 \cdot D_j(t) + H'_j(t)] \right] + \right. \\
& - \frac{k_1}{K_1} \cdot M(t) \cdot \left[\sum_{j=1}^{\infty} [2 \cdot P_j(t) + H_j(t) + X_j(t) + P'_j(t)] \right] - k_9 \cdot M(t) \cdot \left[\sum_{j=1}^{\infty} [H'_j(t) + P'_j(t)] \right] + \\
& - 2 \cdot M(t) \cdot \left[\sum_{j=1}^{\infty} \frac{k_2(i,j)}{K_2} \cdot (j-1) \cdot \left(D_j(t) + P_j(t) + H_j(t) + X_j(t) + Y_j(t) + P'_j(t) + \frac{1}{2} \cdot H'_j(t) \right) \right] + \\
& + \left[\sum_{j=1}^{\infty} [2 \cdot D_j(t) + H_j(t)] \cdot \sum_{k=1}^{\infty} k_2(j,k) \cdot X_k(t) \right] + \left[\sum_{j=1}^{\infty} [2 \cdot P_j(t) + H_j(t)] \cdot \sum_{k=1}^{\infty} k_2(j,k) \cdot Y_k(t) \right] + \\
& + \left[\sum_{j=1}^{\infty} [2 \cdot D_j(t) + 2 \cdot P_j(t) + H_j(t) + P'_j(t) + H'_j(t)] \cdot \sum_{k=1}^{\infty} k_2(j,k) \cdot H_k(t) \right] - k_{12} \cdot M(t) \cdot \left[\sum_{j=1}^{\infty} [X_j(t) + Y_j(t)] \right] + \\
& + 4 \cdot \left[\sum_{j=1}^{\infty} P_j(t) \cdot \sum_{k=1}^{\infty} k_2(j,k) \cdot D_k(t) \right] + 2 \cdot \left[\sum_{j=1}^{\infty} H'_j(t) \cdot \sum_{k=1}^{\infty} k_2(j,k) \cdot P_k(t) \right] \left. \right\} + \\
& - (k_L \cdot A) \cdot P_M^{\circ} \cdot \gamma_{\phi, M} \cdot \phi_M \cdot \left[1 - \frac{1}{\sum_{c=\text{voláteis}} P_c^{\circ} \cdot \gamma_{\phi, c} \cdot \phi_c} \right] + x_M \cdot L
\end{aligned} \tag{4.27}$$

$$\begin{aligned}
\frac{d}{dt}(V(t) \cdot EG(t)) = & V(t) \cdot \left\{ 2 \cdot \left[\sum_{j=1}^{\infty} [P_j(t) + H_j(t)] \cdot \sum_{k=1}^{\infty} k_3(j,k) \cdot P_k(t) \right] + \left[\sum_{j=1}^{\infty} H_j(t) \cdot \sum_{k=1}^{\infty} \frac{k_3(j,k)}{2} \cdot H_k(t) \right] + \right. \\
& + \left[\sum_{j=1}^{\infty} [2 \cdot P_j(t) + H_j(t)] \cdot \sum_{k=1}^{\infty} k_3(j,k) \cdot P'_k(t) \right] + 4 \cdot \left[\sum_{j=1}^{\infty} P_j(t) \cdot \sum_{k=1}^{\infty} k_3(j,k) \cdot X_k(t) \right] + \\
& - 4 \cdot EG(t) \cdot \left[\sum_{j=1}^{\infty} \frac{k_3(i,j)}{K_3} \cdot (j-1) \cdot [D_j(t) + P_j(t) + H_j(t) + X_j(t) + P'_j(t) + H'_j(t)] \right] + \\
& + \frac{k_1}{K_1} \cdot M(t) \cdot \left[\sum_{j=1}^{\infty} [2 \cdot P_j(t) + H_j(t) + X_j(t) + P'_j(t)] \right] - 2 \cdot k_1 \cdot EG(t) \cdot \left[\sum_{j=1}^{\infty} [H_j(t) + 2 \cdot D_j(t) + H'_j(t)] \right] + \\
& - 2 \cdot k_5 \cdot EG(t) \cdot \left[\sum_{j=1}^{\infty} [H_j(t) + 2 \cdot P_j(t)] \right] - 2 \cdot k_7 \cdot EG(t) \cdot \left[\sum_{j=1}^{\infty} [H'_j(t) + P'_j(t)] \right] + \\
& - 4 \cdot k_6 \cdot EG(t) \cdot \left[\sum_{j=1}^{\infty} (j-1) \cdot [D_j(t) + P_j(t) + H_j(t)] \right] + \frac{k_7}{K_7} \cdot W(t) \cdot \left[\sum_{j=1}^{\infty} [2 \cdot P_j(t) + H_j(t)] \right] + \\
& + k_c \cdot \sum_{j=1}^{\infty} P_j(t) - \frac{k_c}{K_c} \cdot EG(t) \cdot \sum_{j=1}^{\infty} C_j(t) \left. \right\} - (k_L \cdot A) \cdot P_{EG}^{\circ} \cdot \gamma_{\phi, EG} \cdot \phi_{EG} \cdot \left[1 - \frac{1}{\sum_{c=\text{voláteis}} P_c^{\circ} \cdot \gamma_{\phi, c} \cdot \phi_c} \right] + x_{EG} \cdot L
\end{aligned} \tag{4.28}$$

$$\begin{aligned}
\frac{d}{dt}(V(t) \cdot A(t)) = & V(t) \cdot \left\{ \sum_{j=1}^{\infty} H_j(t) \cdot \sum_{k=1}^{\infty} k_{11}(j,k) \cdot [X_k(t) + Y_k(t)] + k_4 \cdot \left[\sum_{j=1}^{\infty} \left[P_j(t) + \frac{H_j(t)}{2} \right] \right] + \right. \\
& + 2 \cdot \left[\sum_{j=1}^{\infty} P_j(t) \cdot \sum_{k=1}^{\infty} k_{11}(j,k) \cdot [X_k(t) + Y_k(t)] + k_{12} \cdot M(t) \cdot \left[\sum_{j=1}^{\infty} [X_j(t) + Y_j(t)] \right] \right\} + \\
& - (k_L \cdot A) \cdot P_A^{\circ} \cdot \gamma_{\phi,A} \cdot \phi_A \cdot \left[1 - \frac{1}{\sum_{c=\text{voláteis}} P_c^{\circ} \cdot \gamma_{\phi,c} \cdot \phi_c} \right] + x_A \cdot L
\end{aligned} \tag{4.29}$$

$$\begin{aligned}
\frac{d}{dt}(V(t) \cdot \text{DEG}(t)) = & V(t) \cdot \left\{ \text{EG}(t) \cdot k_5 \cdot \left[\sum_{j=1}^{\infty} [4 \cdot P_j(t) + 2 \cdot H_j(t)] \right] \right\} + \\
& - (k_L \cdot A) \cdot P_{\text{DEG}}^{\circ} \cdot \gamma_{\phi,\text{DEG}} \cdot \phi_{\text{DEG}} \cdot \left[1 - \frac{1}{\sum_{c=\text{voláteis}} P_c^{\circ} \cdot \gamma_{\phi,c} \cdot \phi_c} \right] + x_{\text{DEG}} \cdot L
\end{aligned} \tag{4.30}$$

$$\begin{aligned}
\frac{d}{dt}(V(t) \cdot W(t)) = & V(t) \cdot \left\{ 2 \cdot k_7 \cdot \text{EG}(t) \cdot \left[\sum_{j=1}^{\infty} [P'_j(t) + H'_j(t)] \right] - \frac{k_7}{K_7} \cdot W(t) \cdot \left[\sum_{j=1}^{\infty} [2 \cdot P_j(t) + H_j(t)] \right] + \right. \\
& + \left[\sum_{j=1}^{\infty} H_j(t) \cdot \sum_{k=1}^{\infty} k_8(j,k) \cdot [P'_k(t) + H'_k(t)] + 2 \cdot \left[\sum_{j=1}^{\infty} P_j(t) \cdot \sum_{k=1}^{\infty} k_8(j,k) \cdot [P'_k(t) + H'_k(t)] \right] + \right. \\
& \left. \left. - 2 \cdot W(t) \cdot \left[\sum_{j=1}^{\infty} \frac{k_8(i,j)}{K_8} \cdot (j-1) \cdot [P_j(t) + H_j(t) + D_j(t)] \right] + k_9 \cdot M(t) \cdot \left[\sum_{j=1}^{\infty} [P'_j(t) + H'_j(t)] \right] \right\} + \\
& - (k_L \cdot A) \cdot P_{\text{DEG}}^{\circ} \cdot \gamma_{\phi,\text{DEG}} \cdot \phi_{\text{DEG}} \cdot \left[1 - \frac{1}{\sum_{c=\text{voláteis}} P_c^{\circ} \cdot \gamma_{\phi,c} \cdot \phi_c} \right] + x_W \cdot L
\end{aligned} \tag{4.31}$$

Analisando o sistema de equações formado pelos balanços de massa das espécies em reação (Equações 4.17 a 4.31), é possível observar que este sistema apresenta um problema de fechamento, com infinitas espécies e infinitas equações. A equação de balanço para uma dada espécie polimérica de tamanho i , por exemplo, é dependente das espécies poliméricas com tamanhos superiores ($i+1$, $i+2$, $i+3$, ..., ∞), o que resulta num sistema em que não é possível obter uma solução analítica para este problema não linear. Conforme visto no Capítulo 2, os poucos trabalhos publicados na literatura sobre a modelagem matemática da produção de

PET, com base na abordagem da evolução de todas as espécies químicas presentes no meio reacional, têm resolvido o problema de fechamento, aplicando o método dos momentos às equações de balanço das espécies polimérica até o momento de segunda ordem e utilizando uma equação algébrica de fechamento para o terceiro momento, proposta por Tai *et al.* (1980). Com o resultado dos três momentos, os pesos moleculares médios (M_n e M_w) e o índice de polidispersão são calculados. Apesar da obtenção das propriedades moleculares médias, este método de resolução pode ser considerado limitado, pois não permite resgatar informações sobre toda a curva de distribuição de pesos moleculares.

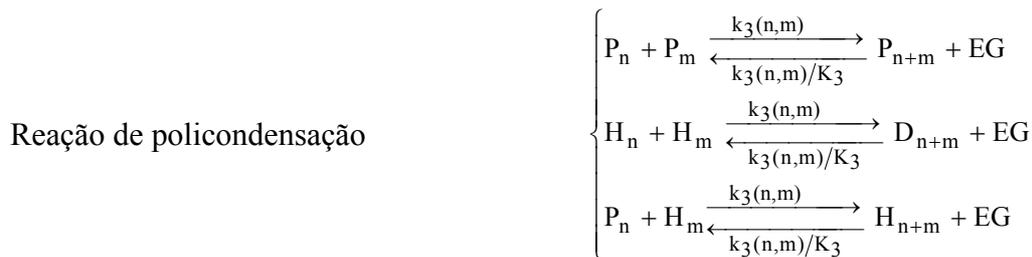
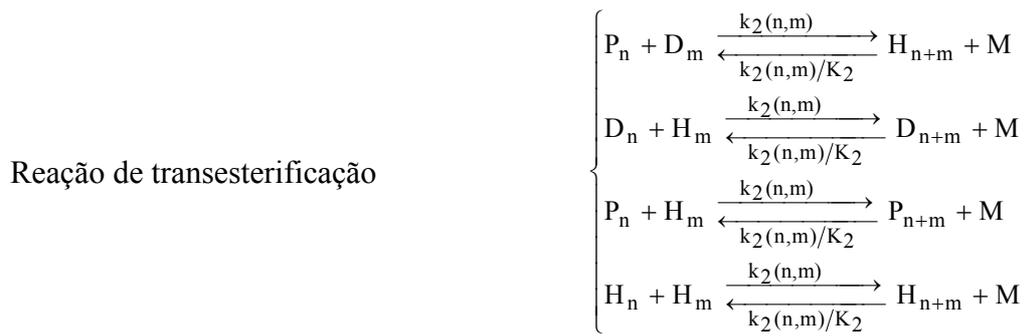
Quanto ao presente trabalho, o objetivo é resolver o sistema de equações para calcular a curva de distribuição de pesos moleculares. No entanto, a solução deste sistema de equações só é possível a partir de uma abordagem numérica capaz de reduzir a dimensão do problema.

Dois abordagens numéricas foram estudadas com o propósito de avaliar a sua adequação na resolução de sistemas de equações de dimensão infinita, similares ao sistema de equações do modelo proposto neste trabalho. A primeira abordagem numérica está baseada na técnica de colocação ortogonal com adaptação completa da função de referência, enquanto a segunda abordagem, está baseada na técnica de elementos finitos com uma aproximação do tipo Flory dentro de cada elemento. A avaliação das duas abordagens numéricas foi realizada usando-se um modelo cinético reduzido, constituído das etapas cinéticas principais do modelo completo desenvolvido. Nas próximas seções, o modelo cinético reduzido é apresentado e as abordagens numéricas para a resolução do modelo são propostas.

4.2) Modelo cinético reduzido

O modelo cinético reduzido é uma simplificação do mecanismo cinético do modelo completo desenvolvido anteriormente e está baseado na consideração das principais etapas de reação ao longo dos estágios de oligomerização e policondensação em estado fundido do PET, segundo o seguinte mecanismo cinético:





onde n e m indicam os tamanhos das cadeias poliméricas; k_1 , $k_2(n,m)$, $k_3(n,m)$ representam as constantes cinéticas; e K_1 , K_2 , K_3 denotam as constantes de equilíbrio químico das reações.

É possível observar que, embora este mecanismo cinético seja parte do mecanismo completo proposto no capítulo anterior, as etapas de reação admitidas no mecanismo reduzido incluem os principais efeitos de crescimento e de quebra das cadeias através das reações diretas e reversas. Assim do ponto de vista matemático, todos os tipos de somatórios presentes nas equações de balanço do modelo completo também podem ser avaliados numericamente neste modelo. Os efeitos relacionados à transferência de massa e à variação do volume no meio reacional também foram levados em conta no desenvolvimento do modelo reduzido. Conforme discutido anteriormente, o sistema de polimerização consiste num reator semibatelada acoplado a uma coluna de separação que está conectada a um condensador, por onde as espécies voláteis são condensadas e removidas continuamente durante a reação (Figura 4.2). Durante o estágio de oligomerização, o EG (que deixa o meio reacional como uma das espécies voláteis) é separado na coluna e devolvido ao reator, para que possa continuar participando das reações. Por outro lado, no estágio de policondensação em estado fundido é de interesse que o EG formado durante a reação seja continuamente removido a fim de deslocar o equilíbrio químico no sentido da formação de cadeias poliméricas maiores. Para isto o sistema é operado sob vácuo.

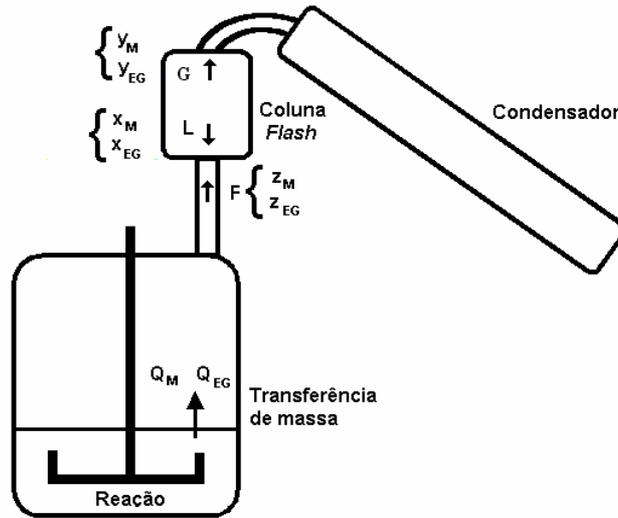


Figura 4.2 – Representação das taxas e fluxos do sistema admitido no modelo simplificado.

Fazendo um balanço de massa na coluna com a consideração de estado pseudo estacionário e admitindo uma separação do tipo *flash*, é possível escrever o sistema formado pelas Equações 4.32 a 4.34.

$$\begin{cases} z_M + z_{EG} = 1 & (4.32a) \\ y_M + y_{EG} = 1 & (4.32b) \\ x_M + x_{EG} = 1 & (4.32c) \end{cases}$$

$$\begin{cases} F = L + G & (4.33a) \\ F \cdot z_M = L \cdot x_M + G \cdot y_M & (4.33b) \\ F \cdot z_{EG} = L \cdot x_{EG} + G \cdot y_{EG} & (4.33c) \end{cases}$$

$$\begin{cases} y_M = \frac{P_M^o}{P} \cdot x_M & (4.34a) \\ y_{EG} = \frac{P_{EG}^o}{P} \cdot x_{EG} & (4.34b) \end{cases}$$

As condições de alimentação da coluna (F , z_M e z_{EG}) são obtidas a partir dos termos de transferência de massa (Equação 4.9), na forma:

$$Q_M = k_{L,M} \cdot A \cdot \left[P_M^o \cdot \gamma_{\phi,M} \cdot \phi_M \cdot \left(1 - \frac{P}{P_M^o \cdot \gamma_{\phi,M} \cdot \phi_M + P_{EG}^o \cdot \gamma_{\phi,EG} \cdot \phi_{EG}} \right) \right]. \quad (4.35)$$

$$Q_{EG} = k_{L,EG} \cdot A \cdot \left[P_{EG}^{\circ} \cdot \gamma_{\phi,EG} \cdot \phi_{EG} \cdot \left(1 - \frac{P}{P_M^{\circ} \cdot \gamma_{\phi,M} \cdot \phi_M + P_{EG}^{\circ} \cdot \gamma_{\phi,EG} \cdot \phi_{EG}} \right) \right]. \quad (4.36)$$

$$\begin{cases} F = Q_M + Q_{EG} \\ z_M = \frac{Q_M}{Q_M + Q_{EG}} \\ z_{EG} = \frac{Q_{EG}}{Q_M + Q_{EG}} \end{cases}. \quad (4.37)$$

Resolvendo o sistema formado pelas Equações 4.32 a 4.34, é possível obter as composições de topo (y_M e y_{EG}) e de fundo (x_M e x_{EG}) e os fluxos molares (L e G) da coluna.

Conforme discutido previamente, o volume do meio reacional muda ao longo da reação, sendo esta variação volumétrica calculada como:

$$V(t) = \frac{1}{\rho_{\text{Polímero}}} \sum_{i=1}^{\infty} \left[(V(t) \cdot P_i(t)) \cdot PM_{P_i} + (V(t) \cdot H_i(t)) \cdot PM_{H_i} + (V(t) \cdot D_i(t)) \cdot PM_{D_i} \right] + \frac{(V(t) \cdot M(t)) \cdot PM_M}{\rho_M} + \frac{(V(t) \cdot EG(t)) \cdot PM_{EG}}{\rho_{EG}} \quad (4.38)$$

onde $\rho_{\text{Polímero}}$ é a densidade das espécies poliméricas, admitida constante, e ρ_M e ρ_{EG} são as densidades do metanol e do etileno glicol, respectivamente; PM é o peso molecular referente à cada espécie em reação; e $P_i(t)$, $H_i(t)$, $D_i(t)$, $M(t)$ e $EG(t)$ são as concentrações molares das espécies presentes no meio reacional.

É possível observar que a Equação 4.38 está escrita de forma implícita em relação ao volume $V(t)$. Os termos do lado direito da Equação 4.38, que correspondem à multiplicação do volume pela concentração molar de cada espécie ($V(t) \cdot P_i(t)$), ($V(t) \cdot H_i(t)$), ($V(t) \cdot D_i(t)$), ($V(t) \cdot M(t)$) e ($V(t) \cdot EG(t)$), representam o número de moles das espécies presentes no meio reacional, admitidos como variáveis de estado no desenvolvimento das equações de balanço molar, como mostram as Equações 4.39 a 4.43. É importante ressaltar ainda que as equações de balanço para cada espécie foram escritas considerando-se a transferência de massa das espécies voláteis (Equações 4.35 e 4.36), a variação do volume reacional (Equação 4.38), o

cálculo *flash* da coluna (Equações 4.32 a 4.34) e as etapas reacionais do mecanismo cinético reduzido.

$$\begin{aligned}
\frac{d}{dt}(\mathbf{V}(t) \cdot \mathbf{P}_i(t)) = & \frac{1}{\mathbf{V}(t)} \cdot \left\{ 2 \cdot k_1 \cdot (\mathbf{V}(t) \cdot \mathbf{EG}(t)) \cdot (\mathbf{V}(t) \cdot \mathbf{H}_i(t)) - 2 \cdot \frac{k_1}{K_1} \cdot (\mathbf{V}(t) \cdot \mathbf{M}(t)) \cdot (\mathbf{V}(t) \cdot \mathbf{P}_i(t)) + \right. \\
& - 2 \cdot (\mathbf{V}(t) \cdot \mathbf{P}_i(t)) \cdot \left[\sum_{j=1}^{\infty} k_2(i, j) \cdot [2 \cdot (\mathbf{V}(t) \cdot \mathbf{D}_j(t)) + (\mathbf{V}(t) \cdot \mathbf{H}_j(t))] \right] + \\
& - 2 \cdot (\mathbf{V}(t) \cdot \mathbf{P}_i(t)) \cdot \left[\sum_{j=1}^{\infty} k_3(i, j) \cdot [2 \cdot (\mathbf{V}(t) \cdot \mathbf{P}_j(t)) + (\mathbf{V}(t) \cdot \mathbf{H}_j(t))] \right] + \\
& - 2 \cdot (i-1) \cdot (\mathbf{V}(t) \cdot \mathbf{P}_i(t)) \cdot \left[\frac{k_2(i, i)}{K_2} \cdot (\mathbf{V}(t) \cdot \mathbf{M}(t)) + 2 \cdot \left(\frac{k_3(i, i)}{K_3} \right) \cdot (\mathbf{V}(t) \cdot \mathbf{EG}(t)) \right] + \\
& + \left[\sum_{j=i+1}^{\infty} \left(\frac{k_2(i, j)}{K_2} \cdot (\mathbf{V}(t) \cdot \mathbf{M}(t)) + 4 \cdot \frac{k_3(i, j)}{K_3} \cdot (\mathbf{V}(t) \cdot \mathbf{EG}(t)) \right) \cdot [2 \cdot (\mathbf{V}(t) \cdot \mathbf{P}_j(t)) + (\mathbf{V}(t) \cdot \mathbf{H}_j(t))] \right] + \\
& \left. + \left[\sum_{j=1}^{i-1} 2 \cdot k_2(i-j, j) \cdot (\mathbf{V}(t) \cdot \mathbf{P}_{i-j}(t)) \cdot (\mathbf{V}(t) \cdot \mathbf{H}_j(t)) + 2 \cdot k_3(i-j, j) \cdot (\mathbf{V}(t) \cdot \mathbf{P}_{i-j}(t)) \cdot (\mathbf{V}(t) \cdot \mathbf{P}_j(t)) \right] \right\}.
\end{aligned} \tag{4.39}$$

$$\begin{aligned}
\frac{d}{dt}(\mathbf{V}(t) \cdot \mathbf{H}_i(t)) = & \frac{1}{\mathbf{V}(t)} \cdot \left\{ 2 \cdot k_1 \cdot (\mathbf{V}(t) \cdot \mathbf{EG}(t)) \cdot [2 \cdot (\mathbf{V}(t) \cdot \mathbf{D}_i(t)) - (\mathbf{V}(t) \cdot \mathbf{H}_i(t))] + \right. \\
& - (\mathbf{V}(t) \cdot \mathbf{H}_i(t)) \cdot \left[\sum_{j=1}^{\infty} k_3(i, j) \cdot [2 \cdot (\mathbf{V}(t) \cdot \mathbf{P}_j(t)) + (\mathbf{V}(t) \cdot \mathbf{H}_j(t))] \right] + \\
& + 2 \cdot (\mathbf{V}(t) \cdot \mathbf{M}(t)) \cdot \left[\sum_{j=i+1}^{\infty} \frac{k_2(i, j)}{K_2} \cdot ((\mathbf{V}(t) \cdot \mathbf{D}_j(t)) + (\mathbf{V}(t) \cdot \mathbf{P}_j(t)) + (\mathbf{V}(t) \cdot \mathbf{H}_j(t))) \right] + \\
& + 4 \cdot (\mathbf{V}(t) \cdot \mathbf{EG}(t)) \cdot \left[\sum_{j=i+1}^{\infty} \frac{k_3(i, j)}{K_3} \cdot (2 \cdot (\mathbf{V}(t) \cdot \mathbf{D}_j(t)) + (\mathbf{V}(t) \cdot \mathbf{H}_j(t))) \right] + \\
& - 2 \cdot (\mathbf{V}(t) \cdot \mathbf{H}_i(t)) \cdot \left[\sum_{j=1}^{\infty} k_2(i, j) \cdot ((\mathbf{V}(t) \cdot \mathbf{D}_j(t)) + (\mathbf{V}(t) \cdot \mathbf{P}_j(t)) + (\mathbf{V}(t) \cdot \mathbf{H}_j(t))) \right] + \\
& + \left[\sum_{j=1}^{i-1} k_2(i-j, j) \cdot [4 \cdot (\mathbf{V}(t) \cdot \mathbf{P}_{i-j}(t)) \cdot (\mathbf{V}(t) \cdot \mathbf{D}_j(t)) + (\mathbf{V}(t) \cdot \mathbf{H}_{i-j}(t)) \cdot (\mathbf{V}(t) \cdot \mathbf{H}_j(t))] \right] + \\
& + \left[2 \cdot \sum_{j=1}^{i-1} k_3(i-j, j) \cdot (\mathbf{V}(t) \cdot \mathbf{H}_{i-j}(t)) \cdot (\mathbf{V}(t) \cdot \mathbf{P}_j(t)) \right] + \\
& + \frac{k_1}{K_1} \cdot (\mathbf{V}(t) \cdot \mathbf{M}(t)) \cdot [2 \cdot (\mathbf{V}(t) \cdot \mathbf{P}_i(t)) - (\mathbf{V}(t) \cdot \mathbf{H}_i(t))] + \\
& \left. - 2 \cdot (i-1) \cdot (\mathbf{V}(t) \cdot \mathbf{H}_i(t)) \cdot \left[\frac{k_2(i, i)}{K_2} \cdot (\mathbf{V}(t) \cdot \mathbf{M}(t)) + 2 \cdot \frac{k_3(i, i)}{K_3} \cdot (\mathbf{V}(t) \cdot \mathbf{EG}(t)) \right] \right\}
\end{aligned} \tag{4.40}$$

$$\begin{aligned}
\frac{d}{dt}(\mathbf{V}(t) \cdot \mathbf{D}_i(t)) = & \frac{1}{\mathbf{V}(t)} \cdot \left\{ -4 \cdot k_1 \cdot (\mathbf{V}(t) \cdot \mathbf{EG}(t)) \cdot (\mathbf{V}(t) \cdot \mathbf{D}_i(t)) + \frac{k_1}{K_1} \cdot (\mathbf{V}(t) \cdot \mathbf{M}(t)) \cdot (\mathbf{V}(t) \cdot \mathbf{H}_i(t)) + \right. \\
& -2 \cdot (\mathbf{V}(t) \cdot \mathbf{D}_i(t)) \cdot \left[\sum_{j=1}^{\infty} k_2(i, j) \cdot (2 \cdot (\mathbf{V}(t) \cdot \mathbf{P}_j(t)) + (\mathbf{V}(t) \cdot \mathbf{H}_j(t))) \right] + \\
& + (\mathbf{V}(t) \cdot \mathbf{M}(t)) \cdot \left[\sum_{j=i+1}^{\infty} \frac{k_2(i, j)}{K_2} \cdot (2 \cdot (\mathbf{V}(t) \cdot \mathbf{D}_j(t)) + (\mathbf{V}(t) \cdot \mathbf{H}_j(t))) \right] + \\
& -2 \cdot (i-1) \cdot (\mathbf{V}(t) \cdot \mathbf{D}_i(t)) \cdot \left[\frac{k_2(i, i)}{K_2} \cdot (\mathbf{V}(t) \cdot \mathbf{M}(t)) + 2 \cdot \frac{k_3(i, i)}{K_3} \cdot (\mathbf{V}(t) \cdot \mathbf{EG}(t)) \right] + \\
& \left. + \left[\sum_{j=1}^{i-1} \left[2 \cdot k_2(i-j, j) \cdot (\mathbf{V}(t) \cdot \mathbf{D}_{i-j}(t)) \cdot (\mathbf{V}(t) \cdot \mathbf{H}_j(t)) + \frac{k_3(i-j, j)}{2} \cdot (\mathbf{V}(t) \cdot \mathbf{H}_{i-j}(t)) \cdot (\mathbf{V}(t) \cdot \mathbf{H}_j(t)) \right] \right] \right\}
\end{aligned} \tag{4.41}$$

$$\begin{aligned}
\frac{d}{dt}(\mathbf{V}(t) \cdot \mathbf{EG}(t)) = & \frac{1}{\mathbf{V}(t)} \cdot \left\{ -4 \cdot (\mathbf{V}(t) \cdot \mathbf{EG}(t)) \cdot \left[\sum_{j=1}^{\infty} \frac{k_3(i, j)}{K_3} \cdot (j-1) \cdot [(\mathbf{V}(t) \cdot \mathbf{D}_j(t)) + (\mathbf{V}(t) \cdot \mathbf{P}_j(t)) + (\mathbf{V}(t) \cdot \mathbf{H}_j(t))] \right] + \right. \\
& 2 \cdot \left[\sum_{j=1}^{\infty} [(\mathbf{V}(t) \cdot \mathbf{P}_j(t)) + (\mathbf{V}(t) \cdot \mathbf{H}_j(t))] \cdot \sum_{k=1}^{\infty} k_3(j, k) \cdot (\mathbf{V}(t) \cdot \mathbf{P}_k(t)) \right] + \\
& + \left[\sum_{j=1}^{\infty} (\mathbf{V}(t) \cdot \mathbf{H}_j(t)) \cdot \sum_{k=1}^{\infty} \frac{k_3(j, k)}{2} \cdot (\mathbf{V}(t) \cdot \mathbf{H}_k(t)) \right] + \\
& + \frac{k_1}{K_1} \cdot (\mathbf{V}(t) \cdot \mathbf{M}(t)) \cdot \left[\sum_{j=1}^{\infty} [2 \cdot (\mathbf{V}(t) \cdot \mathbf{P}_j(t)) + (\mathbf{V}(t) \cdot \mathbf{H}_j(t))] \right] + \\
& -2 \cdot k_1 \cdot (\mathbf{V}(t) \cdot \mathbf{EG}(t)) \cdot \left[\sum_{j=1}^{\infty} [(\mathbf{V}(t) \cdot \mathbf{H}_j(t)) + 2 \cdot (\mathbf{V}(t) \cdot \mathbf{D}_j(t))] \right] \left. \right\} + \\
& - (k_L \cdot \mathbf{A}) \cdot \mathbf{P}_{\mathbf{EG}}^{\circ} \cdot \gamma_{\phi, \mathbf{EG}} \cdot \phi_{\mathbf{EG}} \cdot \left[1 - \frac{1}{\mathbf{P}_{\mathbf{EG}}^{\circ} \cdot \gamma_{\phi, \mathbf{EG}} \cdot \phi_{\mathbf{EG}} + \mathbf{P}_{\mathbf{M}}^{\circ} \cdot \gamma_{\phi, \mathbf{M}} \cdot \phi_{\mathbf{M}}} \right] + \mathbf{x}_{\mathbf{EG}} \cdot \mathbf{L}
\end{aligned} \tag{4.42}$$

$$\begin{aligned}
\frac{d}{dt}(\mathbf{V}(t) \cdot \mathbf{M}(t)) = & \frac{1}{\mathbf{V}(t)} \cdot \left\{ 2 \cdot k_1 \cdot (\mathbf{V}(t) \cdot \mathbf{EG}(t)) \cdot \left[\sum_{j=1}^{\infty} [(\mathbf{V}(t) \cdot \mathbf{H}_j(t)) + 2 \cdot (\mathbf{V}(t) \cdot \mathbf{D}_j(t))] \right] + \right. \\
& - \frac{k_1}{K_1} \cdot (\mathbf{V}(t) \cdot \mathbf{M}(t)) \cdot \left[\sum_{j=1}^{\infty} [(\mathbf{V}(t) \cdot \mathbf{H}_j(t)) + 2 \cdot (\mathbf{V}(t) \cdot \mathbf{P}_j(t))] \right] + \\
& + 4 \cdot \left[\sum_{j=1}^{\infty} (\mathbf{V}(t) \cdot \mathbf{P}_j(t)) \cdot \sum_{k=1}^{\infty} k_2(j, k) \cdot (\mathbf{V}(t) \cdot \mathbf{D}_k(t)) \right] + \\
& -2 \cdot (\mathbf{V}(t) \cdot \mathbf{M}(t)) \cdot \left[\sum_{j=1}^{\infty} \frac{k_2(i, j)}{K_2} \cdot (j-1) \cdot [(\mathbf{V}(t) \cdot \mathbf{D}_j(t)) + (\mathbf{V}(t) \cdot \mathbf{H}_j(t)) + (\mathbf{V}(t) \cdot \mathbf{P}_j(t))] \right] + \\
& + \left[\sum_{j=1}^{\infty} [2 \cdot (\mathbf{V}(t) \cdot \mathbf{P}_j(t)) + 2 \cdot (\mathbf{V}(t) \cdot \mathbf{D}_j(t)) + (\mathbf{V}(t) \cdot \mathbf{H}_j(t))] \cdot \sum_{k=1}^{\infty} k_2(j, k) \cdot (\mathbf{V}(t) \cdot \mathbf{H}_k(t)) \right] \left. \right\} + \\
& - (k_L \cdot \mathbf{A}) \cdot \mathbf{P}_{\mathbf{M}}^{\circ} \cdot \gamma_{\phi, \mathbf{M}} \cdot \phi_{\mathbf{M}} \cdot \left[1 - \frac{1}{\mathbf{P}_{\mathbf{EG}}^{\circ} \cdot \gamma_{\phi, \mathbf{EG}} \cdot \phi_{\mathbf{EG}} + \mathbf{P}_{\mathbf{M}}^{\circ} \cdot \gamma_{\phi, \mathbf{M}} \cdot \phi_{\mathbf{M}}} \right] + \mathbf{x}_{\mathbf{M}} \cdot \mathbf{L}
\end{aligned} \tag{4.43}$$

Algumas simulações foram realizadas, resolvendo-se o sistema algébrico-diferencial formado pelas Equações 4.32 a 4.43 do modelo reduzido apresentado. As equações de balanço molar para as espécies poliméricas foram resolvidas considerando os tamanhos das cadeias dentro do domínio discreto $i = 1, 2, 3, \dots, 350$. Apesar do esforço computacional para resolver o sistema completo, incluindo todas as equações de balanço para as espécies poliméricas (com tamanho de cadeia desde 1 até 350), os resultados obtidos desta forma foram de fundamental importância e usados como referência (*benchmark*) para a avaliação das abordagens numéricas propostas. Como já discutido, embora o modelo simplificado não considere todas as etapas possíveis de reação envolvidas na polimerização para formação do PET, é importante enfatizar que, do ponto de vista numérico, as etapas de reação admitidas aqui são capazes de representar as principais questões numéricas encontradas no modelo cinético completo. Desta forma, obtendo-se um desempenho satisfatório na resolução do modelo simplificado a partir da abordagem numérica, é possível que a mesma abordagem numérica seja aplicada de forma adequada ao modelo cinético completo.

Os valores das constantes cinéticas, dos parâmetros de transferência de massa e dos parâmetros termodinâmicos utilizados nas simulações dos estágios de oligomerização e de policondensação em estado fundido estão listados na Tabela 4.2. As seguintes condições operacionais foram consideradas como estudo de caso:

- Número de moles iniciais para os reagentes:

$$V(0) \cdot D_1(0) = 2.0 \text{ moles.}$$

$$V(0) \cdot EG(0) = 4.0 \text{ moles.}$$

- Perfil de temperatura do reator:

$$dT/dt = 2.50 \text{ K/min para } 413\text{K} \leq T < 438\text{K.}$$

$$dT/dt = 0.55 \text{ K/min para } 438\text{K} \leq T < 492\text{K.}$$

- Pressão do reator - $P = 1.01 \cdot 10^5 \text{ Pa}$.
- Temperatura da coluna de separação: $T_{\text{col}} = 373\text{K}$.
- Tempo final da reação de oligomerização: $t = 120 \text{ min}$.

Parâmetros	Unidades
Constantes cinéticas das reações diretas	
$k_1 = 4.5 \cdot 10^5 \cdot \exp\left(\frac{-15000 \text{ cal}}{R \cdot T}\right)$	(L/mol·min)
$k_2 = 2.2 \cdot 10^5 \cdot \exp\left(\frac{-15000 \text{ cal}}{R \cdot T}\right)$	
$k_3 = 7.7 \cdot 10^6 \cdot \exp\left(\frac{-18500 \text{ cal}}{R \cdot T}\right)$	
Constantes de equilíbrio químico	
$K_1 = 0.30$	-
$K_2 = 0.15$	
$K_3 = 0.50$	
Volumes molares	
$v_M = 0.0435 \cdot [1 + 0.0014 \cdot (T - 413)]$	(L/mol)
$v_{EG} = 0.0606 \cdot [1 + 0.0014 \cdot (T - 413)]$	
Densidades	
$\rho_M = \frac{PM_M}{v_M}$	(g/L)
$\rho_{EG} = \frac{PM_{EG}}{v_{EG}}$	
$\rho_{\text{Polímero}} = 1410$	
Pressões de vapor	
$P_M^o = 10^{\left[10.541 - \frac{1867.9}{T}\right]}$	(Pa)
$P_{EG}^o = 10^{\left[11.521 - \frac{3066.5}{T}\right]}$	
Parâmetro de Flory-Huggins Solv./Pol.	
$\chi = 0.5$	-
Coefficiente global de transferência de massa	
$(k_{L,M} \cdot A) = \frac{6.0 \cdot 10^{-6}}{PM_M}$	(m·s)
$(k_{L,EG} \cdot A) = \frac{6.0 \cdot 10^{-6}}{PM_{EG}}$	

Tabela 4.2 – Parâmetros gerais utilizados nas simulações do modelo cinético simplificado. Alguns parâmetros retirados do trabalho publicado por Ketan e Ng (1999).

O perfil de temperatura admitido na simulação da oligomerização foi a trajetória ótima proposta por Shin *et al.* (1999). No caso da temperatura da coluna de separação, o valor considerado está relacionado à condição apropriada (acima da temperatura de ebulição do metanol e abaixo da temperatura de ebulição do EG) para separar o EG que sai juntamente com metanol, na forma de voláteis, e que deve ser devolvido ao meio reacional.

Para o estágio de policondensação em estado fundido, as simulações foram realizadas admitindo-se como condições iniciais as respostas obtidas na resolução do modelo para o estágio de oligomerização, como se houvesse uma continuidade entre os dois estágios. A idéia principal é reproduzir os dois estágios em uma única semibatelada, de modo análogo aos experimentos realizados durante o desenvolvimento deste trabalho. Os parâmetros descritos na Tabela 4.2 foram também usados para a simulação do estágio de policondensação.

No que diz respeito ao coeficiente global de transferência de massa, os mesmos valores utilizados para a simulação do estágio de oligomerização foram também usados para a simulação do estágio de policondensação, embora se saiba que, à medida que o peso molecular do polímero aumenta, os efeitos viscosos tornam-se mais pronunciados e reduzem as taxas de transferência de massa. Desta forma, para se ter uma representação adequada do coeficiente global de transferência de massa, seria importante levar em conta diversos fatores, tais como a viscosidade do meio reacional ou o peso molecular (podendo ser na forma do grau de polimerização), a velocidade de agitação, configuração do sistema reacional, etc. No entanto, nas simulações aqui apresentadas, estas considerações não foram incluídas para os coeficientes de transferência de massa.

Já foi mencionado que durante a policondensação em estado fundido é fundamental a remoção contínua de EG, para deslocar o equilíbrio químico no sentido da formação de cadeias poliméricas maiores. Logo, no estágio de policondensação a coluna de separação deixa de ser funcional, já que existe a necessidade de remover EG do meio reacional, ao invés de devolver EG ao meio reacional, como na oligomerização. Desta forma, a coluna de separação é operada sob as mesmas condições de temperatura e pressão da seção vazia do reator, como se fosse apenas uma conexão entre o reator e o condensador. Para favorecer a remoção do EG, deslocando o equilíbrio químico no sentido da formação de polímeros, a reação é realizada aplicando-se vácuo de modo gradativo, até atingir um nível mais intenso de

vácuo ao final da policondensação, quando os efeitos viscosos passam a influenciar mais fortemente e limitam a transferência de massa do EG. De forma simultânea, a temperatura da reação é elevada para valores de 260°C – 300°C. A Figura 4.3 mostra os perfis de temperatura e pressão impostos ao longo da oligomerização e da policondensação como condições operacionais para a simulação de uma semibatelada completa.

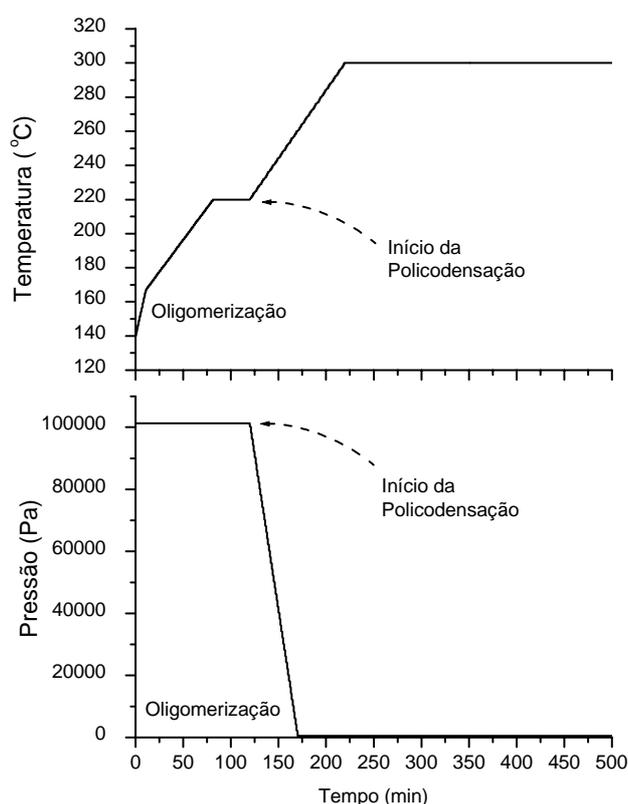


Figura 4.3 – Perfis de temperatura e pressão usados como condições operacionais na simulação dos estágios de oligomerização e policondensação em estado fundido.

É importante salientar que o perfil térmico é uma importante variável de processo, por influenciar de forma significativa a cinética da policondensação. Desta forma, durante a estimação dos diversos parâmetros do modelo, o perfil térmico experimental será admitido como uma das variáveis de entrada do modelo, já que é possível ocorrer variação do perfil térmico entre as reações, mesmo quando se dispõe de um controle de temperatura eficiente no sistema experimental. De forma similar ao perfil térmico, o perfil de pressão é uma importante variável para este processo, principalmente no estágio de policondensação, por estar relacionada à transferência de massa do sistema estudado. Assim, durante a estimação

dos parâmetros do modelo, o perfil de pressão experimental também será dado como uma variável de entrada do modelo.

Na Figura 4.4 são apresentados os resultados de simulação dos compostos voláteis (metanol e EG), removidos como condensado durante a reação, e da variação do volume do meio reacional para as condições operacionais simuladas. Com relação ao metanol removido, além dos resultados de simulação, foi levado em consideração um conjunto de dados experimentais reportado por Shin *et al.* (1999), obtido a partir da trajetória ótima de temperatura usada aqui como condição operacional durante a simulação da oligomerização. Como pode ser observado na Figura 4.3, a curva do metanol removido apresentou uma resposta satisfatória em comparação ao conjunto de dados experimentais considerado. Quanto ao EG removido, é importante observar que, embora tal remoção seja desprezada na maioria dos trabalhos publicados sobre o estágio de oligomerização, a quantidade de EG retirada durante a oligomerização, segundo as simulações realizadas, é da ordem de 3% do condensado total removido durante este estágio, conforme visto também nos dados experimentais apresentados no capítulo anterior. Além disso, é possível observar na Figura 4.4 que a variação volumétrica do meio reacional durante a oligomerização é muito significativa. Portanto, a consideração desse efeito no desenvolvimento do modelo matemático parece fundamental.

Cabe salientar aqui que, a título de simulação, todas as constantes cinéticas foram consideradas iguais para os estágios de oligomerização e policondensação, o que pode resultar em respostas não condizentes do grau de polimerização com o tempo de batelada. O propósito desta simulação é basicamente observar o comportamento da evolução da CDPM ao longo da reação, sem questionar se o tempo relativo à batelada está de acordo com valores práticos. Conforme já relatado, a resolução completa do modelo simplificado, cujos balanços molares incluem todas as espécies poliméricas de tamanho de cadeia desde 1 até 350, foi realizada com o propósito de apenas gerar resultados para serem usados como referência (*benchmark*) na avaliação (validação) das abordagens numéricas.

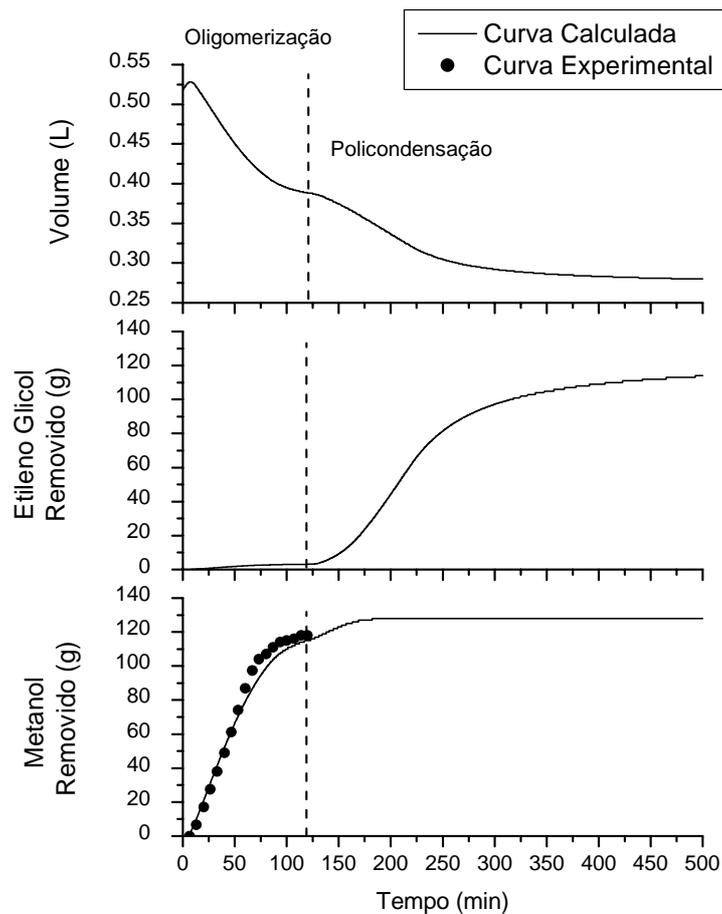


Figura 4.4 – Resultados de simulação dos voláteis removidos como condensado (metanol e EG) e da variação volumétrica do meio reacional durante os estágios de oligomerização e policondensação em estado fundido do PET.

4.3) Abordagens numéricas

Já foi visto que o principal interesse neste estudo é o cálculo da CDPM do PET durante os estágios de oligomerização e de policondensação. Para isto, faz-se necessário resolver o sistema algébrico-diferencial de infinitas equações, resultantes do equilíbrio termodinâmico, dos efeitos de transferência de massa, da variação do volume reacional e dos balanços molares desenvolvidos para todas as espécies químicas (Equações 4.32 – 4.43). A resolução deste sistema de equações só é praticável quando uma técnica numérica adequada é aplicada para reduzir a dimensão do problema. A resolução completa das equações de balanço exige um enorme esforço computacional, o que inviabiliza sua aplicação.

Neste trabalho, duas abordagens numéricas são avaliadas com o propósito de reduzir a dimensão das equações. A primeira abordagem está baseada no método da colocação ortogonal com adaptação da função de referência (Pinto e Biscaia Jr., 1996; Nele *et al.*, 1999). A segunda abordagem está baseada no método de elementos finitos, com aproximação da CDPM na forma da curva de Flory em cada um dos elementos, sendo esta uma proposta original deste trabalho.

4.3.1) Técnica de Colocação Ortogonal Adaptativa

A técnica de colocação ortogonal foi aplicada seguindo a estratégia de expressar as distribuições de pesos moleculares das espécies poliméricas (P_n , D_n e H_n) na forma de funções interpoladoras aproximadas, de acordo com as Equações 4.44 – 4.46:

$$P_n(t) = \theta_p(n) \cdot \sum_{k=1}^N I_k^P(n) \alpha_k(t) \quad (4.44)$$

$$H_n(t) = \theta_H(n) \cdot \sum_{k=1}^N I_k^H(n) \beta_k(t) \quad (4.45)$$

$$D_n(t) = \theta_D(n) \cdot \sum_{k=1}^N I_k^D(n) \chi_k(t) \quad (4.46)$$

onde $\alpha_k(t)$, $\beta_k(t)$ e $\chi_k(t)$ representam as novas variáveis dependentes do problema e $I_k(n)$ representa o polinômio interpolador de Lagrange para cada espécie, dado na forma:

$$I_k(n) = \prod_{\substack{j=1 \\ j \neq k}}^N \frac{(n - x_j)}{(x_k - x_j)} \quad (4.47)$$

sendo x_j os pontos bases de interpolação.

Segundo Pinto e Biscaia Jr. (1996), os pontos ótimos de interpolação são as N raízes do polinômio ortogonal no domínio discreto infinito em relação à função peso $\theta(n)$. Estes pontos podem ser chamados de pontos de colocação, já que nestes pontos os resíduos das equações do modelo devem ser anulados.

Introduzindo-se as aproximações propostas (Equações 4.44 – 4.46) no sistema de equações algébrico-diferencial original (Equações 4.32 – 4.43) e anulando-se os resíduos das equações nos pontos de colocação, é possível deduzir as seguintes equações diferenciais para os balanços molares, nas novas variáveis dependentes:

$$\begin{aligned}
& \theta_p(x_k^p) \cdot \frac{d(V(t) \cdot \alpha_k(t))}{dt} = \\
& \frac{1}{V(t)} \cdot \left\{ 2 \cdot (V(t) \cdot EG(t)) \cdot k_1 \cdot \theta_H(x_k^p) \cdot \sum_{k=1}^N I_k^H(x_k^p) \cdot (V(t) \cdot \beta_k(t)) + \right. \\
& -2 \cdot \frac{k_1}{K_1} \cdot (V(t) \cdot M(t)) \cdot \theta_p(x_k^p) \cdot (V(t) \cdot \alpha_k(t)) + \\
& -4 \cdot \theta_p(x_k^p) \cdot (V(t) \cdot \alpha_k(t)) \cdot \left[\sum_{k=1}^N (V(t) \cdot \gamma_k(t)) \cdot \sum_{j=1}^{\infty} k_2(x_k^p, j) \cdot \theta_D(j) \cdot I_k^D(j) \right] + \\
& -2 \cdot \theta_p(x_k^p) \cdot (V(t) \cdot \alpha_k(t)) \cdot \left[\sum_{k=1}^N (V(t) \cdot \beta_k(t)) \cdot \sum_{j=1}^{\infty} k_2(x_k^p, j) \cdot \theta_H(j) \cdot I_k^H(j) \right] + \\
& -4 \cdot \theta_p(x_k^p) \cdot (V(t) \cdot \alpha_k(t)) \cdot \left[\sum_{k=1}^N (V(t) \cdot \alpha_k(t)) \cdot \sum_{j=1}^{\infty} k_3(x_k^p, j) \cdot \theta_p(j) \cdot I_k^P(j) \right] + \\
& -2 \cdot \theta_p(x_k^p) \cdot (V(t) \cdot \alpha_k(t)) \cdot \left[\sum_{k=1}^N (V(t) \cdot \beta_k(t)) \cdot \sum_{j=1}^{\infty} k_3(x_k^p, j) \cdot \theta_H(j) \cdot I_k^H(j) \right] + \\
& -2 \cdot (x_k^p - 1) \cdot \theta_p(x_k^p) \cdot (V(t) \cdot \alpha_k(t)) \cdot \left[\frac{k_2(x_k^p, x_k^p)}{K_2} \cdot (V(t) \cdot M(t)) + 2 \cdot \left(\frac{k_3(x_k^p, x_k^p)}{K_3} \right) \cdot (V(t) \cdot EG(t)) \right] + \\
& +2 \cdot \left[\sum_{k=1}^N (V(t) \cdot \alpha_k(t)) \cdot \sum_{j=x_k^p+1}^{\infty} \left(\frac{k_2(x_k^p, j)}{K_2} \cdot (V(t) \cdot M(t)) + 4 \cdot \frac{k_3(x_k^p, j)}{K_3} \cdot (V(t) \cdot EG(t)) \right) \cdot \theta_p(j) \cdot I_k^P(j) \right] + \\
& + \left[\sum_{k=1}^N (V(t) \cdot \beta_k(t)) \cdot \sum_{j=x_k^p+1}^{\infty} \left(\frac{k_2(x_k^p, j)}{K_2} \cdot (V(t) \cdot M(t)) + 4 \cdot \frac{k_3(x_k^p, j)}{K_3} \cdot (V(t) \cdot EG(t)) \right) \cdot \theta_H(j) \cdot I_k^H(j) \right] + \\
& +2 \cdot \left[\sum_{k1=1}^N (V(t) \cdot \alpha_{k1}(t)) \cdot \sum_{k2=1}^N (V(t) \cdot \beta_{k2}(t)) \cdot \sum_{j=1}^{x_k^p-1} k_2(x_k^p - j, j) \cdot \theta_p(x_k^p - j) \cdot I_{k1}^P(x_k^p - j) \cdot \theta_H(j) \cdot I_{k2}^H(j) \right] + \\
& +2 \cdot \left[\sum_{k1=1}^N (V(t) \cdot \alpha_{k1}(t)) \cdot \sum_{k2=1}^N (V(t) \cdot \alpha_{k2}(t)) \cdot \sum_{j=1}^{x_k^p-1} k_3(x_k^p - j, j) \cdot \theta_p(x_k^p - j) \cdot I_{k1}^P(x_k^p - j) \cdot \theta_p(j) \cdot I_{k2}^P(j) \right] \left. \right\}
\end{aligned} \tag{4.48}$$

$$\begin{aligned}
& \theta_H(x_k^H) \cdot \frac{d(V(t) \cdot \beta_k(t))}{dt} = \\
& \frac{1}{V(t)} \left\{ 2 \cdot k_1 \cdot (V(t) \cdot EG(t)) \cdot \left[-\theta_H(x_k^H) \cdot (V(t) \cdot \beta_k(t)) + 2 \cdot \theta_D(x_k^H) \cdot \sum_{k=1}^N I_k^D(x_k^H) \cdot (V(t) \cdot \chi_k(t)) \right] + \right. \\
& + \frac{k_1}{K_1} \cdot (V(t) \cdot M(t)) \left[-\theta_H(x_k^H) \cdot (V(t) \cdot \beta_k(t)) + 2 \cdot \theta_P(x_k^H) \cdot \sum_{k=1}^N I_k^P(x_k^H) \cdot (V(t) \cdot \alpha_k(t)) \right] + \\
& + 2 \cdot (V(t) \cdot M(t)) \cdot \left[\sum_{k=1}^N (V(t) \cdot \alpha_k(t)) \cdot \sum_{j=x_k^H+1}^{\infty} \frac{k_2(x_k^H, j)}{K_2} \cdot \theta_P(j) \cdot I_k^P(j) \right] + \\
& + 2 \cdot \left[\sum_{k=1}^N (V(t) \cdot \beta_k(t)) \cdot \sum_{j=x_k^H+1}^{\infty} \left(\frac{k_2(x_k^H, j)}{K_2} \cdot (V(t) \cdot M(t)) + 2 \cdot \frac{k_3(x_k^H, j)}{K_3} \cdot (V(t) \cdot EG(t)) \right) \cdot \theta_H(j) \cdot I_k^H(j) \right] + \\
& + 2 \cdot \left[\sum_{k=1}^N (V(t) \cdot \chi_k(t)) \cdot \sum_{j=x_k^H+1}^{\infty} \left(\frac{k_2(x_k^H, j)}{K_2} \cdot (V(t) \cdot M(t)) + 4 \cdot \frac{k_3(x_k^H, j)}{K_3} \cdot (V(t) \cdot EG(t)) \right) \cdot \theta_D(j) \cdot I_k^D(j) \right] + \\
& - 2 \cdot \theta_H(x_k^H) \cdot (V(t) \cdot \beta_k(t)) \cdot \left[\sum_{k=1}^N (V(t) \cdot \alpha_k(t)) \cdot \sum_{j=1}^{\infty} k_2(x_k^H, j) \cdot \theta_P(j) \cdot I_k^P(j) \right] + \\
& - 2 \cdot \theta_H(x_k^H) \cdot (V(t) \cdot \beta_k(t)) \cdot \left[\sum_{k_1=1}^N (V(t) \cdot \beta_{k_1}(t)) \cdot \sum_{j=1}^{\infty} k_2(x_k^H, j) \cdot \theta_H(j) \cdot I_{k_1}^H(j) \right] + \\
& - 2 \cdot \theta_H(x_k^H) \cdot (V(t) \cdot \beta_k(t)) \cdot \left[\sum_{k_1=1}^N (V(t) \cdot \chi_{k_1}(t)) \cdot \sum_{j=1}^{\infty} k_2(x_k^H, j) \cdot \theta_D(j) \cdot I_{k_1}^D(j) \right] + \\
& - 2 \cdot \theta_H(x_k^H) \cdot (V(t) \cdot \beta_k(t)) \cdot \left[\sum_{k_1=1}^N (V(t) \cdot \alpha_{k_1}(t)) \cdot \sum_{j=1}^{\infty} k_3(x_k^H, j) \cdot \theta_P(j) \cdot I_{k_1}^P(j) \right] + \\
& - \theta_H(x_k^H) \cdot (V(t) \cdot \beta_k(t)) \cdot \left[\sum_{k_1=1}^N (V(t) \cdot \beta_{k_1}(t)) \cdot \sum_{j=1}^{\infty} k_3(x_k^H, j) \cdot \theta_H(j) \cdot I_{k_1}^H(j) \right] + \\
& + 4 \cdot \left[\sum_{k_1=1}^N (V(t) \cdot \alpha_{k_1}(t)) \cdot \sum_{k_2=1}^N (V(t) \cdot \chi_{k_2}(t)) \cdot \sum_{j=1}^{x_k^H-1} k_2(x_k^H - j, j) \cdot \theta_P(x_k^H - j) \cdot I_{k_1}^P(x_k^H - j) \cdot \theta_D(j) \cdot I_{k_2}^D(j) \right] + \\
& + 2 \cdot \left[\sum_{k_1=1}^N (V(t) \cdot \beta_{k_1}(t)) \cdot \sum_{k_2=1}^N (V(t) \cdot \alpha_{k_2}(t)) \cdot \sum_{j=1}^{x_k^H-1} k_3(x_k^H - j, j) \cdot \theta_H(x_k^H - j) \cdot I_{k_1}^H(x_k^H - j) \cdot \theta_P(j) \cdot I_{k_2}^P(j) \right] + \\
& + \left[\sum_{k_1=1}^N (V(t) \cdot \beta_{k_1}(t)) \cdot \sum_{k_2=1}^N (V(t) \cdot \beta_{k_2}(t)) \cdot \sum_{j=1}^{x_k^H-1} k_2(x_k^H - j, j) \cdot \theta_H(x_k^H - j) \cdot I_{k_1}^H(x_k^H - j) \cdot \theta_H(j) \cdot I_{k_2}^H(j) \right] + \\
& \left. - 2 \cdot (x_k^H - 1) \cdot \theta_H(x_k^H) \cdot (V(t) \cdot \beta_k(t)) \cdot \left[2 \cdot \frac{k_2(x_k^H, x_k^H)}{K_2} \cdot (V(t) \cdot M(t)) + 2 \cdot \frac{k_3(x_k^H, x_k^H)}{K_3} \cdot (V(t) \cdot EG(t)) \right] \right\} \tag{4.49}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& \theta_D(x_k^D) \cdot \frac{d(V(t) \cdot \chi_k(t))}{dt} = \\
& \frac{1}{V(t)} \cdot \left\{ \frac{k_1}{K_1} \cdot (V(t) \cdot M(t)) \cdot \theta_H(x_k^D) \cdot \sum_{k=1}^N (V(t) \cdot \beta_k(t)) \cdot I_k^H(x_k^D) + \right. \\
& -4 \cdot k_1 \cdot (V(t) \cdot EG(t)) \cdot \theta_D(x_k^D) \cdot (V(t) \cdot \chi_k(t)) + \\
& -4 \cdot \theta_D(x_k^D) \cdot (V(t) \cdot \chi_k(t)) \cdot \left[\sum_{k=1}^N (V(t) \cdot \alpha_k(t)) \cdot \sum_{j=1}^{\infty} k_2(x_k^D, j) \cdot \theta_p(j) \cdot I_k^P(j) \right] + \\
& -2 \cdot \theta_D(x_k^D) \cdot (V(t) \cdot \chi_k(t)) \cdot \left[\sum_{k=1}^N (V(t) \cdot \beta_k(t)) \cdot \sum_{j=1}^{\infty} k_2(x_k^D, j) \cdot \theta_H(j) \cdot I_k^H(j) \right] + \\
& +2 \cdot (V(t) \cdot M(t)) \cdot \left[\sum_{k=1}^N (V(t) \cdot \chi_k(t)) \cdot \sum_{j=x_k^D+1}^{\infty} \frac{k_2(x_k^D, j)}{K_2} \cdot \theta_D(j) \cdot I_k^D(j) \right] + \\
& + (V(t) \cdot M(t)) \cdot \left[\sum_{k=1}^N (V(t) \cdot \beta_k(t)) \cdot \sum_{j=x_k^D+1}^{\infty} \frac{k_2(x_k^D, j)}{K_2} \cdot \theta_H(j) \cdot I_k^H(j) \right] + \\
& -2 \cdot (x_k^D - 1) \cdot \theta_D(x_k^D) \cdot (V(t) \cdot \chi_k(t)) \cdot \left[\frac{k_2(x_k^D, x_k^D)}{K_2} \cdot (V(t) \cdot M(t)) + 2 \cdot \left(\frac{k_3(x_k^D, x_k^D)}{K_3} \right) \cdot (V(t) \cdot EG(t)) \right] + \\
& + \left[2 \cdot \sum_{k1=1}^N (V(t) \cdot \chi_{k1}(t)) \cdot \sum_{k2=1}^N (V(t) \cdot \beta_{k2}(t)) \cdot \sum_{j=1}^{x_k^D-1} k_2(x_k^D - j, j) \cdot \theta_D(x_k^D - j) \cdot I_{k1}^D(x_k^D - j) \cdot \theta_H(j) \cdot I_{k2}^H(j) \right] + \\
& + \left[\sum_{k1=1}^N (V(t) \cdot \beta_{k1}(t)) \cdot \sum_{k2=1}^N (V(t) \cdot \beta_{k2}(t)) \cdot \sum_{j=1}^{x_k^D-1} \frac{k_3(x_k^D - j, j)}{2} \cdot \theta_H(x_k^D - j) \cdot I_{k1}^H(x_k^D - j) \cdot \theta_H(j) \cdot I_{k2}^H(j) \right] \left. \right\}
\end{aligned} \tag{4.50}$$

$$\begin{aligned}
& \frac{d(\mathbf{V}(t) \cdot \mathbf{M}(t))}{dt} = \\
& \frac{1}{\mathbf{V}(t)} \cdot \left\{ 4 \cdot k_1 \cdot (\mathbf{V}(t) \cdot \mathbf{EG}(t)) \cdot \left[\sum_{k=1}^N (\mathbf{V}(t) \cdot \chi_k(t)) \cdot \sum_{j=1}^{\infty} \theta_D(j) \cdot I_k^D(j) \right] + \right. \\
& + 2 \cdot k_1 \cdot (\mathbf{V}(t) \cdot \mathbf{EG}(t)) \cdot \left[\sum_{k=1}^N (\mathbf{V}(t) \cdot \beta_k(t)) \cdot \sum_{j=1}^{\infty} \theta_H(j) \cdot I_k^H(j) \right] + \\
& - \frac{k_1}{K_1} \cdot (\mathbf{V}(t) \cdot \mathbf{M}(t)) \cdot \left[2 \cdot \sum_{k=1}^N (\mathbf{V}(t) \cdot \alpha_k(t)) \cdot \sum_{j=1}^{\infty} \theta_P(j) \cdot I_k^P(j) + \sum_{k=1}^N (\mathbf{V}(t) \cdot \beta_k(t)) \cdot \sum_{j=1}^{\infty} \theta_H(j) \cdot I_k^H(j) \right] + \\
& - 2 \cdot (\mathbf{V}(t) \cdot \mathbf{M}(t)) \cdot \left[\sum_{k=1}^N (\mathbf{V}(t) \cdot \alpha_k(t)) \cdot \sum_{j=1}^{\infty} \frac{k_2(j,j)}{K_2} \cdot (j-1) \cdot \theta_P(j) \cdot I_k^P(j) \right] + \\
& - 2 \cdot (\mathbf{V}(t) \cdot \mathbf{M}(t)) \cdot \left[\sum_{k=1}^N (\mathbf{V}(t) \cdot \beta_k(t)) \cdot \sum_{j=1}^{\infty} \frac{k_2(j,j)}{K_2} \cdot (j-1) \cdot \theta_H(j) \cdot I_k^H(j) \right] + \\
& - 2 \cdot (\mathbf{V}(t) \cdot \mathbf{M}(t)) \cdot \left[\sum_{k=1}^N (\mathbf{V}(t) \cdot \chi_k(t)) \cdot \sum_{j=1}^{\infty} \frac{k_2(j,j)}{K_2} \cdot (j-1) \cdot \theta_D(j) \cdot I_k^D(j) \right] + \\
& + 4 \cdot \left[\sum_{k1=1}^N (\mathbf{V}(t) \cdot \alpha_{k1}(t)) \cdot \sum_{k2=1}^N (\mathbf{V}(t) \cdot \chi_{k2}(t)) \cdot \sum_{j=1}^{\infty} \theta_P(j) \cdot I_{k1}^P(j) \cdot \sum_{k=1}^{\infty} k_2(j,k) \cdot \theta_D(k) \cdot I_{k2}^D(k) \right] + \\
& + 2 \cdot \left[\sum_{k1=1}^N (\mathbf{V}(t) \cdot \alpha_{k1}(t)) \cdot \sum_{k2=1}^N (\mathbf{V}(t) \cdot \beta_{k2}(t)) \cdot \sum_{j=1}^{\infty} \theta_P(j) \cdot I_{k1}^P(j) \cdot \sum_{k=1}^{\infty} k_2(j,k) \cdot \theta_H(k) \cdot I_{k2}^H(k) \right] + \\
& + 2 \cdot \left[\sum_{k1=1}^N (\mathbf{V}(t) \cdot \chi_{k1}(t)) \cdot \sum_{k2=1}^N (\mathbf{V}(t) \cdot \beta_{k2}(t)) \cdot \sum_{j=1}^{\infty} \theta_D(j) \cdot I_{k1}^D(j) \cdot \sum_{k=1}^{\infty} k_2(j,k) \cdot \theta_H(k) \cdot I_{k2}^H(k) \right] + \\
& + \left[\sum_{k1=1}^N (\mathbf{V}(t) \cdot \beta_{k1}(t)) \cdot \sum_{k2=1}^N (\mathbf{V}(t) \cdot \beta_{k2}(t)) \cdot \sum_{j=1}^{\infty} \theta_H(j) \cdot I_{k1}^H(j) \cdot \sum_{k=1}^{\infty} k_2(j,k) \cdot \theta_H(k) \cdot I_{k2}^H(k) \right] \left. \right\} + \\
& - (k_{L,M} \cdot \mathbf{A}) \cdot \mathbf{P}_M^o \cdot \gamma_{\phi,M} \cdot \phi_M \cdot \left[1 - \frac{1}{\mathbf{P}_M^o \cdot \gamma_{\phi,M} \cdot \phi_M + \mathbf{P}_{EG}^o \cdot \gamma_{\phi,EG} \cdot \phi_{EG}} \right] + \mathbf{x}_M \cdot \mathbf{L}
\end{aligned} \tag{4.51}$$

$$\begin{aligned}
& \frac{d(\mathbf{V}(t) \cdot \mathbf{EG}(t))}{dt} = \\
& \frac{1}{\mathbf{V}(t)} \cdot \left\{ 2 \cdot \left[\sum_{k1=1}^N (\mathbf{V}(t) \cdot \alpha_{k1}(t)) \cdot \sum_{k2=1}^N (\mathbf{V}(t) \cdot \alpha_{k2}(t)) \cdot \sum_{j=1}^{\infty} \theta_p(j) \cdot I_{k1}^p(j) \cdot \sum_{k=1}^{\infty} k_3(j,k) \cdot \theta_p(k) \cdot I_{k2}^p(k) \right] + \right. \\
& + 2 \cdot \left[\sum_{k1=1}^N (\mathbf{V}(t) \cdot \beta_{k1}(t)) \cdot \sum_{k2=1}^N (\mathbf{V}(t) \cdot \alpha_{k2}(t)) \cdot \sum_{j=1}^{\infty} \theta_H(j) \cdot I_{k1}^H(j) \cdot \sum_{k=1}^{\infty} k_3(j,k) \cdot \theta_p(k) \cdot I_{k2}^p(k) \right] + \\
& + \left[\sum_{k1=1}^N (\mathbf{V}(t) \cdot \beta_{k1}(t)) \cdot \sum_{k2=1}^N (\mathbf{V}(t) \cdot \beta_{k2}(t)) \cdot \sum_{j=1}^{\infty} \theta_H(j) \cdot I_{k1}^H(j) \cdot \sum_{k=1}^{\infty} \frac{k_3(j,k)}{2} \cdot \theta_H(k) \cdot I_{k2}^H(k) \right] + \\
& - 4 \cdot (\mathbf{V}(t) \cdot \mathbf{EG}(t)) \cdot \left[\sum_{k=1}^N (\mathbf{V}(t) \cdot \alpha_k(t)) \cdot \sum_{j=1}^{\infty} \frac{k_3(j,j)}{K_3} \cdot (j-1) \cdot \theta_p(j) \cdot I_k^p(j) \right] + \\
& - 4 \cdot (\mathbf{V}(t) \cdot \mathbf{EG}(t)) \cdot \left[\sum_{k=1}^N (\mathbf{V}(t) \cdot \beta_k(t)) \cdot \sum_{j=1}^{\infty} \frac{k_3(j,j)}{K_3} \cdot (j-1) \cdot \theta_H(j) \cdot I_k^H(j) \right] + \\
& - 4 \cdot (\mathbf{V}(t) \cdot \mathbf{EG}(t)) \cdot \left[\sum_{k=1}^N (\mathbf{V}(t) \cdot \chi_k(t)) \cdot \sum_{j=1}^{\infty} \frac{k_3(j,j)}{K_3} \cdot (j-1) \cdot \theta_D(j) \cdot I_k^D(j) \right] + \\
& + \frac{k_1}{K_1} \cdot (\mathbf{V}(t) \cdot \mathbf{M}(t)) \cdot \left[2 \cdot \sum_{k=1}^N (\mathbf{V}(t) \cdot \alpha_k(t)) \cdot \sum_{j=1}^{\infty} \theta_p(j) \cdot I_k^p(j) + \sum_{k=1}^N \beta_k(t) \cdot \sum_{j=1}^{\infty} \theta_H(j) \cdot I_k^H(j) \right] + \\
& - 2 \cdot k_1 \cdot (\mathbf{V}(t) \cdot \mathbf{EG}(t)) \cdot \left[2 \cdot \sum_{k=1}^N (\mathbf{V}(t) \cdot \chi_k(t)) \cdot \sum_{j=1}^{\infty} \theta_D(j) \cdot I_k^D(j) + \sum_{k=1}^N \beta_k(t) \cdot \sum_{j=1}^{\infty} \theta_H(j) \cdot I_k^H(j) \right] \Big\} + \\
& - (\mathbf{k}_{L,EG} \cdot \mathbf{A}) \cdot \mathbf{P}_{EG}^{\circ} \cdot \gamma_{\phi,EG} \cdot \phi_{EG} \cdot \left[1 - \frac{1}{\mathbf{P}_M^{\circ} \cdot \gamma_{\phi,M} \cdot \phi_M + \mathbf{P}_{EG}^{\circ} \cdot \gamma_{\phi,EG} \cdot \phi_{EG}} \right] + \mathbf{x}_{EG} \cdot \mathbf{L}
\end{aligned} \tag{4.52}$$

A questão fundamental desta técnica numérica é saber “qual função de referência utilizar?”. Isto porque a escolha da função de referência é determinante para o bom desempenho da técnica de colocação ortogonal. É desejável que a função de referência seja tão próxima quanto possível da solução exata. A razão disto é que, quanto maior a semelhança entre a função de referência e a solução do problema, um menor esforço é requerido da técnica numérica para resolver o problema de forma eficiente. Entretanto, na maioria dos problemas não é possível conhecer antecipadamente a forma da solução exata. Além disso, é possível que a forma da solução mude bastante ao longo da resolução dinâmica das equações. Logo, a escolha da função de referência constitui uma tarefa bastante difícil na utilização desta técnica.

Como a forma mais adequada para a função de referência não é conhecida neste estudo, principalmente no instante inicial da reação, quando apenas existem os monômeros DMT (D_1) e EG e não há distribuições de cadeias poliméricas, a estratégia escolhida para resolver o modelo proposto consistiu em separar o problema em duas partes, de acordo com os estágios (oligomerização e policondensação em estado fundido) de produção do PET.

No primeiro estágio, conforme é reportado na literatura, as espécies poliméricas formadas durante a transesterificação atingem um comprimento de cadeia de no máximo $i=10$ em condições especiais de reação. Desta forma, é possível resolver o sistema algébrico diferencial completamente até o tempo referente ao estágio de oligomerização, truncando-se as equações de balanço molar das espécies poliméricas num tamanho de cadeia igual a 30, sem que o sistema de equações formado fique com uma excessiva dimensão. Neste caso, a aplicação da técnica de colocação ortogonal torna-se dispensável e a complicada tarefa de definir as funções de referência inicialmente é eliminada.

No segundo estágio, que se inicia a partir do BHET e dos oligômeros formados durante a oligomerização, as espécies poliméricas podem atingir tamanhos de cadeia bem maiores. Desta forma, a resolução completa do sistema de equações pode ser considerada inviável. Mesmo que se utilize uma versão truncada do sistema, o número de equações é ainda muito elevado, o que demanda um enorme esforço computacional. Neste caso, a técnica de colocação ortogonal é usada para reduzir a dimensão do sistema. A primeira consideração é que as CDPMs resultantes do estágio de oligomerização podem ser usadas como funções de referência iniciais na resolução do sistema de equações para o estágio de policondensação. As

funções de referência para as aproximações funcionais (Equações 4.44 a 4.46) das espécies poliméricas estão definidas como:

$$\theta_p(i) = P(i, t_0) \quad (4.53)$$

$$\theta_H(i) = H(i, t_0) \quad (4.54)$$

$$\theta_D(i) = D(i, t_0) \quad (4.55)$$

sendo t_0 o tempo referente ao final da oligomerização e ao início da policondensação.

As condições iniciais ($t = t_0$) das novas variáveis do problema para a resolução da etapa de policondensação são dadas por:

$$\begin{cases} \alpha_k(t_0) = 1 & \text{com } k = 1, 2, \dots, N \\ \beta_k(t_0) = 1 & \text{com } k = 1, 2, \dots, N \\ \chi_k(t_0) = 1 & \text{com } k = 1, 2, \dots, N \\ EG(t_0) = EG_0 \\ M(t_0) = M_0 \end{cases} \quad (4.56)$$

sendo EG_0 e M_0 as concentrações de etileno glicol e metanol ao final da oligomerização e N o número de pontos de colocação admitidos inicialmente.

Para assegurar a continuidade da resolução do problema, os pontos de colocação admitidos em $t = t_0$ são:

$$x_k^P = x_k^H = x_k^D = k \quad \Rightarrow \quad k = 1, 2, \dots, N \quad (4.57)$$

com $N=30$. Isto garante que as CDPMs resultantes no primeiro estágio estão completamente descritas dentro desta faixa de comprimento de cadeia, conforme mencionado previamente.

Durante a resolução do problema através da técnica de colocação ortogonal, a função de referência é atualizada de forma intermitente, garantindo um caráter adaptativo ao método. Nesta abordagem numérica, as CDPMs resultantes da integração no instante presente são as funções de referência da aproximação para o próximo passo de integração, e este procedimento é repetido sucessivamente até o tempo final da integração. O critério

estabelecido neste trabalho para definir o instante de adaptação da função de referência baseia-se na variação dos coeficientes $\alpha_k(t)$, $\beta_k(t)$ e $\chi_k(t)$ durante a integração. Uma variação superior a 50% para qualquer um destes coeficientes, em relação ao valor do coeficiente calculado no instante anterior, é o critério admitido para ativar o processo de atualização da função de referência. Após a primeira atualização, o número de pontos de colocação pode ser redefinido, reduzindo-se de $N = 30$ até $N = 5$. Na Figura 4.5 é apresentado um esquema geral que resume o algoritmo de resolução numérica do problema. Este esquema permite uma melhor compreensão de como o problema está sendo resolvido aqui.

Devido à natureza polinomial das aproximações, um problema comum encontrado na técnica de colocação ortogonal é o surgimento de resultados que contêm oscilações. Como a função de referência neste trabalho segue uma estratégia de adaptação, conforme esquema mostrado na Figura 4.5, respostas com oscilações devem ser evitadas, para que se tenha um resultado confiável. Além disso, um dos pré-requisitos é que a função de referência seja positiva em todo domínio do problema. No caso particular do cômputo da CDPM, estas oscilações surgem principalmente na região de altos pesos moleculares, conforme mostra a Figura 4.6, onde os valores da função tendem a zero. Para evitar que a função de referência seja atualizada com valores negativos por conta das oscilações, é proposto aqui que uma pequena fração (5% da área total da curva) da CDPM, na região de altos pesos moleculares, seja complementada com uma distribuição do tipo Flory (Figura 4.6) a cada adaptação. Desta forma, é possível eliminar de forma adequada as oscilações da aproximação polinomial, assegurando que a CDPM é uma função positiva em todo domínio do problema. Com esta estratégia, a abordagem numérica utilizada para resolver as equações do modelo matemático teve seu desempenho significativamente melhorado.

Para avaliar a capacidade da técnica de colocação ortogonal proposta em descrever a evolução da CDPM das espécies poliméricas durante a policondensação do PET, foram realizadas simulações sob as mesmas condições operacionais consideradas na resolução completa do modelo reduzido, conforme apresentado na seção anterior. Os resultados obtidos com a técnica numérica foram comparados com as respostas da solução completa (solução tomadas como referência), a fim de examinar se a abordagem numérica pode ser considerada adequada para resolver o problema.

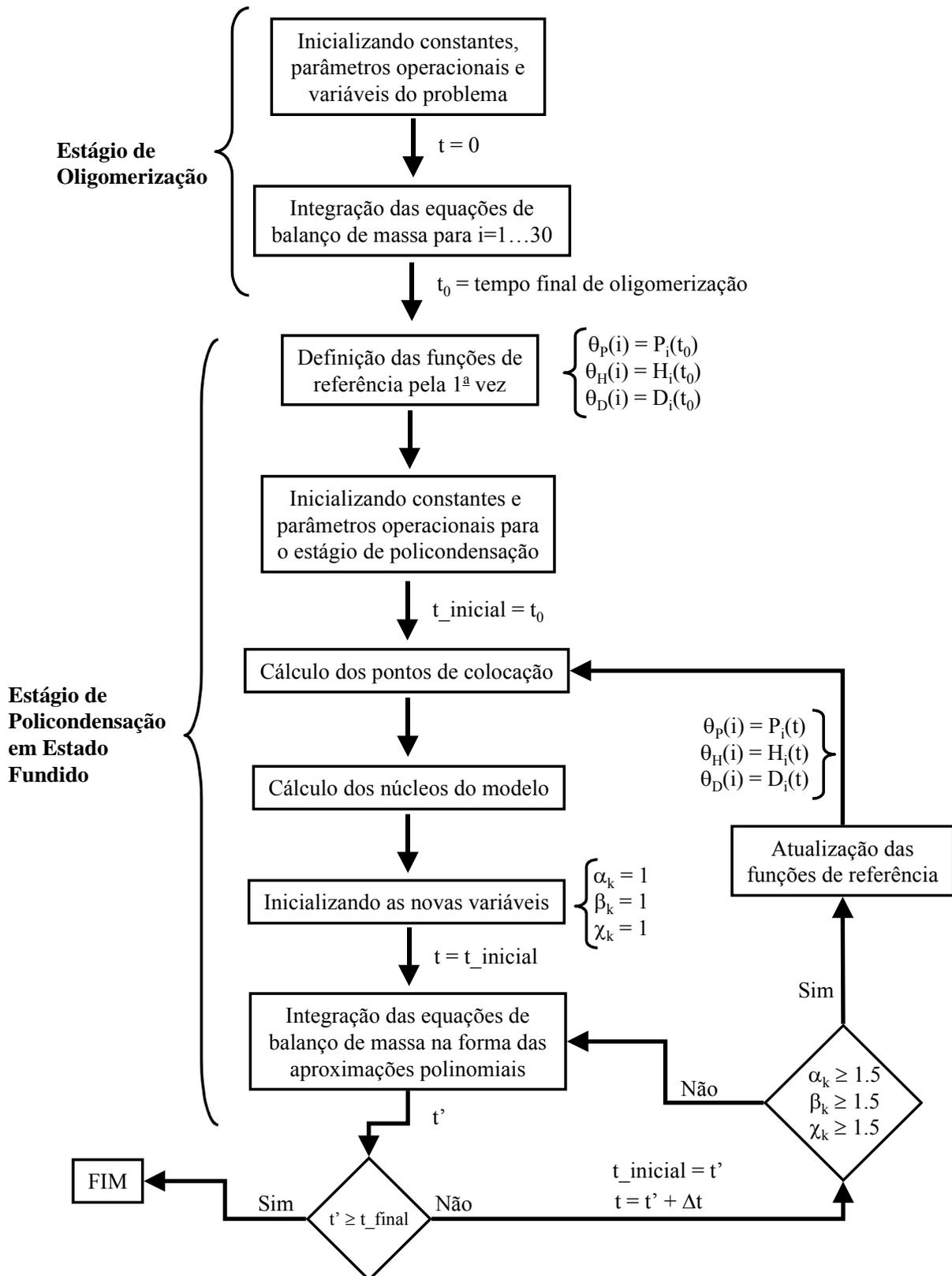


Figura 4.5 – Diagrama do algoritmo de resolução do modelo matemático simplificado.

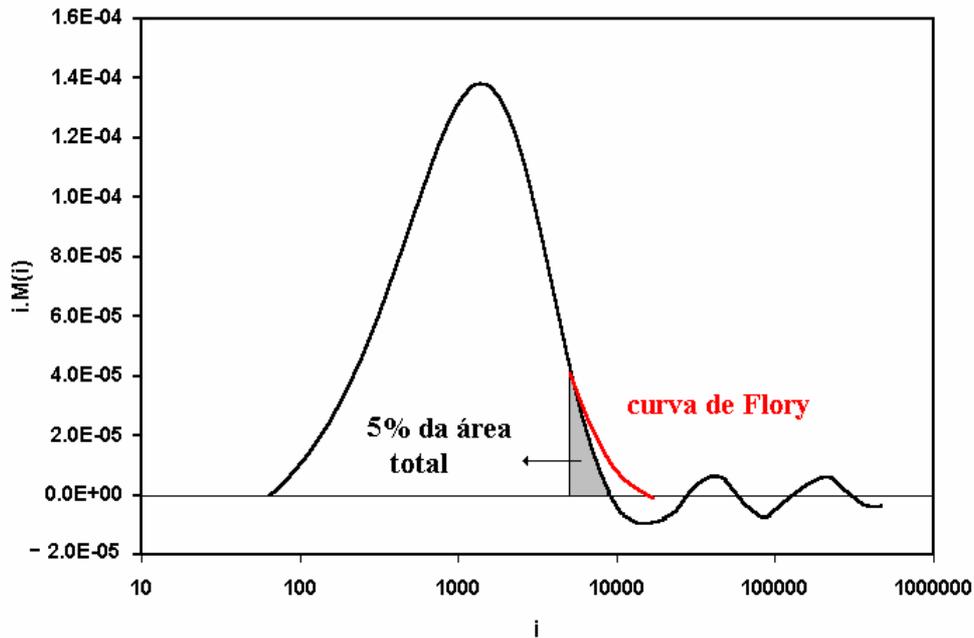


Figura 4.6 – Esquema da estratégia usada para evitar oscilações dos resultados.

A Figura 4.7 apresenta resultados da evolução da CDPM para a espécie P_1 ao longo da policondensação. Nesta simulação, foram levados em conta $N = 5$ pontos de colocação (após a primeira iteração) e a evolução destes pontos na resolução do problema pode ser vista na Figura 4.8. Os resultados da evolução da CDPM (Figura 4.7) mostra que tal estratégia é eficiente para evitar as oscilações, resultando num melhor desempenho da técnica utilizada. É possível observar ainda que ocorrem mudanças significativas na forma da CDPM durante a resolução do problema. A despeito disto, a estratégia proposta não resultou oscilações. Uma comparação (Figura 4.7) entre o método de colocação ortogonal e a solução completa do modelo demonstra que a aproximação usada descreve adequadamente a evolução da CDPM do PET durante a policondensação, usando-se apenas 5 pontos de colocação, reduzindo o sistema de equações original de cerca de 1050 equações para menos que 20 equações.

Avaliando-se os resultados da abordagem numérica em termos do EG removido como condensado e em termos da variação volumétrica durante a reação, é possível confirmar na Figura 4.9 que o método também é capaz de prever de forma apropriada tais variáveis do sistema.

Os sistemas de equações algébrico-diferenciais formados tanto pelos balanços completos (solução tomada como referência) como pelos balanços transformados pela técnica de colocação ortogonal foram resolvidos utilizando-se o código DASSL (Petzold, 1989).

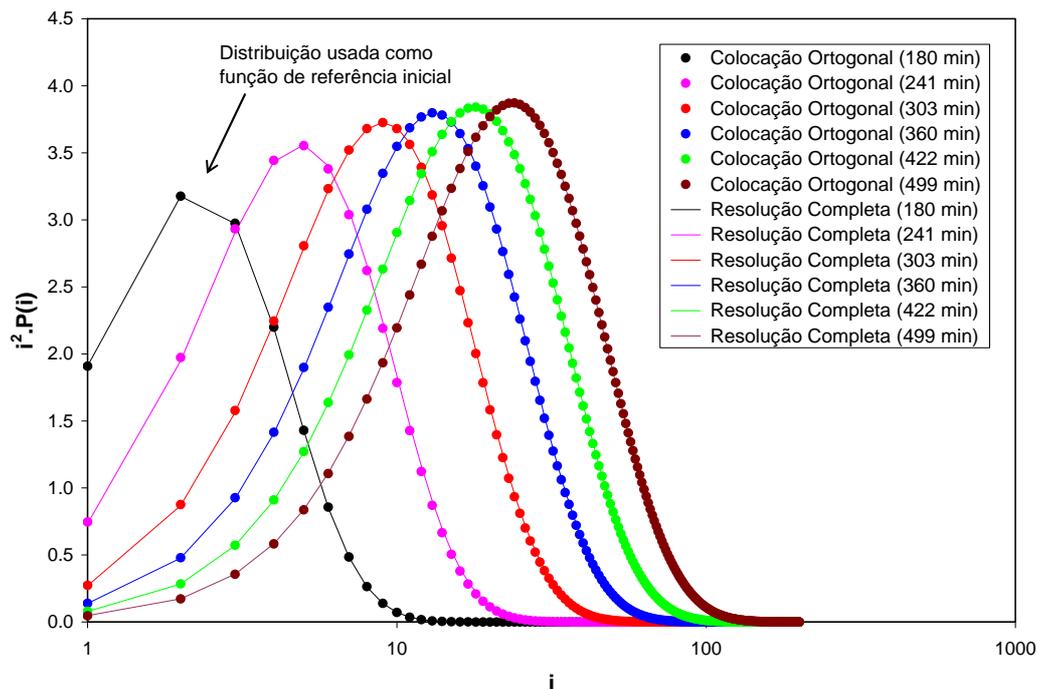


Figura 4.7 – Evolução da CDPM do PET durante a policondensação – comparação entre os resultados obtidos pela técnica de colocação ortogonal adaptativa e pela resolução completa dos balanços para as espécies poliméricas (*benchmark*).

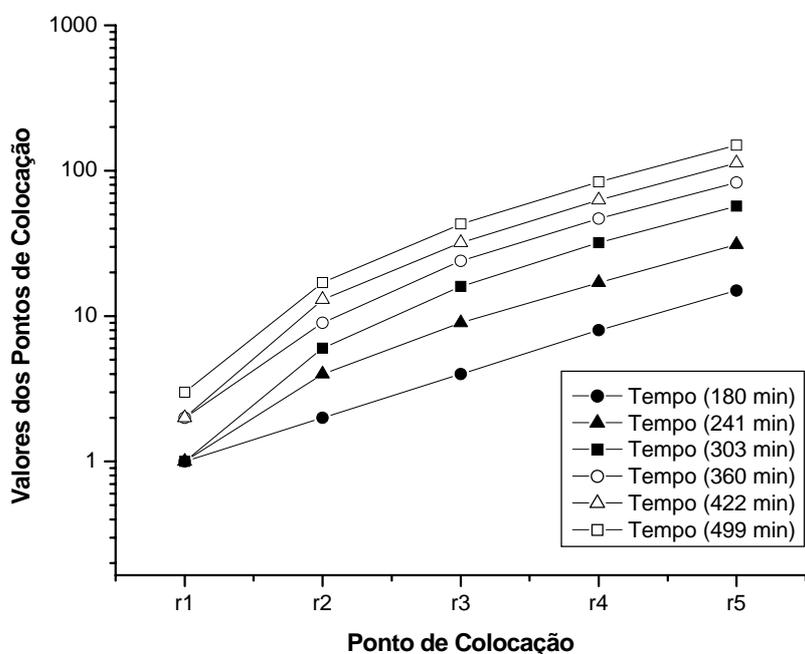


Figura 4.8 – Evolução dos pontos de colocação calculados durante a simulação.

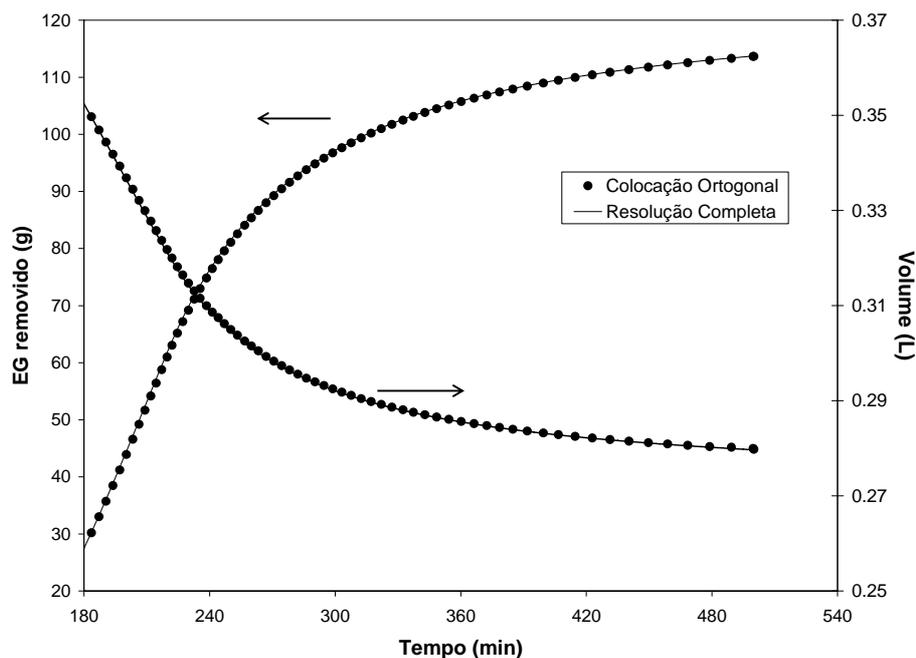


Figura 4.9 – EG removido e variação volumétrica - comparação da técnica de colocação ortogonal adaptativa com a resolução completa dos balanços (*benchmark*).

4.3.2) Técnica de Elementos Finitos

A idéia básica da técnica de elementos finitos consiste em dividir o domínio (finito ou infinito) de definição da solução do problema em sub-intervalos (ou elementos finitos) nos quais a função apresenta variações pouco pronunciadas e onde aproximações globais de pequena ordem (por exemplo, os polinômios de segunda ordem (Spline)) podem ser feitas no interior de cada intervalo com sucesso. Desta forma, a solução final do problema é obtida como uma coletânea de aproximações de pequena ordem, válidas em pequenos intervalos do domínio original. Esta técnica numérica apresenta a vantagem de combinar a simplicidade de implementação e flexibilidade de representação das técnicas de natureza local (como nos métodos de diferenças finitas) com a redução do tamanho da malha propiciada pelas técnicas de natureza global (como nos métodos de colocação ortogonal ou resíduos ponderados), (Pinto e Lage, 2001).

No presente trabalho, a técnica de elementos finitos está baseada na proposição de uma aproximação funcional dentro de cada elemento na forma de uma função exponencial (curva de Flory), conforme representado pictoricamente na Figura 4.10. O intervalo de

solução, que neste problema é infinito em relação ao tamanho da cadeia polimérica, é dividido em N elementos. Cada elemento é delimitado por dois pontos de discretização, sendo a malha no domínio totalizada por $N+1$ pontos de discretização. Os pontos de discretização podem ser escolhidos segundo uma malha não-uniforme de números inteiros, onde o primeiro ponto deve ser $\xi_1 = 1$ e o último ponto (ξ_{N+1}) deve ser igual ao comprimento máximo de cadeia admitido no sistema.

A aproximação funcional no interior do k -ésimo elemento finito (demarcado pelos pontos ξ_k e ξ_{k+1}), para a concentração molar de uma dada espécie polimérica P_i foi proposta na forma:

$$P_i = \exp(a \cdot i + b) \quad (4.58)$$

sendo a e b os coeficientes da aproximação funcional e i o comprimento da cadeia polimérica no elemento k onde a aproximação está sendo realizada.

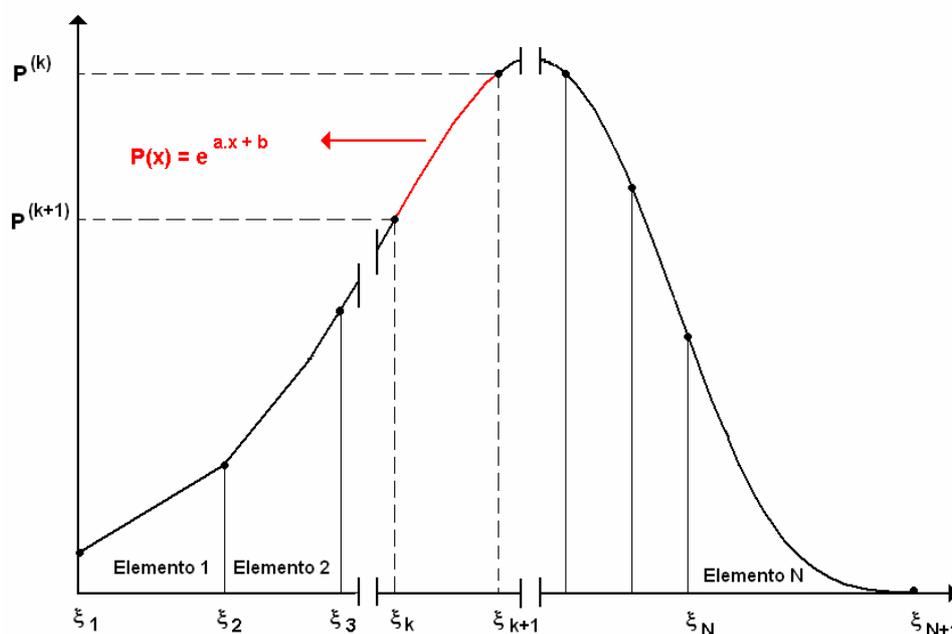


Figura 4.10 – Representação da aplicação da técnica de elementos finitos na resolução de problemas envolvendo distribuições de pesos moleculares.

Avaliando-se a aproximação funcional dada pela Equação 4.58 nos pontos de discretização ξ_k e ξ_{k+1} , tem-se que:

$$\begin{cases} P^{(k)} = \exp(a \cdot \xi_k + b) & (4.59a) \\ P^{(k+1)} = \exp(a \cdot \xi_{k+1} + b) \end{cases} \quad (4.59b)$$

A resolução do sistema formado pelas Equações 4.59a e 4.59b permite obter os coeficientes da aproximação funcional:

$$a = \frac{\ln\left(\frac{P^{(k+1)}}{P^{(k)}}\right)}{\xi_{k+1} - \xi_k} \quad (4.60)$$

$$b = \frac{\xi_{k+1} \cdot \ln(P^{(k)}) - \xi_k \cdot \ln(P^{(k+1)})}{\xi_{k+1} - \xi_k} \quad (4.61)$$

Substituindo os coeficientes a e b (Equações 4.60 e 4.61) na aproximação funcional (Equação 4.58), a concentração molar do polímero dentro do intervalo $[\xi_k, \xi_{k+1}]$ fica dada por:

$$P_i = \left(P^{(k+1)}\right)^{\left(\frac{i-\xi_k}{\xi_{k+1}-\xi_k}\right)} \cdot \left(P^{(k)}\right)^{\left(\frac{\xi_{k+1}-i}{\xi_{k+1}-\xi_k}\right)} \quad \text{com} \quad \xi_k \leq i < \xi_{k+1} \quad (4.62)$$

Desta forma, escolhendo-se uma malha de discretização ($\xi_1=1, \xi_2, \xi_3, \dots, \xi_{N+1}=i_{\text{máximo}}$) e conhecendo-se o valor da concentração molar do polímero em cada ponto de discretização ($P^{(1)}, P^{(2)}, \dots, P^{(N+1)}$), é possível obter a CDPM inteira, de forma aproximada, aplicando-se a Equação 4.62 em todo domínio discreto do problema.

A técnica de elementos finitos proposta aqui foi aplicada ao modelo reduzido apresentado na Seção 4.3, visando avaliar a viabilidade de uso desta abordagem numérica na resolução do sistema algébrico-diferencial do modelo matemático desenvolvido para os estágios de oligomerização e policondensação em estado fundido do PET.

A malha de discretização usada para resolver o problema foi considerada na forma discreta, com comprimento de cadeia de 1 a 10 e logaritmicamente espaçada no domínio de 11 até o comprimento máximo de cadeia ($i_{\text{máximo}}$), conforme a Equação 4.63. É importante enfatizar que quaisquer pontos de discretização poderiam ser escolhidos para compor a malha; portanto, não há uma razão formal que justifique a escolha da malha descrita. No entanto, como no estágio de oligomerização a CDPM é mais pronunciada na região de mais baixos

pesos moleculares, a escolha dos pontos (1,2,3...10) é justificada para melhor decrever tal estágio.

$$\begin{cases} \xi_k = k & \text{para } k=1,2,\dots,10 \\ \xi_k = (i_{\text{maximo}})^{\frac{k}{N}} & \text{para } k=11,12,\dots,N \end{cases} \quad (4.63)$$

Aplicando a abordagem proposta no sistema de equações algébrico-diferencial original (Equações 4.32 – 4.43) e anulando os resíduos das equações nos pontos de discretização referentes ao limite inferior de cada elemento, é possível deduzir as seguintes equações diferenciais para os balanços molares das espécies em reação:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt}(\mathbf{V}(t) \cdot \mathbf{P}^{(k)}(t)) = & \frac{1}{\mathbf{V}(t)} \cdot \left\{ 2 \cdot k_1 \cdot (\mathbf{V}(t) \cdot \mathbf{EG}(t)) \cdot (\mathbf{V}(t) \cdot \mathbf{H}^{(k)}(t)) - 2 \cdot \frac{k_1}{K_1} \cdot (\mathbf{V}(t) \cdot \mathbf{M}(t)) \cdot (\mathbf{V}(t) \cdot \mathbf{P}^{(k)}(t)) + \right. \\ & - 2 \cdot (\mathbf{V}(t) \cdot \mathbf{P}^{(k)}(t)) \cdot \left[\sum_{j=1}^{\xi_{N+1}} k_2(\xi_k, j) \cdot [2 \cdot (\mathbf{V}(t) \cdot \mathbf{D}_j(t)) + (\mathbf{V}(t) \cdot \mathbf{H}_j(t))] \right] + \\ & - 2 \cdot (\mathbf{V}(t) \cdot \mathbf{P}^{(k)}(t)) \cdot \left[\sum_{j=1}^{\xi_{N+1}} k_3(\xi_k, j) \cdot [2 \cdot (\mathbf{V}(t) \cdot \mathbf{P}_j(t)) + (\mathbf{V}(t) \cdot \mathbf{H}_j(t))] \right] + \\ & - 2 \cdot (\xi_k - 1) \cdot (\mathbf{V}(t) \cdot \mathbf{P}^{(k)}(t)) \cdot \left[\frac{k_2(\xi_k, \xi_k)}{K_2} \cdot (\mathbf{V}(t) \cdot \mathbf{M}(t)) + 2 \cdot \left(\frac{k_3(\xi_k, \xi_k)}{K_3} \right) \cdot (\mathbf{V}(t) \cdot \mathbf{EG}(t)) \right] + \\ & + \left[\sum_{j=\xi_k+1}^{\xi_{N+1}} \left(\frac{k_2(\xi_k, j)}{K_2} \cdot (\mathbf{V}(t) \cdot \mathbf{M}(t)) + 4 \cdot \frac{k_3(\xi_k, j)}{K_3} \cdot (\mathbf{V}(t) \cdot \mathbf{EG}(t)) \right) \cdot [2 \cdot (\mathbf{V}(t) \cdot \mathbf{P}_j(t)) + (\mathbf{V}(t) \cdot \mathbf{H}_j(t))] \right] + \\ & \left. + \left[\sum_{j=1}^{\xi_k-1} 2 \cdot k_2(\xi_k - j, j) \cdot (\mathbf{V}(t) \cdot \mathbf{P}_{\xi_k-j}(t)) \cdot (\mathbf{V}(t) \cdot \mathbf{H}_j(t)) + 2 \cdot k_3(\xi_k - j, j) \cdot (\mathbf{V}(t) \cdot \mathbf{P}_{\xi_k-j}(t)) \cdot (\mathbf{V}(t) \cdot \mathbf{P}_j(t)) \right] \right\}. \end{aligned} \quad (4.64)$$

$$\begin{aligned}
\frac{d}{dt}(\mathbf{V}(t) \cdot \mathbf{H}^{(k)}(t)) &= \frac{1}{\mathbf{V}(t)} \cdot \left\{ 2 \cdot k_1 \cdot (\mathbf{V}(t) \cdot \mathbf{EG}(t)) \cdot \left[2 \cdot (\mathbf{V}(t) \cdot \mathbf{D}^{(k)}(t)) - (\mathbf{V}(t) \cdot \mathbf{H}^{(k)}(t)) \right] + \right. \\
&\quad - (\mathbf{V}(t) \cdot \mathbf{H}^{(k)}(t)) \cdot \left[\sum_{j=1}^{\xi_{N+1}} k_3(\xi_k, j) \cdot \left[2 \cdot (\mathbf{V}(t) \cdot \mathbf{P}_j(t)) + (\mathbf{V}(t) \cdot \mathbf{H}_j(t)) \right] \right] + \\
&\quad + 2 \cdot (\mathbf{V}(t) \cdot \mathbf{M}(t)) \cdot \left[\sum_{j=\xi_k+1}^{\xi_{N+1}} \frac{k_2(\xi_k, j)}{K_2} \cdot \left((\mathbf{V}(t) \cdot \mathbf{D}_j(t)) + (\mathbf{V}(t) \cdot \mathbf{P}_j(t)) + (\mathbf{V}(t) \cdot \mathbf{H}_j(t)) \right) \right] + \\
&\quad + 4 \cdot (\mathbf{V}(t) \cdot \mathbf{EG}(t)) \cdot \left[\sum_{j=\xi_k+1}^{\xi_{N+1}} \frac{k_3(\xi_k, j)}{K_3} \cdot \left(2 \cdot (\mathbf{V}(t) \cdot \mathbf{D}_j(t)) + (\mathbf{V}(t) \cdot \mathbf{H}_j(t)) \right) \right] + \\
&\quad - 2 \cdot (\mathbf{V}(t) \cdot \mathbf{H}^{(k)}(t)) \cdot \left[\sum_{j=1}^{\xi_{N+1}} k_2(\xi_k, j) \cdot \left((\mathbf{V}(t) \cdot \mathbf{D}_j(t)) + (\mathbf{V}(t) \cdot \mathbf{P}_j(t)) + (\mathbf{V}(t) \cdot \mathbf{H}_j(t)) \right) \right] + \\
&\quad + \left[\sum_{j=1}^{\xi_k-1} k_2(\xi_k - j, j) \cdot \left[4 \cdot (\mathbf{V}(t) \cdot \mathbf{P}_{\xi_k-j}(t)) \cdot (\mathbf{V}(t) \cdot \mathbf{D}_j(t)) + (\mathbf{V}(t) \cdot \mathbf{H}_{\xi_k-j}(t)) \cdot (\mathbf{V}(t) \cdot \mathbf{H}_j(t)) \right] \right] + \\
&\quad + \left[2 \cdot \sum_{j=1}^{\xi_k-1} k_3(\xi_k - j, j) \cdot (\mathbf{V}(t) \cdot \mathbf{H}_{\xi_k-j}(t)) \cdot (\mathbf{V}(t) \cdot \mathbf{P}_j(t)) \right] + \frac{k_1}{K_1} \cdot (\mathbf{V}(t) \cdot \mathbf{M}(t)) \cdot \left[2 \cdot (\mathbf{V}(t) \cdot \mathbf{P}^{(k)}(t)) - (\mathbf{V}(t) \cdot \mathbf{H}^{(k)}(t)) \right] + \\
&\quad \left. - 2 \cdot (\xi_k - 1) \cdot (\mathbf{V}(t) \cdot \mathbf{H}^{(k)}(t)) \cdot \left[\frac{k_2(\xi_k, \xi_k)}{K_2} \cdot (\mathbf{V}(t) \cdot \mathbf{M}(t)) + 2 \cdot \frac{k_3(\xi_k, \xi_k)}{K_3} \cdot (\mathbf{V}(t) \cdot \mathbf{EG}(t)) \right] \right\} \tag{4.65}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\frac{d}{dt}(\mathbf{V}(t) \cdot \mathbf{D}^{(k)}(t)) &= \frac{1}{\mathbf{V}(t)} \cdot \left\{ -4 \cdot k_1 \cdot (\mathbf{V}(t) \cdot \mathbf{EG}(t)) \cdot (\mathbf{V}(t) \cdot \mathbf{D}^{(k)}(t)) + \frac{k_1}{K_1} \cdot (\mathbf{V}(t) \cdot \mathbf{M}(t)) \cdot (\mathbf{V}(t) \cdot \mathbf{H}^{(k)}(t)) + \right. \\
&\quad - 2 \cdot (\mathbf{V}(t) \cdot \mathbf{D}^{(k)}(t)) \cdot \left[\sum_{j=1}^{\xi_{N+1}} k_2(\xi_k, j) \cdot \left(2 \cdot (\mathbf{V}(t) \cdot \mathbf{P}_j(t)) + (\mathbf{V}(t) \cdot \mathbf{H}_j(t)) \right) \right] + \\
&\quad + (\mathbf{V}(t) \cdot \mathbf{M}(t)) \cdot \left[\sum_{j=\xi_k+1}^{\xi_{N+1}} \frac{k_2(\xi_k, j)}{K_2} \cdot \left(2 \cdot (\mathbf{V}(t) \cdot \mathbf{D}_j(t)) + (\mathbf{V}(t) \cdot \mathbf{H}_j(t)) \right) \right] + \\
&\quad - 2 \cdot (\xi_k - 1) \cdot (\mathbf{V}(t) \cdot \mathbf{D}^{(k)}(t)) \cdot \left[\frac{k_2(\xi_k, \xi_k)}{K_2} \cdot (\mathbf{V}(t) \cdot \mathbf{M}(t)) + 2 \cdot \frac{k_3(\xi_k, \xi_k)}{K_3} \cdot (\mathbf{V}(t) \cdot \mathbf{EG}(t)) \right] + \\
&\quad \left. + \left[\sum_{j=1}^{\xi_k-1} \left[2 \cdot k_2(\xi_k - j, j) \cdot (\mathbf{V}(t) \cdot \mathbf{D}_{\xi_k-j}(t)) \cdot (\mathbf{V}(t) \cdot \mathbf{H}_j(t)) + \frac{k_3(\xi_k - j, j)}{2} \cdot (\mathbf{V}(t) \cdot \mathbf{H}_{\xi_k-j}(t)) \cdot (\mathbf{V}(t) \cdot \mathbf{H}_j(t)) \right] \right] \right\} \tag{4.66}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\frac{d}{dt}(\mathbf{V}(t) \cdot \mathbf{EG}(t)) &= \frac{1}{\mathbf{V}(t)} \cdot \left\{ -4 \cdot (\mathbf{V}(t) \cdot \mathbf{EG}(t)) \cdot \left[\sum_{j=1}^{\xi_{N+1}} \frac{k_3(j,j)}{K_3} \cdot (j-1) \cdot [(\mathbf{V}(t) \cdot \mathbf{D}_j(t)) + (\mathbf{V}(t) \cdot \mathbf{P}_j(t)) + (\mathbf{V}(t) \cdot \mathbf{H}_j(t))] \right] \right\} + \\
&+ 2 \cdot \left[\sum_{j=1}^{\xi_{N+1}} [(\mathbf{V}(t) \cdot \mathbf{P}_j(t)) + (\mathbf{V}(t) \cdot \mathbf{H}_j(t))] \cdot \sum_{m=1}^{\xi_{N+1}} k_3(j,m) \cdot (\mathbf{V}(t) \cdot \mathbf{P}_m(t)) \right] + \\
&+ \left[\sum_{j=1}^{\xi_{N+1}} (\mathbf{V}(t) \cdot \mathbf{H}_j(t)) \cdot \sum_{m=1}^{\xi_{N+1}} \frac{k_3(j,m)}{2} \cdot (\mathbf{V}(t) \cdot \mathbf{H}_m(t)) \right] + \frac{k_1}{K_1} \cdot (\mathbf{V}(t) \cdot \mathbf{M}(t)) \cdot \left[\sum_{j=1}^{\xi_{N+1}} [2 \cdot (\mathbf{V}(t) \cdot \mathbf{P}_j(t)) + (\mathbf{V}(t) \cdot \mathbf{H}_j(t))] \right] + \quad (4.67) \\
&- 2 \cdot k_1 \cdot (\mathbf{V}(t) \cdot \mathbf{EG}(t)) \cdot \left[\sum_{j=1}^{\xi_{N+1}} [(\mathbf{V}(t) \cdot \mathbf{H}_j(t)) + 2 \cdot (\mathbf{V}(t) \cdot \mathbf{D}_j(t))] \right] + \\
&- (k_L \cdot \mathbf{A}) \cdot \mathbf{P}_{EG}^o \cdot \gamma_{\phi,EG} \cdot \phi_{EG} \cdot \left[1 - \frac{1}{\mathbf{P}_{EG}^o \cdot \gamma_{\phi,EG} \cdot \phi_{EG} + \mathbf{P}_M^o \cdot \gamma_{\phi,M} \cdot \phi_M} \right] + \mathbf{x}_{EG} \cdot \mathbf{L}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\frac{d}{dt}(\mathbf{V}(t) \cdot \mathbf{M}(t)) &= \frac{1}{\mathbf{V}(t)} \cdot \left\{ 2 \cdot k_1 \cdot (\mathbf{V}(t) \cdot \mathbf{EG}(t)) \cdot \left[\sum_{j=1}^{\xi_{N+1}} [(\mathbf{V}(t) \cdot \mathbf{H}_j(t)) + 2 \cdot (\mathbf{V}(t) \cdot \mathbf{D}_j(t))] \right] \right\} + \\
&- \frac{k_1}{K_1} \cdot (\mathbf{V}(t) \cdot \mathbf{M}(t)) \cdot \left[\sum_{j=1}^{\xi_{N+1}} [(\mathbf{V}(t) \cdot \mathbf{H}_j(t)) + 2 \cdot (\mathbf{V}(t) \cdot \mathbf{P}_j(t))] \right] + \\
&+ 4 \cdot \left[\sum_{j=1}^{\xi_{N+1}} (\mathbf{V}(t) \cdot \mathbf{P}_j(t)) \cdot \sum_{m=1}^{\xi_{N+1}} k_2(j,m) \cdot (\mathbf{V}(t) \cdot \mathbf{D}_m(t)) \right] + \quad (4.68) \\
&- 2 \cdot (\mathbf{V}(t) \cdot \mathbf{M}(t)) \cdot \left[\sum_{j=1}^{\xi_{N+1}} \frac{k_2(j,j)}{K_2} \cdot (j-1) \cdot [(\mathbf{V}(t) \cdot \mathbf{D}_j(t)) + (\mathbf{V}(t) \cdot \mathbf{H}_j(t)) + (\mathbf{V}(t) \cdot \mathbf{P}_j(t))] \right] + \\
&+ \left[\sum_{j=1}^{\xi_{N+1}} [2 \cdot (\mathbf{V}(t) \cdot \mathbf{P}_j(t)) + 2 \cdot (\mathbf{V}(t) \cdot \mathbf{D}_j(t)) + (\mathbf{V}(t) \cdot \mathbf{H}_j(t))] \cdot \sum_{m=1}^{\xi_{N+1}} k_2(j,m) \cdot (\mathbf{V}(t) \cdot \mathbf{H}_m(t)) \right] + \\
&- (k_L \cdot \mathbf{A}) \cdot \mathbf{P}_M^o \cdot \gamma_{\phi,M} \cdot \phi_M \cdot \left[1 - \frac{1}{\mathbf{P}_{EG}^o \cdot \gamma_{\phi,EG} \cdot \phi_{EG} + \mathbf{P}_M^o \cdot \gamma_{\phi,M} \cdot \phi_M} \right] + \mathbf{x}_M \cdot \mathbf{L}
\end{aligned}$$

onde as variáveis P, H e D dentro dos somatórios são dadas pelas seguintes aproximações funcionais, conforme visto anteriormente:

$$\mathbf{P}_i = \left(\mathbf{P}^{(k+1)} \right) \binom{i - \xi_k}{\xi_{k+1} - \xi_k} \cdot \left(\mathbf{P}^{(k)} \right) \binom{\xi_{k+1} - i}{\xi_{k+1} - \xi_k} \quad \text{com} \quad \xi_k \leq i < \xi_{k+1}. \quad (4.69)$$

$$\mathbf{H}_i = \left(\mathbf{H}^{(k+1)} \right) \binom{i - \xi_k}{\xi_{k+1} - \xi_k} \cdot \left(\mathbf{H}^{(k)} \right) \binom{\xi_{k+1} - i}{\xi_{k+1} - \xi_k} \quad \text{com} \quad \xi_k \leq i < \xi_{k+1}. \quad (4.70)$$

$$\mathbf{D}_i = \left(\mathbf{D}^{(k+1)} \right) \binom{i - \xi_k}{\xi_{k+1} - \xi_k} \cdot \left(\mathbf{D}^{(k)} \right) \binom{\xi_{k+1} - i}{\xi_{k+1} - \xi_k} \quad \text{com} \quad \xi_k \leq i < \xi_{k+1}. \quad (4.71)$$

A inicialização do sistema ($t = 0$) é feita segundo as condições operacionais de partida da reação, na forma:

$$\left\{ \begin{array}{ll} V(0) \cdot P^{(k)}(0) = 0 & \text{com } k=1,2,\dots,N+1 \\ V(0) \cdot H^{(k)}(0) = 0 & \text{com } k=1,2,\dots,N+1 \\ V(0) \cdot D^{(k)}(0) = 0 & \text{com } k=2,3,\dots,N+1 \\ V(0) \cdot D^{(1)}(0) = 2.0 \text{ moles} \\ V(0) \cdot EG(0) = 4.0 \text{ moles} \\ V(0) \cdot M(0) = 0 \end{array} \right. \quad (4.72)$$

Resolvendo o sistema de equações resultante da aplicação da técnica de elementos finitos para um comprimento de cadeia máximo $i_{\text{maximo}} = 350$ e para $N = 26$ elementos, é possível observar na Figura 4.11 que a evolução da CDPM calculada com a técnica de elementos finitos apresentou um resultado excelente, quando comparada à evolução da CDPM calculada pelos balanços completos. É importante notar também que, ao contrário da técnica de colocação ortogonal, a técnica de elementos finitos foi aplicada nos dois estágios (oligomerização e policondensação) de formação do PET, demonstrando que esta técnica é adequada para resolver o problema inteiramente. Os sistemas de equações algébrico-diferenciais formados tanto pelos balanços completos como pelos balanços transformados pela técnica numérica de elementos finitos foram resolvidos utilizando-se o código DASSL (Petzold, 1989).

Avaliando-se também os resultados da abordagem numérica em termos das espécies voláteis removidas como condensado (EG e M) e em termos da variação volumétrica durante a reação, é possível confirmar na Figura 4.12 que o método descreve de forma adequada tais variáveis do sistema.

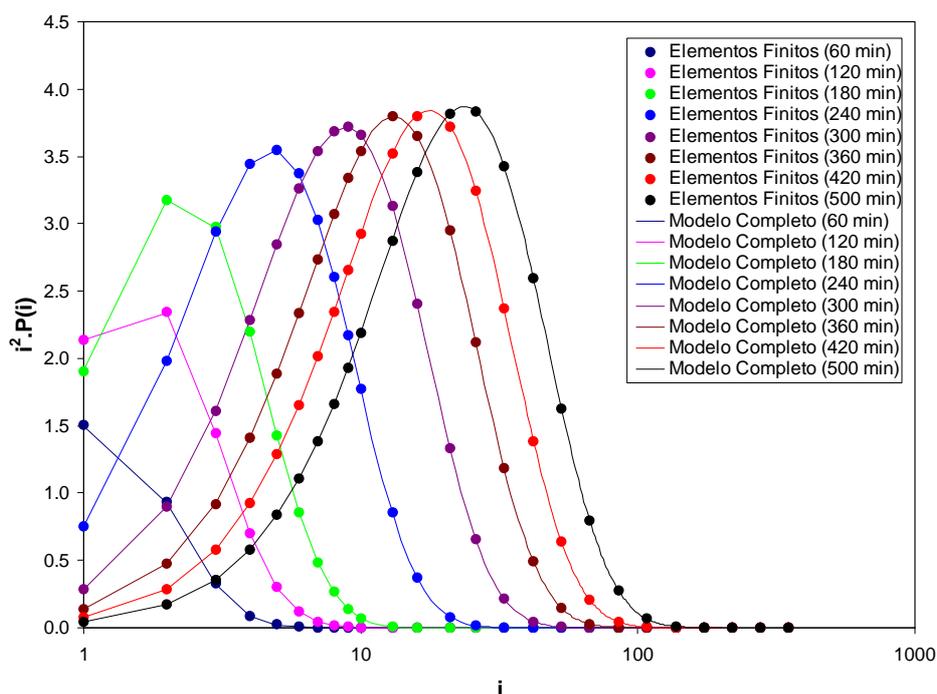


Figura 4.11 – Evolução da CDPM do PET durante os estágios de oligomerização e policondensação – comparação entre os resultados obtidos pela técnica de elementos finitos e pela resolução completa dos balanços para as espécies poliméricas (*benchmark*).

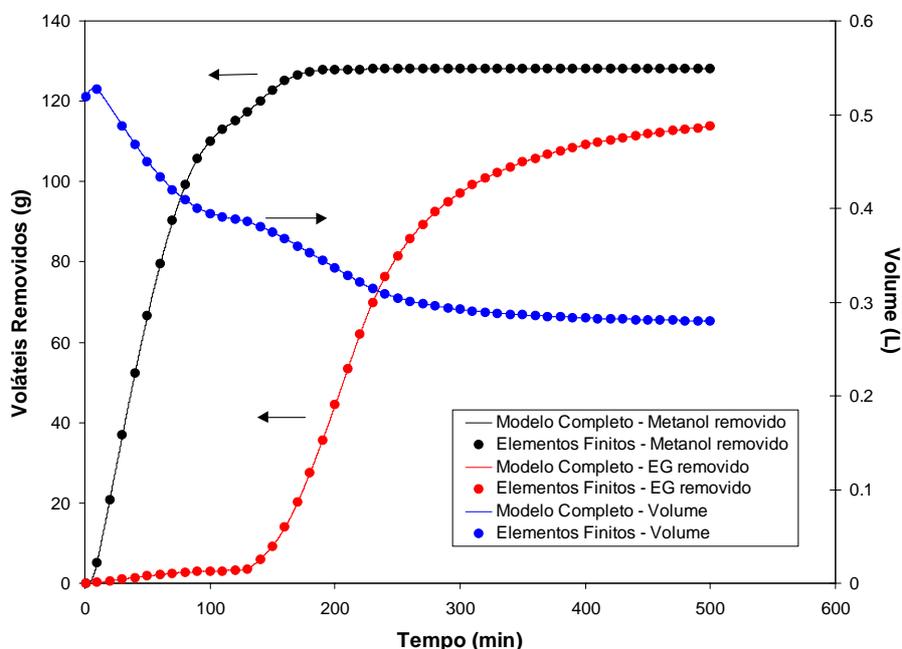


Figura 4.12 – Evolução da CDPM do PET durante os estágios de oligomerização e policondensação – comparação entre os resultados obtidos pela técnica de elementos finitos e pela resolução completa dos balanços para as espécies poliméricas (*benchmark*).

4.4) Conclusões

Um modelo matemático foi desenvolvido para os estágios de oligomerização e policondensação em estado fundido do PET. Uma simplificação do modelo foi feita em termos do mecanismo cinético, admitindo-se as principais etapas de reação relativas à formação do PET. As questões referentes à transferência de massa, ao equilíbrio termodinâmico e à variação do volume do meio reacional foram consideradas no desenvolvimento do modelo cinético. Duas abordagens numéricas foram estudadas com o propósito de reduzir a dimensão do sistema algébrico diferencial de infinitas equações resultantes do modelo desenvolvido. A primeira abordagem estudada foi o método de colocação ortogonal com adaptação da função de referência durante a resolução do problema. A segunda abordagem foi o método de elementos finitos com uma aproximação exponencial (na forma da curva de Flory) em cada elemento.

Com relação à técnica de colocação ortogonal, uma modificação na abordagem de adaptação foi proposta com a finalidade de calcular adequadamente a evolução da CDPM durante a polimerização do PET. Oscilações verificadas freqüentemente na região de altos pesos moleculares, resultantes das aproximações polinomiais, foram evitadas considerando que, nesta região, a CDPM segue uma distribuição do tipo Flory. Durante a estratégia de adaptação, a CDPM obtida como solução no instante de integração anterior foi admitida como função de referência para o intervalo de integração seguinte, preenchendo-se 5% (em área da distribuição) da região de altos pesos moleculares com uma curva de Flory equivalente. Os resultados de simulação da evolução da CDPM, da evolução de EG removido e da variação volumétrica ao longo da policondensação, obtidos com a aplicação da técnica de colocação ortogonal e com a estratégia proposta para a adaptação da função de referência, foram bastante satisfatórios quando comparados aos resultados obtidos através da resolução completa dos balanços molares (usada como *benchmark*). É importante salientar que esta abordagem numérica foi utilizada apenas na descrição do estágio de policondensação em estado fundido para formação do PET. A boa descrição dos resultados simulados permitiu concluir que esta abordagem é adequada para reduzir a dimensão do sistema de equações e é robusta para resolver o modelo cinético desenvolvido.

Com relação à técnica de elementos finitos, foi proposta uma aproximação funcional na forma exponencial (curva de Flory) dentro de cada elemento (ou subintervalo) do domínio discreto referente ao tamanho de cadeia. Os resultados de simulação para a evolução da CDPM, da remoção de voláteis e do volume reacional, durante os estágios de oligomerização e policondensação do PET, mostraram que as respostas obtidas com esta técnica numérica são equivalentes às respostas obtidas com a resolução completa dos balanços molares (*benchmark*). A simplicidade de implementação e flexibilidade de representação desta técnica, aliadas à capacidade de redução da dimensão do sistema de equações, podem ser apontadas como vantagens significativas desta abordagem.

A avaliação das duas abordagens propostas demonstra que ambas técnicas podem ser aplicadas para resolver adequadamente o sistema de infinitas equações algébrico-diferenciais, resultando na evolução da CDPM, que é o principal interesse na modelagem cinética apresentada. A abordagem de colocação ortogonal avaliada apresenta a vantagem de reduzir o sistema a um número de equações menor que a abordagem de elementos finitos proposta. Por outro lado, a colocação ortogonal apresenta a desvantagem de só poder ser usada em problemas onde uma função de referência inicial é conhecida. Por esta razão ela só foi utilizada no estágio de policondensação, onde a resposta da oligomerização serviu de função de referência para no cálculo do estágio de policondensação. Já a técnica de elementos finitos, apesar de necessitar de um número maior de equações, pode ser utilizada para descrever inteiramente os dois estágios estudados.

Com relação ao desempenho computacional de ambas as técnicas, praticamente não houve diferença de desempenho entre as duas abordagens. Considerando as simulações apresentadas neste capítulo (Figuras 4.7 e 4.11), o tempo computacional num PC Pentium 4 – 3.00GHz foi de aproximadamente 17 segundos para a técnica de colocação ortogonal e 21 segundos para a técnica de elementos finitos.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Resumo: Neste capítulo são apresentados os resultados comparativos entre as respostas do modelo matemático com os dados experimentais. O processo de estimação dos parâmetros do modelo matemático é realizado e validações são feitas com alguns conjuntos de dados experimentais. Os resultados mostram que o modelo matemático descreve de forma satisfatória o sistema de oligomerização e policondensação em estado fundido do PET, tanto em termos da remoção de condensado como em termos da evolução da CDPM.

5.1) Introdução

Foi discutido anteriormente que a maioria dos trabalhos publicados sobre a modelagem matemática dos estágios de oligomerização e policondensação em estado fundido do PET não leva em conta informações da CDPM do polímero durante a reação. Em geral, os parâmetros dos modelos são estimados com base apenas em dados relativos ao condensado produzido. Somente no caso do estágio de oligomerização (transesterificação) é que alguns trabalhos consideram a evolução das espécies oligoméricas para ajustar os parâmetros dos modelos. Além disso, existe uma grande discussão no que diz respeito às constantes cinéticas dos modelos publicados. Dependendo do tipo de catalisador e das condições de reação, diferentes valores para as constantes cinéticas das diversas etapas de reação são apresentados. Há também informações conflitantes a respeito da ordem de reação do catalisador quanto à dependência das taxas das reações envolvidas em relação ao catalisador. Em todos os trabalhos, a hipótese de igual reatividade para as espécies químicas é admitida. Não são considerados os efeitos relativos à mobilidade segmental das macromoléculas (em função do tamanho das cadeias poliméricas) sobre as constantes cinéticas nem sobre a mudança de concentração do catalisador ao longo da reação, que ocorre devido à redução volumétrica do meio reacional. Resumidamente, grande parte dos modelos matemáticos apresentados na

literatura, incluindo os trabalhos mais recentes, utilizam o mesmo conjunto de parâmetros cinéticos utilizados nos trabalhos clássicos de Ravindranath e Mashelkar para descrever a oligomerização e policondensação do PET. Logo, é importante ressaltar a necessidade de uma investigação mais detalhada da estimativa dos parâmetros do sistema em questão.

Para investigar as questões apontadas, foram levantados dados experimentais neste estudo, conforme visto no Capítulo 3, que mostram a evolução da CDPM do polímero e da composição do condensado removido ao longo dos dois estágios (oligomerização e policondensação) para diferentes concentrações iniciais dos reagentes, diferentes perfis de temperatura da reação e diferentes perfis de pressão no estágio de policondensação. Uma parte dos dados foi usada para estimação dos parâmetros do modelo matemático e uma outra foi usada para validação do mesmo, estando todos os resultados apresentados nas seções seguintes. Também, conforme visto no Capítulo 4, foi desenvolvido um modelo matemático rigoroso para descrever a oligomerização e a policondensação do PET e foram propostas abordagens numéricas para resolução do modelo.

De posse dos dados experimentais e do modelo matemático do sistema, foi realizado o processo de estimação dos parâmetros do modelo, buscando-se principalmente uma descrição confiável da CDPM ao longo da polimerização do PET.

5.2) Estimação de parâmetros do modelo matemático

O problema de estimação dos parâmetros de um modelo matemático consiste na busca de valores para os parâmetros, de forma que respostas do modelo estejam o mais próximo possível dos dados experimentais. Para estar o mais próximo possível dos dados experimentais é necessário minimizar os desvios entre os valores calculados pelo modelo matemático e os dados experimentais. A soma dos desvios é representada por uma função chamada função objetivo. A minimização da função objetivo, variando-se os parâmetros do modelo, leva ao conjunto de parâmetros que melhor descreve os resultados do modelo comparativamente aos dados experimentais.

Como já mencionado, nas corridas realizadas neste estudo foram levantados dados experimentais sobre a CDPM do polímero e sobre a remoção de condensado (metanol e EG)

ao longo da polimerização. Desta forma, a função objetivo proposta aqui leva em conta estas informações experimentais e é representada por:

$$F = \sum_{i=1}^{n1} \left[\frac{(j \cdot P_j)_{\text{exp}} - (j \cdot P_j)_{\text{cal}}}{\alpha 1} \right]^2 + \sum_{i=1}^{n2} \left[\frac{(M)_{\text{exp}} - (M)_{\text{cal}}}{\alpha 2} \right]^2 + \sum_{i=1}^{n3} \left[\frac{(EG)_{\text{exp}} - (EG)_{\text{cal}}}{\alpha 3} \right]^2 \quad (5.1)$$

onde:

- os índices exp e cal indicam os valores experimentais e calculados, respectivamente;
- n1, n2 e n3 são os números de dados experimentais para as respectivas variáveis;
- $(j \cdot P_j)$ é a massa de polímero com tamanho de cadeia j na distribuição de pesos moleculares (em massa) para um determinado tempo de reação;
- (M) é fração acumulada de metanol removido como condensado para um determinado tempo de reação;
- (EG) é fração acumulada de etileno glicol removido como condensado para um determinado tempo de reação;
- $\alpha 1$, $\alpha 2$ e $\alpha 3$ são pesos usados para ponderar e corrigir ordens de grandeza das respectivas variáveis.

O primeiro termo somatório na Equação 5.1 representa o desvio total (quadrático) entre as CDPMs experimentais e calculadas em base mássica ($j \cdot P_j$). Outras formas de representação da CDPM como P_j e $j^2 \cdot P_j$ poderiam ter sido usadas no cômputo dos desvios durante o processo de estimação dos parâmetros. No entanto, a minimização da soma dos desvios quadráticos quando a CDPM é representada pela forma $j^2 \cdot P_j$ apresenta melhores ajustes na faixa de altos pesos moleculares da CDPM, enquanto a minimização da soma dos desvios quadráticos quando a CDPM é representada pela forma P_j apresenta melhores ajustes na faixa de baixos pesos moleculares. No primeiro caso, há uma ponderação da concentração do polímero na forma $j^2 \cdot P_j$, o que superestima a região de pesos moleculares elevados. No segundo caso, como não há qualquer ponderação da concentração (P_j), as cadeias de baixos pesos moleculares são mais valorizadas. Portanto, neste trabalho a representação dos desvios da CDPM em base mássica ($j \cdot P_j$) foi escolhida e aplicada na função objetivo (Equação 5.1)

por ponderar de forma intermediária a concentração do polímero na CDPM durante o processo de estimação dos parâmetros.

Inicialmente, o modelo reduzido apresentado no capítulo anterior, que inclui um mecanismo cinético composto pelas principais etapas de reação, foi utilizado no processo de estimação de parâmetros. Duas razões levaram à escolha inicial do modelo reduzido. A primeira razão é que a aplicação do modelo completo no processo de estimação de parâmetros resultaria, a princípio, num esforço computacional excessivo, já que o modelo completo apresenta um número considerável de constantes cinéticas relativas às várias etapas de reação. Desta forma, a escolha do modelo reduzido possibilita um estudo inicial que leva em conta as reações principais, sendo que, se necessário, posteriormente, o mecanismo pode ser ampliado gradualmente. A segunda razão diz respeito à falta de dados experimentais relativos à formação de produtos laterais (DEG, acetaldeído, ácido carboxílico, água, etc.) ao longo dos dois estágios (oligomerização e policondensação). Apenas dados da formação de alguns produtos laterais (DEG, acetaldeído e COOH) foram obtidos ao final da policondensação, portanto, nenhuma informação sobre os produtos laterais foi obtida ao longo de todos os estágios da polimerização. Além disso, os dados obtidos ao final da policondensação são informações que dizem respeito apenas às quantidades em termos de grupos funcionais (como apresentado no Capítulo 3), já que não existe uma técnica analítica que permita quantificar a distribuição de pesos moleculares de cada espécie funcional; ou seja, uma técnica que possa separar as cadeias do polímero por tamanho (como é no caso do GPC) e, ao mesmo tempo, por grupos funcionais.

Com base nestas considerações, o modelo reduzido foi utilizado no processo de estimação de parâmetros visando descrever o comportamento das reações principais.

Os seguintes parâmetros podem ser observados no modelo reduzido:

- $k_1, k_2(n,m), k_3(n,m)$ representam as constantes cinéticas;
- K_1, K_2, K_3 representam as constantes de equilíbrio químico das reações principais;
- P_M^o e P_{EG}^o são pressões de vapor do metanol e do etileno glicol;

- ρ_M , ρ_{EG} e $\rho_{polimero}$ representam as densidades do metanol, do etileno glicol e do polímero, respectivamente;
- χ é o parâmetro de Flory-Huggins para a interação do solvente com o polímero;
- $(k_{L,M} \cdot A)$ e $(k_{L,EG} \cdot A)$ são os coeficientes globais de transferência de massa para o metanol e para o etileno glicol.

Alguns destes parâmetros foram fixados com valores obtidos a partir de dados reportados na literatura, conforme mostra a Tabela 5.1. Os outros parâmetros foram considerados como parâmetros a serem estimados.

As constantes cinéticas, admitidas como parâmetros a serem estimados, foram escritas na forma da equação de Arrhenius, como:

$$k_1 = \exp\left(\frac{E_1}{R \cdot T} + b_1\right) \quad (5.2)$$

$$k_2 = \exp\left(\frac{E_2}{R \cdot T} + b_2\right) \quad (5.3)$$

$$k_3 = \exp\left(\frac{E_3}{R \cdot T} + b_3\right) \quad (5.4)$$

onde: E_1 , E_2 e E_3 são as energias de ativação e b_1 , b_2 e b_3 são os fatores de frequência para as respectivas etapas de reação.

As constantes de equilíbrio foram admitidas como a razão entre as constantes cinéticas da reação direta e da reação reversa, sendo as constantes cinéticas das reações reversas admitidas também na forma de Arrhenius, com mesma energia de ativação da reação direta (E_1 , E_2 e E_3), mas com diferentes fatores de frequência (c_1 , c_2 e c_3), como mostram as Equações 5.5 a 5.7.

$$K_1 = \frac{k_1}{k_1'} \Rightarrow k_1' = \exp\left(\frac{E_1}{R \cdot T} + c_1\right). \quad (5.5)$$

$$K_2 = \frac{k_2}{k_2'} \Rightarrow k_2' = \exp\left(\frac{E_1}{R \cdot T} + c_2\right). \quad (5.6)$$

$$K_3 = \frac{k_3}{k_3'} \Rightarrow k_3' = \exp\left(\frac{E_3}{R \cdot T} + c_3\right). \quad (5.7)$$

A partir destas considerações, o processo de estimação (levando em conta o modelo reduzido) resultou num total de 11 parâmetros a serem estimados: E1, E2, E3, b1, b2, b3, c1, c2, c3, $(k_{L,M} \cdot A)$ e $(k_{L,EG} \cdot A)$.

Pressão de Vapor (Pa)	$P_M^o = 10^{\left[10.541 - \frac{1867.9}{T}\right]}$
	$P_{EG}^o = 10^{\left[11.521 - \frac{3066.5}{T}\right]}$
Densidade (g/L)	$\rho_M = \frac{PM_M}{V_M}$
	$\rho_{EG} = \frac{PM_{EG}}{V_{EG}}$
	$\rho_{Polimero} = 1410$
Volume molar (L/mol)	$v_M = 0.0435 \cdot [1 + 0.0014 \cdot (T - 413)]$
	$v_{EG} = 0.0606 \cdot [1 + 0.0014 \cdot (T - 413)]$
Parâmetro de Flory-Huggins	$\chi = 0.5$

Tabela 5.1 – Valores de parâmetros obtidos a partir de trabalhos publicados.

A minimização da função objetivo, no processo de estimação dos parâmetros, foi realizada através da técnica de otimização estocástica por enxame de partículas (PSO – *Particle Swarm Optimization* em inglês) (Eberhart e Kennedy, 1995) e através do código ESTIMA desenvolvido por Noronha *et al.* (1993), que é baseado em método determinístico de otimização. As estimações com a técnica de enxame de partícula foram feitas adotando-se uma população de 20 partículas e 20 iterações e os resultados dos parâmetros obtidos foram utilizados como chutes iniciais para execução do programa ESTIMA. O código ESTIMA, além da estimativa dos parâmetros, permite a obtenção de duas informações importantes: o

erro (desvio) dos parâmetros (que é uma medida de quão a estimativa do parâmetro é significativa) e a matriz de correlação dos parâmetros (que permite verificar o quão um parâmetro está correlacionado com um outro).

A cada iteração no processo de estimação dos parâmetros e minimização da função objetivo, o modelo matemático foi resolvido segundo a abordagem de elementos finitos, proposta para reduzir os balanços molares das espécies poliméricas, e o sistema de equações algébrico-diferenciais resultante foi resolvido usando-se o código DASSL (Petzold, 1989). Conforme discutido no capítulo anterior, a escolha da técnica proposta de elementos finitos deve-se ao fato de que a mesma pode ser usada desde o tempo inicial de reação no estágio de oligomerização até o final da policondensação, ao contrário da técnica de colocação ortogonal adaptativa que é aplicada apenas no estágio de policondensação e necessita de uma função de referência inicial para a resolução do problema. Também, na resolução do modelo durante o processo de estimação de parâmetros, os dados experimentais relativos aos perfis de temperatura e pressão, à concentração dos catalisadores e às quantidades dos reagentes iniciais (DMT e EG) praticados nas corridas experimentais foram alimentados ao modelo como variáveis de entrada. Adicionalmente, os instantes correspondentes à constituição das amostras de condensado removido bem como os tamanhos de cadeia referentes à CDPM experimental foram também alimentados ao modelo como variáveis de entrada para que as respostas do mesmo fossem comparativas aos dados experimentais.

5.3) Resultados da estimação de parâmetros

A estimação de parâmetros torna-se uma tarefa bastante complicada quando o modelo matemático apresenta uma estrutura fortemente não-linear ou quando o mesmo dispõe de um número significativo de parâmetros. Nestas situações, é comum haver altas correlações entre os parâmetros e multiplicidade de conjuntos de parâmetros que levam a função objetivo a um mesmo mínimo. Desta forma, durante o processo de estimação de parâmetros é necessária uma investigação minuciosa para que parâmetros confiáveis possam ser obtidos.

Neste estudo, as estimatóes foram realizadas usando cada CDPM (ao longo da polimerização) independentemente e todas as CDPMs (em evolução durante a polimerização) conjuntamente. A idéia de fazer a estimação com todas as CDPMs em conjunto ou fazer com uma CDPM de cada vez ao longo da polimerização foi para observar se os parâmetros

variavam ou não ao longo da reação. Parece estranho falar numa variação de parâmetro ao longo da polimerização, mas é possível que o mesmo possa estar relacionado com mudanças no sistema ou ser função de variáveis do problema. Por exemplo, o aumento do peso molecular do polímero durante a reação eleva os efeitos viscosos do sistema e, portanto, apresenta influência sobre a transferência de massa e sobre a cinética da polimerização.

Também, algumas tentativas de procedimento para a estimação dos parâmetros foram inicialmente realizadas sem sucesso. Uma destas tentativas foi o uso das mesmas constantes cinéticas e constantes de equilíbrio reportadas na maioria dos trabalhos publicados, estimando-se apenas as constantes de transferência de massa ($(k_{L,M} \cdot A)$ e $(k_{L,EG} \cdot A)$), porém os resultados não ajustaram bem os dados experimentais. A tentativa de estimação de todos os parâmetros ($E_1, E_2, E_3, b_1, b_2, b_3, c_1, c_2, c_3, (k_{L,M} \cdot A)$ e $(k_{L,EG} \cdot A)$) simultaneamente resultou em fortes correlações entre alguns parâmetros.

O procedimento que permitiu obter as melhores estimativas foi realizado separando o problema de acordo com os dois estágios: oligomerização e policondensação. Na estimação do estágio de oligomerização, as constantes cinéticas e de equilíbrio relativas às etapas de transesterificação e a constante de transferência de massa do metanol foram estimadas, fixando-se, a princípio, os valores das constantes cinéticas e de equilíbrio da policondensação e de transferência de massa do EG. Por outro lado, na estimação do estágio de policondensação, apenas as constantes cinéticas e de equilíbrio relativas a policondensação, juntamente com a constante de transferência de massa do EG foram estimadas, sendo as constantes da transesterificação mantidas com os valores estimados no estágio anterior. O procedimento foi repetido considerando as novas estimativas como chutes iniciais em busca de um mínimo ainda melhor para a função objetivo. As melhores estimativas foram obtidas quando uma CDPM de cada vez foi utilizada no processo de estimação.

A Tabela 5.2 mostra o resultado dos parâmetros estimados para a reação R2 cujas condições experimentais estão apresentadas na Tabela 3.4. Durante o processo de estimação, observou-se que apenas a variação do parâmetro b_3 ao longo da policondensação mostrou-se significativa. Na Tabela 5.2 os valores de b_3 em t_1 a t_4 correspondem às estimativas deste parâmetro, ao longo da polimerização, para as respectivas CDPMs experimentais. É possível observar nas Figuras 5.1 e 5.2 a qualidade do ajuste dos resultados calculados, usando estes

parâmetros, com os dados experimentais da evolução da CDPM e da remoção de condensado (metanol e EG) durante os estágios de oligomerização e policondensação.

Parâmetro	Valor	Desvio Padrão	
E1	19335.3	654.371	
E2	19671.4	2176.82	
E3	16314.8	2956.31	
b1	15.897	0.396	
b2	13.118	0.684	
b3	t1	10.623	0.2297
	t2	11.026	0.0516
	t3	11.575	0.0294
	t4	11.583	0.0303
c1	13.524	7.304	
c2	14.680	3.683	
c3	9.701	2.925	
$(k_{L,M} \cdot A)$	4.30908E-06	2.383E-06	
$(k_{L,EG} \cdot A)$	3.02051E-05	1.297E-05	

Tabela 5.2 – Parâmetros estimados para a reação R2.

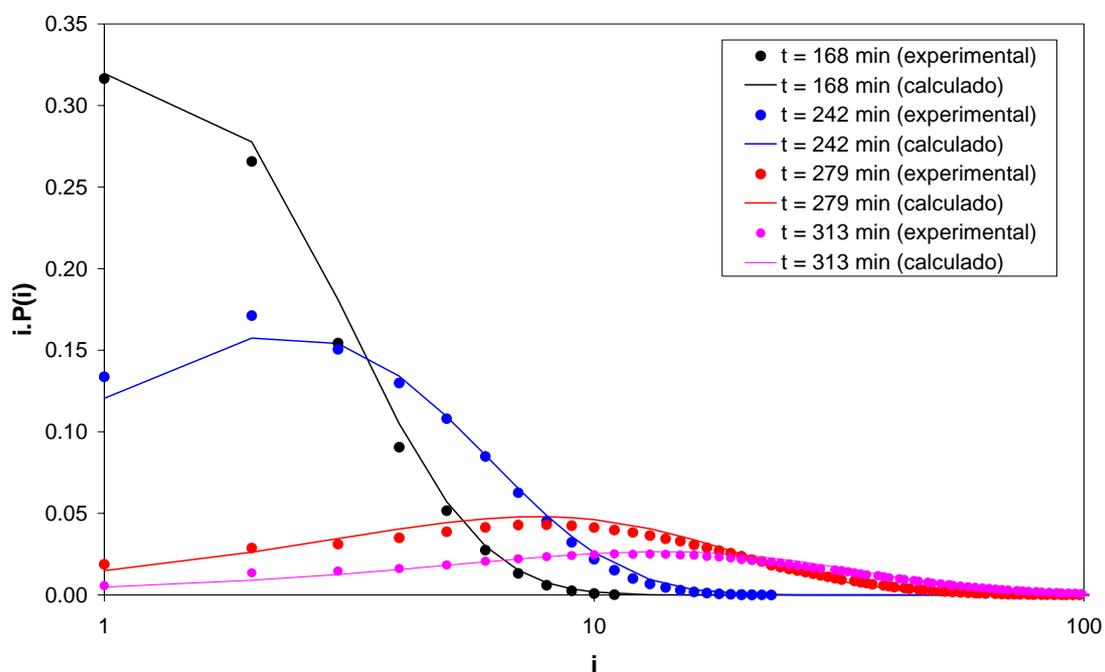


Figura 5.1 – Comparação entre resultados calculados (obtidos com os parâmetros da Tabela 5.2) e experimentais da evolução da CDPM ao longo da corrida experimental R2.

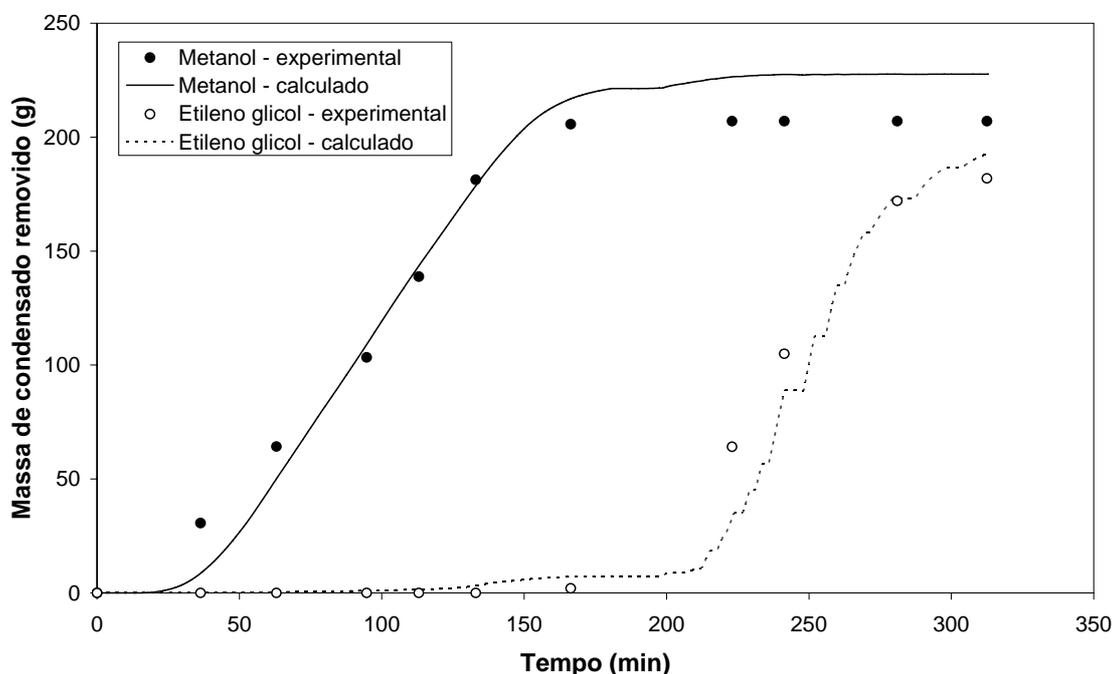


Figura 5.2 – Comparação entre resultados calculados (obtidos com os parâmetros da Tabela 5.2) e experimentais do condensado removido cumulativamente durante a corrida R2.

A concepção da possibilidade de variação de um parâmetro ao longo da reação em função de mudanças no sistema foi evidenciada com a estimação do parâmetro b_3 (fator de frequência das reações diretas referentes às etapas de policondensação). Uma avaliação da dependência funcional deste parâmetro com a concentração de catalisador da policondensação (Sb^{+3}) foi realizada. A Figura 5.3 mostra a existência de uma tendência do parâmetro b_3 com a concentração do catalisador Sb^{+3} . Como não existe informação experimental da concentração do catalisador ao longo da policondensação, tal concentração foi obtida dividindo-se a massa de catalisador (adicionada experimentalmente no início do estágio da policondensação) pelo volume da fase líquida calculado através do modelo matemático.

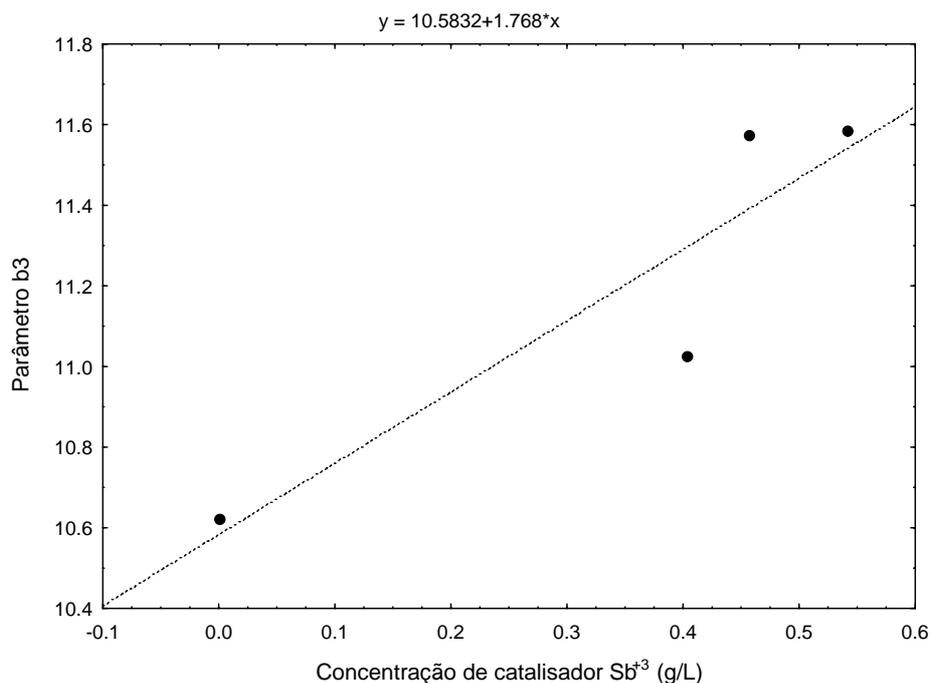


Figura 5.3 – Tendência verificada entre o parâmetro b3 e a concentração do catalisador Sb³⁺ para a corrida experimental R2.

De forma análoga ao procedimento de estimação adotado para a corrida experimental R2, também foram realizadas as mesmas considerações para a corrida experimental R3 cujas condições experimentais estão apresentadas na Tabela 3.4. A Tabela 5.3 mostra o resultado das estimativas para o parâmetro b3 usando os dados da reação R3. Todos os outros parâmetros foram admitidos iguais aos valores estimados no caso anterior. É possível observar nas Figuras 5.4 e 5.5 um bom ajuste dos resultados calculados, usando tais parâmetros, com os dados experimentais da evolução da CDPM e da remoção de condensado (metanol e EG) durante os estágios de oligomerização e policondensação.

Parâmetro		Valor	Desvio Padrão
b3	t1	1.06232E+01	5.55834E-02
	t2	1.08263E+01	4.40839E-02
	t3	1.08704E+01	4.95708E-02
	t4	1.08704E+01	5.58271E-02

Tabela 5.3 – Estimativas do parâmetros b3 para a corrida experimental R3.

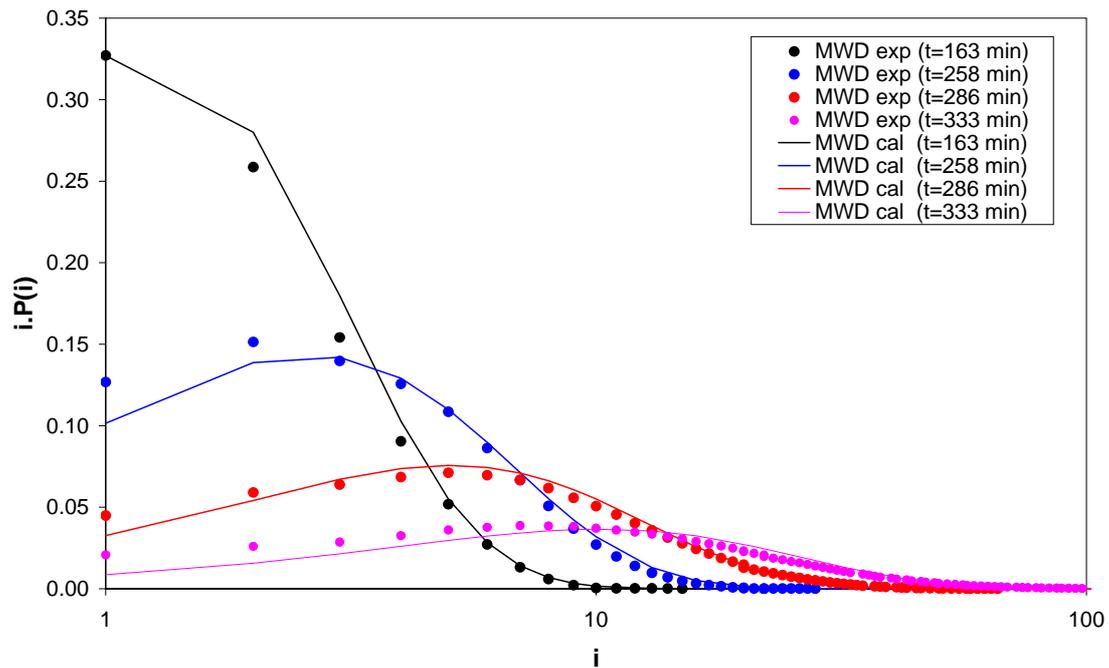


Figura 5.4 – Comparação entre resultados calculados (obtidos com os parâmetros das Tabelas 5.2 e 5.3) e experimentais da evolução da CDPM ao longo da corrida experimental R3.

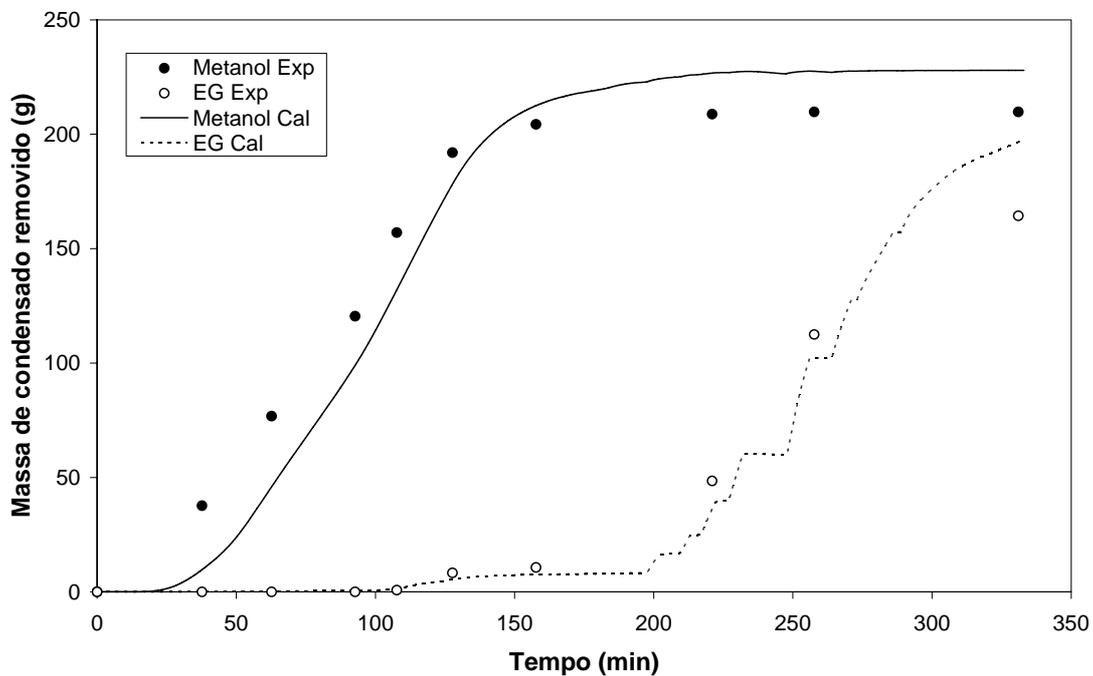


Figura 5.5 – Comparação entre resultados calculados (obtidos com os parâmetros das Tabelas 5.2 e 5.3) e experimentais do condensado removido cumulativamente durante a corrida R3.

Também, a avaliação da dependência funcional do parâmetro b_3 com a concentração de catalisador da policondensação (Sb^{+3}) foi realizada para a corrida experimental R3. O resultado pode ser observado na Figura 5.6 e mostra um excelente ajuste entre as duas variáveis. O ajuste entre o parâmetro b_3 e a concentração de catalisador é dado pela Equação 5.8 e será admitida na validação do modelo matemático, conforme descrito na próxima seção.

$$b_3 = 10.6236 + 0.7586 \cdot [Sb^{+3}]. \quad (5.8)$$

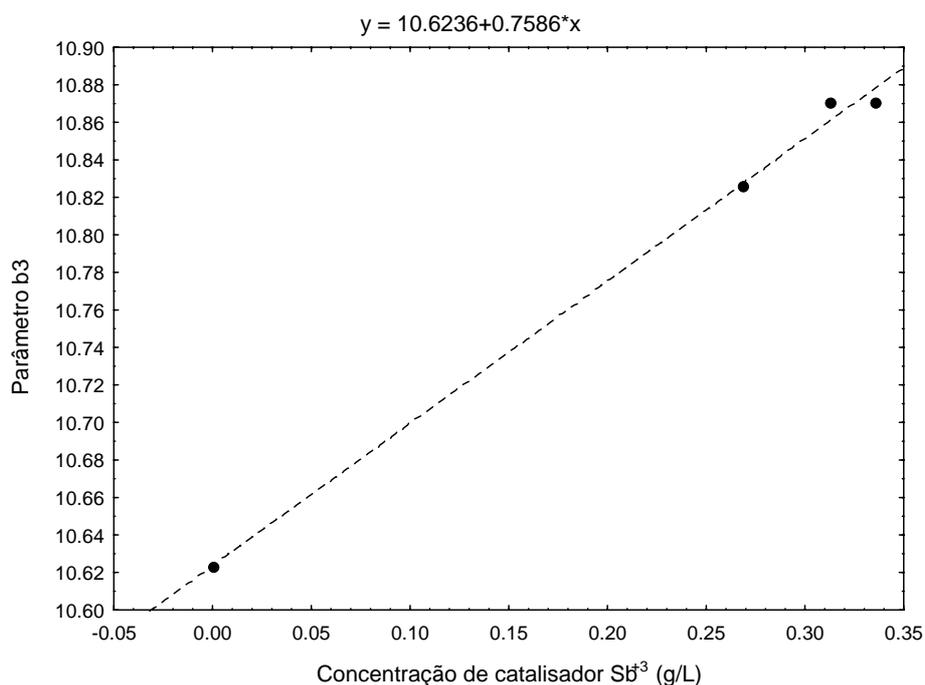


Figura 5.6 – Tendência verificada entre o parâmetro b_3 e a concentração do catalisador Sb^{+3} para a corrida experimental R3.

5.4) Validações

A partir do conjunto de parâmetros estimados para a reação R2 e, em particular, usando a aproximação funcional obtida com os valores estimados de b_3 e com a concentração de Sb^{+3} para os dados da reação R3, foram feitas validações do modelo matemático em outras corridas experimentais do conjunto apresentado na Tabela 3.4, sob diferentes condições de perfil de temperatura e pressão e concentração de catalisadores.

As Figuras 5.7 e 5.8 mostram um comparativo dos resultados calculados pelo modelo matemático e os dados experimentais da reação R4. Conforme pode ser visto no Anexo I, há diferença na concentração de catalisador da policondensação (Sb^{+3}) para esta reação em relação às reações R2 e R3. Também, é possível observar (Anexo I) diferenças significativas nas condições de perfil de temperatura e pressão das corridas R2, R3 e R4. É possível notar ainda que, devido às diferenças das condições operacionais, as amostras do polímero na reação R4 foram coletadas em tempos distintos das reações R2 e R3. Apesar de toda dessemelhança, os valores dos parâmetros e da dependência funcional (Equação 5.8) estimados a partir das reações R2 e R3 permitiram uma satisfatória descrição dos dados da corrida R4, o que parece ser uma boa validação do modelo.

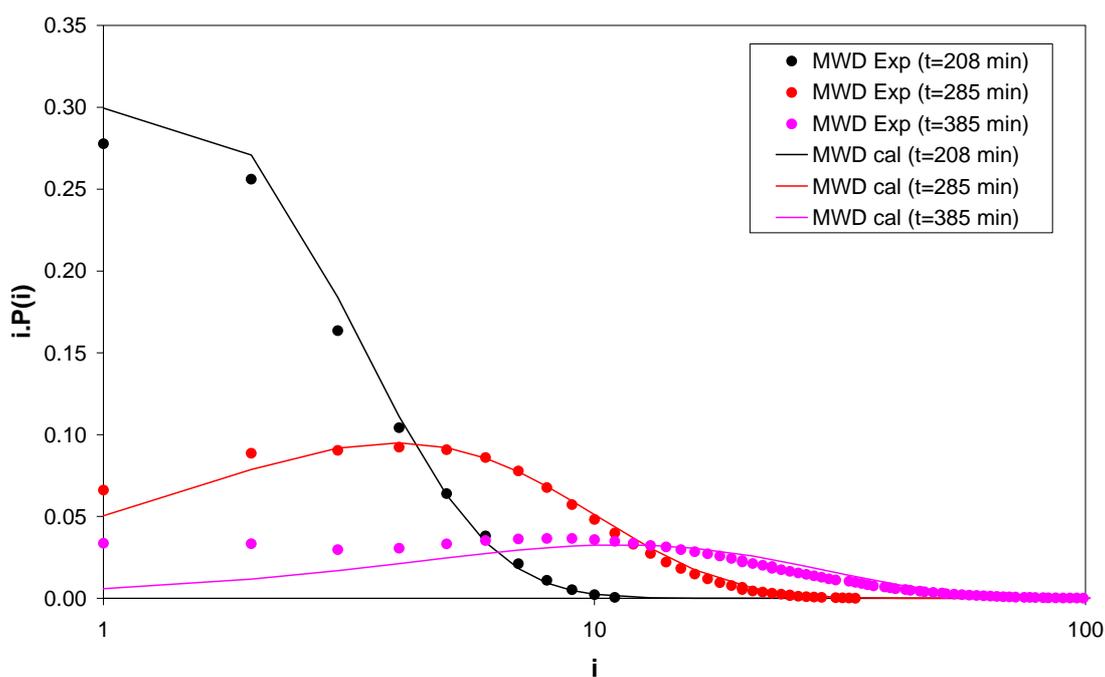


Figura 5.7 – Comparação entre resultados calculados (usando os parâmetros da Tabela 5.2 e a Equação 5.8) e experimentais da evolução da CDPM ao longo da corrida experimental R4.

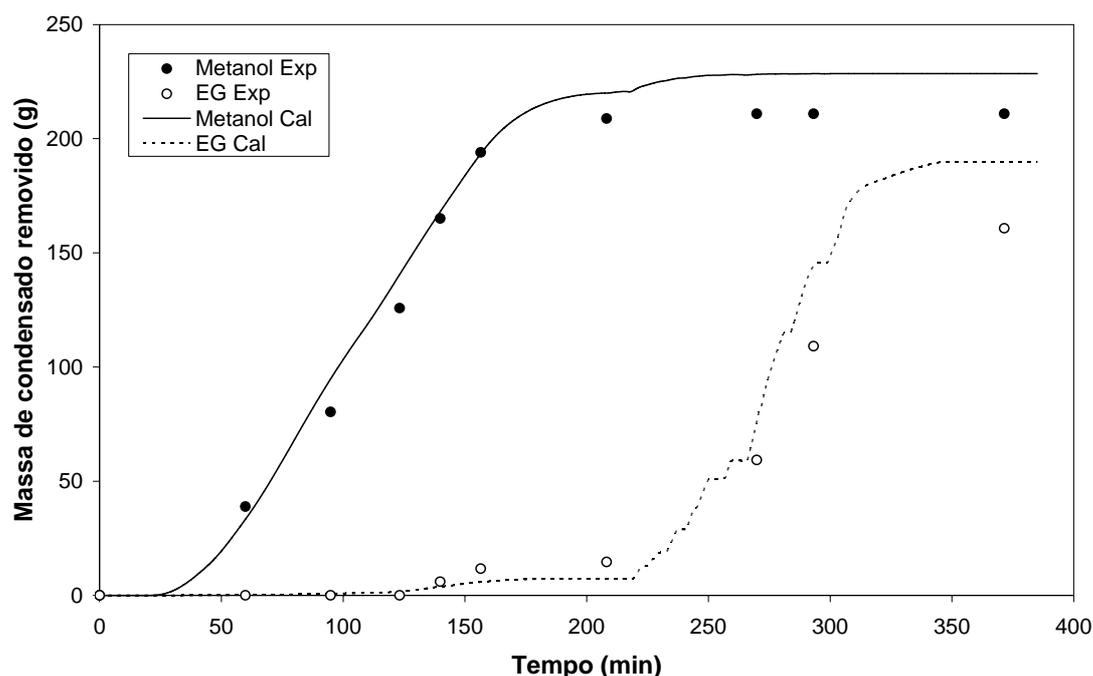


Figura 5.8 – Comparação entre resultados calculados (usando os parâmetros da Tabela 5.2 e a Equação 5.8) e experimentais do condensado removido cumulativamente para a corrida R4.

Fazendo o mesmo comparativo com as corridas R5 e R7, é possível observar através das Figuras 5.9 a 5.12 satisfatórios ajustes do modelo com os dados experimentais. De um modo geral, o que se pode notar é que as diferenças mais marcantes entre os resultados de modelagem e de experimento estão no EG removido, principalmente nos instantes mais próximos ao final da policondensação. Isto pode estar relacionado ao fato de que a constante de transferência de massa do EG ($(k_{L,EG} \cdot A)$), que apresenta grande influência sobre o resultado da remoção do EG, foi admitida com o mesmo valor ao longo de toda a reação. Como a diferença é sempre no sentido de um maior valor calculado quando comparado ao valor experimental, parece evidente que a constante de transferência de massa apresenta um valor maior do que o que realmente deveria ter ao final da reação. Não é de todo incompreensível dizer que a constante de transferência de massa do EG poderia apresentar uma dependência funcional com o peso molecular do polímero, por exemplo. O aumento dos efeitos viscosos na massa reacional devido ao crescimento das cadeias poliméricas pode dificultar a transferência de massa do sistema e, conseqüentemente, reduzir a remoção de condensado.

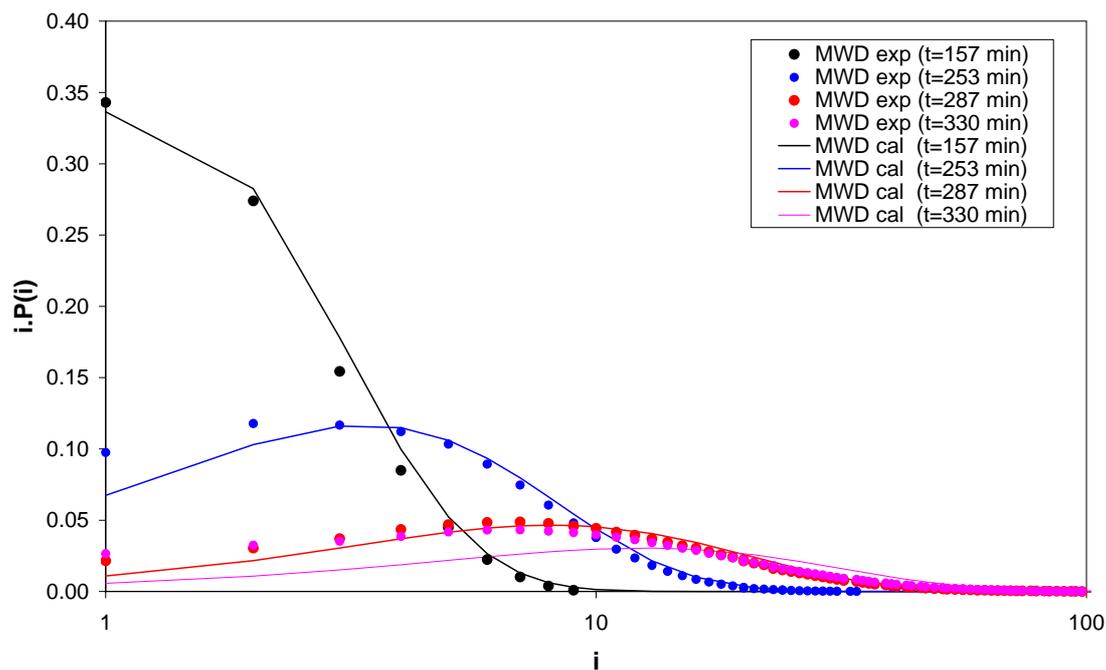


Figura 5.9 – Comparação entre resultados calculados (usando os parâmetros da Tabela 5.2 e a Equação 5.8) e experimentais da evolução da CDPM ao longo da corrida experimental R5.

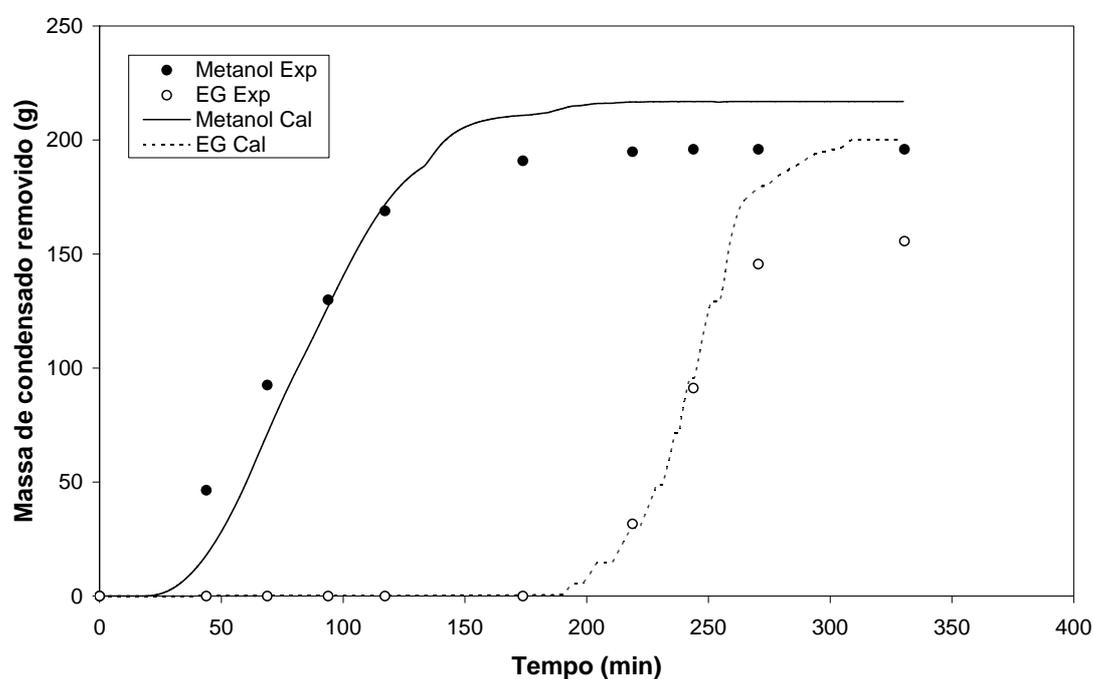


Figura 5.10 – Comparação entre resultados calculados (usando os parâmetros da Tabela 5.2 e a Equação 5.8) e experimentais do condensado removido cumulativamente para a corrida R5.

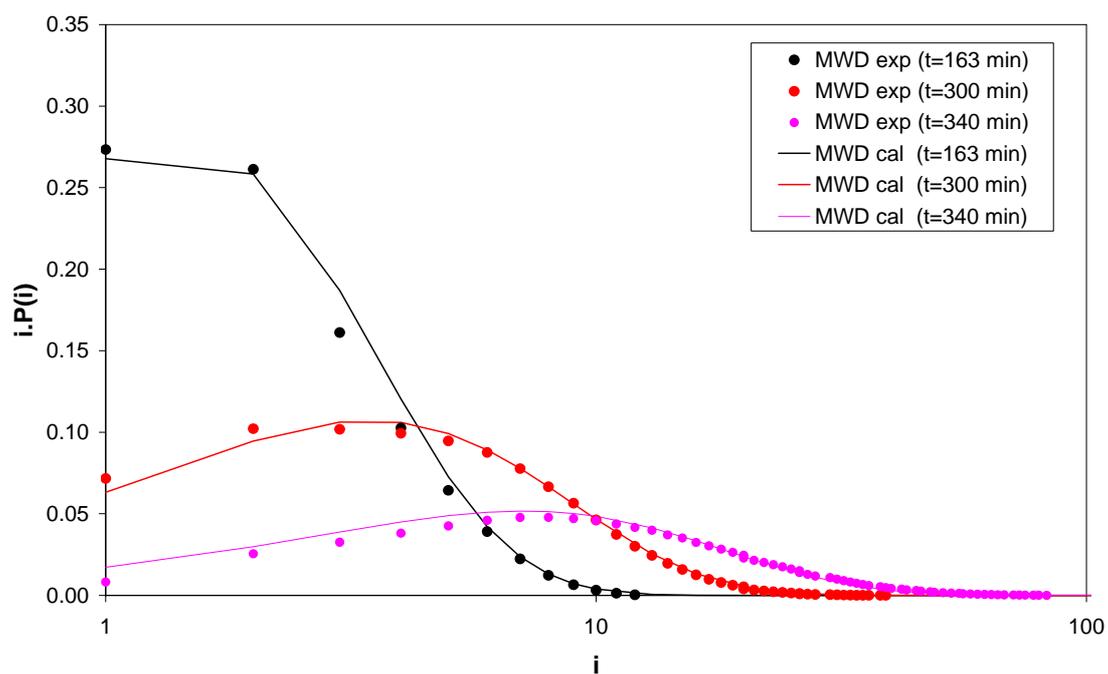


Figura 5.11 – Comparação entre resultados calculados (usando os parâmetros da Tabela 5.2 e a Equação 5.8) e experimentais da evolução da CDPM ao longo da corrida experimental R7.

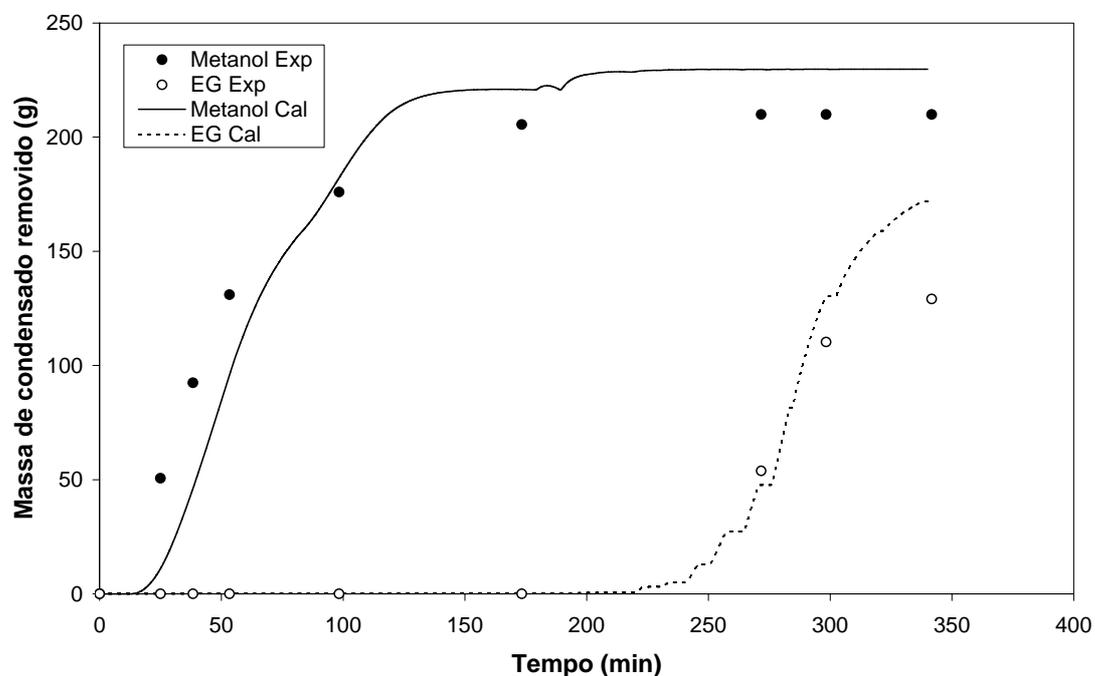


Figura 5.12 – Comparação entre resultados calculados (usando os parâmetros da Tabela 5.2 e a Equação 5.8) e experimentais do condensado removido cumulativamente para a corrida R7.

Uma investigação inicial avaliando a relação da constante de transferência de massa do EG ($k_{L,EG} \cdot A$) com o peso molecular do polímero foi feita no sentido de verificar o quão significativa é a melhoria dos resultados calculados quando tal suposição é admitida. A relação proposta foi na forma de uma relação exponencial da constante de transferência de massa do EG com o aumento do peso molecular expresso na forma do grau de polimerização (DP), segundo a Equação 5.9.

$$(k_{L,EG} \cdot A) = \alpha \cdot \exp(-\beta \cdot DP). \quad (5.9)$$

O parâmetro α na Equação 5.9 foi mantido com o mesmo valor do ($k_{L,EG} \cdot A$) estimado anteriormente (Tabela 5.2) e o parâmetro β foi estimado a partir dos dados experimentais da corrida R3, resultando em $\beta = 0.06$.

Novas validações foram realizadas aplicando-se a Equação 5.9 e os resultados mostraram que as diferenças sistemáticas observadas anteriormente entre a remoção do EG calculado e experimental foram reduzidas. Como exemplo, a validação da corrida R4 (incluindo a suposição de dependência da constante de transferência de massa do EG com o grau de polimerização) é apresentada nas Figuras 5.13 e 5.14.

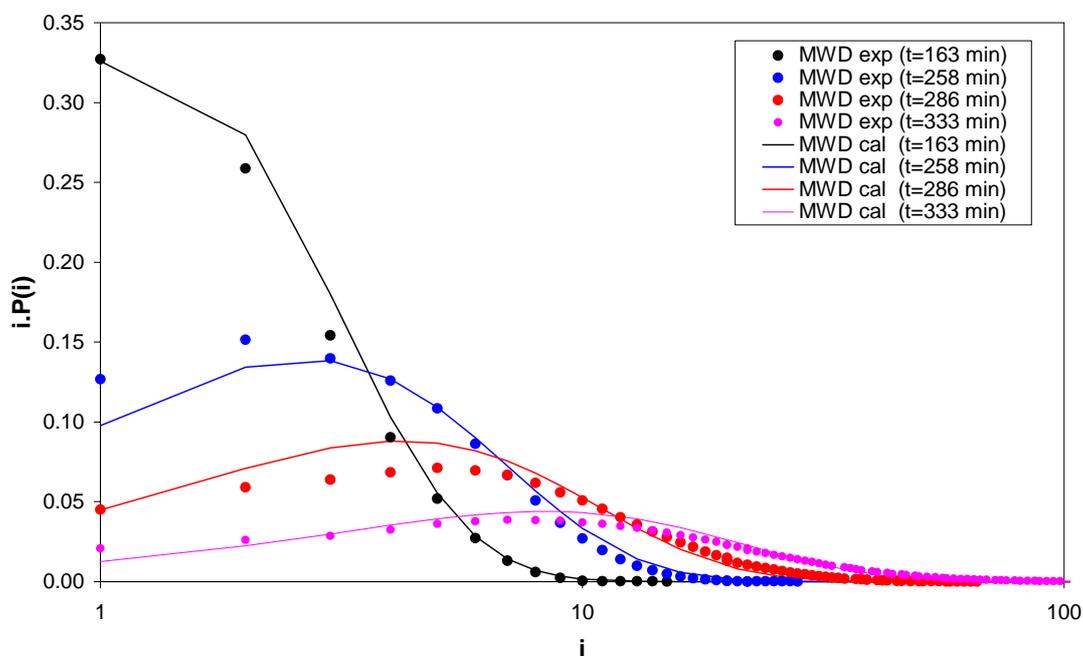


Figura 5.13 – Validação da corrida experimental R3 (usando os parâmetros das Tabelas 5.2 e 5.3 e as Equações 5.8 e 5.9).

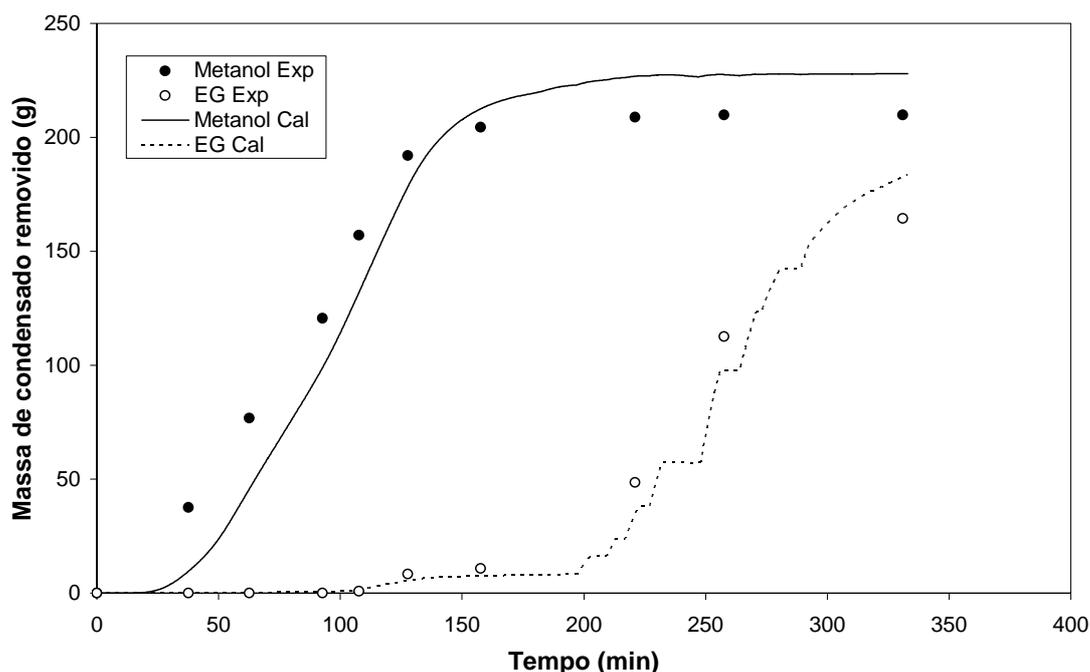


Figura 5.14 – Validação da corrida experimental R3 (usando os parâmetros das Tabela 5.2 e 5.3 e as Equações 5.8 e 5.9).

5.5) Conclusões

A partir de um modelo matemático desenvolvido para os estágios de oligomerização e policondensação em estado fundido do PET e de um conjunto de dados experimentais levantados numa unidade semibatelada de policondensação em escala laboratorial, foram desenvolvidas estratégias de estimação dos parâmetros do modelo proposto e observado uma relação entre a constante cinética do estágio de policondensação e a concentração do catalisador. Os resultados comparativos entre as respostas do modelo matemático com os dados experimentais mostraram-se bastante satisfatórios principalmente na descrição da evolução da CDPM ao longo da polimerização. Em particular, o condensado removido apresentou diferenças sistemáticas entre os resultados calculados e experimentais para o EG removido. Uma relação funcional da constante de transferência de massa do EG com o aumento do peso molecular do polímero foi proposta e os resultados demonstraram uma redução em tais diferenças.

CONCLUSÕES E SUGESTÕES

Tomando por base os diversos assuntos tratados neste trabalho e ressaltando a relevância dos processos de produção do poli(tereftalato de etileno) (PET), conclui-se que:

- Embora exista um número considerável de estudos sobre a modelagem dos estágios de oligomerização e policondensação em estado fundido do PET, é comum o desenvolvimento de modelos cinéticos em termos de grupos funcionais. Apesar da simplicidade desta abordagem clássica, o uso deste tipo de modelagem não permite a descrição da distribuição de pesos moleculares, que é uma das mais importantes propriedades poliméricas.

- Existem poucos trabalhos relacionados à modelagem da evolução da CDPM do PET durante os estágios de oligomerização e policondensação em estado fundido. Destes poucos trabalhos, todos estão concentrados na descrição do estágio de oligomerização, conforme visto no Capítulo 2. Para o estágio de policondensação, em particular na etapa de finalização, não existem modelos desenvolvidos capazes de descrever a evolução da distribuição de pesos moleculares. Em poucos trabalhos, os modelos matemáticos são desenvolvidos com base no método dos momentos, que resulta no cálculo dos pesos moleculares médios (M_n e M_w) e no índice de polidispersão. Como as equações de balanço das espécies poliméricas apresentam problema de fechamento, o cálculo do M_w somente é possível usando-se uma equação de fechamento para o momento de segunda ordem.

- Questões abertas são encontradas quanto às constantes cinéticas e de equilíbrio químico dos mecanismos cinéticos propostos na literatura. Dependendo do tipo de catalisador e das condições de reação, diferentes valores das constantes cinéticas para as várias etapas de reação são apresentados. Há informações divergentes quanto à ordem de reação do catalisador e quanto à dependência do catalisador com as taxas das reações envolvidas. As constantes cinéticas dos diversos modelos cinéticos foram

estimadas ajustando-se apenas a evolução do condensado removido durante a reação, não sendo levado em conta informações sobre a evolução das características do polímero no processo de estimação dos parâmetros. Novamente, apenas no caso do estágio da transesterificação é que alguns estudos fizeram uso da evolução das espécies oligoméricas para ajustar os parâmetros dos modelos propostos.

- As reações de oligomerização e policondensação em estado fundido para formação do PET, realizadas em diferentes condições operacionais numa unidade semibatelada montada para estudos cinéticos de policondensações, permitiram uma avaliação dinâmica do sistema em termos da CDPM do polímero e do condensado removido. As metodologias para caracterização do polímero e do condensado removido nos dois estágios da polimerização (oligomerização e policondensação) foram adequadamente implementadas.

- Um modelo matemático detalhado foi proposto para descrever os estágios de transesterificação e de policondensação em estado fundido do PET. A abordagem utilizada neste modelo se baseou em um mecanismo cinético completo, onde as diversas possibilidades de reação entre as espécies químicas e a evolução de todas as espécies em reação foram consideradas. As equações de balanço de massa de todas as espécies foram desenvolvidas para um sistema semibatelada e, como resultado, um sistema infinito de equações algébrico-diferenciais foi obtido.

- Duas abordagens numéricas foram propostas e avaliadas na resolução do sistema de equações do modelo desenvolvido neste trabalho. A primeira abordagem numérica baseou-se na técnica de colocação ortogonal com adaptação completa da função de referência, enquanto a segunda abordagem baseou-se na técnica de elementos finitos com uma aproximação do tipo curva de Flory dentro de cada elemento. A avaliação das duas abordagens numéricas demonstrou que as técnicas são adequadas à resolução do problema.

- Uma estratégia de estimação dos parâmetros do modelo matemático foi implementada e validações, usando dados experimentais em condições operacionais distintas, foram realizadas. Os resultados mostraram que o modelo matemático descreveu de forma satisfatória o sistema de oligomerização e policondensação em estado fundido do PET, tanto em termos da remoção de condensado como em termos da evolução da CDPM. Em particular, o condensado removido apresentou diferenças sistemáticas entre os resultados calculados e experimentais para o EG removido. Uma

dependência funcional da constante de transferência de massa do EG com o aumento do peso molecular do polímero foi investigada. A proposta de uma relação linear entre a constante de transferência de massa do EG e o aumento do peso molecular do polímero resultou na redução das diferenças entre o EG removido calculado e experimental.

Diante das conclusões citadas anteriormente, podem ser mencionadas as seguintes sugestões para trabalhos posteriores:

- Realização de corridas experimentais adicionais, buscando-se caracterizar nas amostras do polímero recolhidas ao longo da reação produtos das reações laterais, tais como os grupos dietileno glicol e ácido carboxílico. Estas caracterizações adicionais permitiriam analisar de alguma forma as taxas referentes a certas reações laterais. Também, a análise da concentração de catalisadores (Mn e Sb) ao longo da reação permitiria uma investigação com mais rigor em relação à dependência funcional das constantes cinéticas das reações principais com a concentração destas espécies.

- Montagem de um sistema de policondensação em estado fundido com um sistema especial de homogeneização que aumente a área de transferência de massa, assim como são os reatores de finalização nas plantas industriais. A montagem deste sistema permitiria a obtenção de PET com um maior peso molecular e o avanço na distribuição de pesos moleculares pode ser estudado adequadamente avaliando-se a influência dos efeitos viscosos sobre as taxas de reação.

Referências Bibliográficas

- AALBERS, J. G. M., HOUWELINGEN, G. D. B., 1983, "Determination of Vinylester End Groups in Polyethylene Terephthalate by Coulometric Bromination", *Fresenius Z Anal Chem*, v. 314, pp. 472-475.
- APPELHAUS, P., ENGELL, S., 1996, "Design and Implementation of an Extended Observer for the Polymerization of Polyethylenterephthalate", *Chemical Engineering Science*, v. 51, n. 10, pp. 1919-1926.
- BARANDIARAN, M. J., ASÚA, J. M., 1990, "Analysis of Oligomerization in the Reaction of Dimethyl Terephthalate with Ethylene Glycol", *Polymer*, v. 31, pp. 1352-1360.
- BESNOIN, J. M., LEI, G. D., CHOI, K. Y., 1989, "Melt Transesterification of Dimethyl Terephthalate with Ethylene Glycol", *AIChE Journal*, v. 35, pp. 1445-1456.
- BHASKAR, V., GUPTA, S. K., RAY, A. K., 2001, "Multiobjective Optimization of an Industrial Wiped Film Poly(ethylene terephthalate) Reactor: Some Further Insights", *Computers and Chemical Engineering*, v. 25, pp. 391-407.
- BRANDRUP, J., IMMERGUT, E. H., GRULKE, E. A., 1999, *Polymer Handbook*. New York, John Wiley and Sons.
- BUSCH, M., MÜLLER, M., WULKOW, M., 2003, "The Use of Simulation Techniques in Developing Kinetic Models for Polymerization", *Chemical Engineering Technology*, v. 26, n. 10, pp. 1031-1040.
- CASAS-LIZA, J., Le ROUX, G. C., 2001, "Comportamento Dinâmico dos Reatores de Policondensação em Batelada". In: *Anais do 6º Congresso Brasileiro de Polímeros*, pp. 1632-1635, Gramado-RS.
- CHALLA, G., 1960, *Macromol. Chem.*, v. 38, pp. 138.

- CHEGOYA, A. S., SHEVCHENKO, V. V., MIKHAILOV, G. D., 1979, *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition*, v. 17, pp. 889.
- CHEN, J., CHEN, L., 1998, "The Kinetics of Diethylene Glycol Formation in the Preparation of Polyethylene Terephthalate", *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, v. 36, pp. 3073-3080.
- CHIKAZUMI, N., MUKOYAMA, Y., SUGITANI, H., 1989, "High-Performance Size-Exclusion Chromatography of Poly and Oligoethylene Terephthalate using a Mixture of Hexafluoroisopropanol and Chloroform as the Mobile Phase", *Journal of Chromatography*, v. 479, pp. 85-95.
- CHOI, K., KHAN, A. A., 1988, "Optimal State Estimation in the Transesterification Stage of a Continuous Polyethylene Terephthalate Condensation Polymerization Process", *Chemical Engineering Science*, v. 43, n. 4, pp. 749-762.
- DEVOTA, I., MASHELKAR, R. A., 1993, "Modelling of Polyethylene Terephthalate Reactors – X. A Comprehensive Model for Solid-State Polycondensation Process", *Chemical Engineering Science*, v. 48, n.10, pp. 1859-1867.
- DI SERIO, M., TESSER, R., SANTACESARIA, E., 1996, "Kinetic and Catalytic Aspects in Melt Transesterification of Dimethyl Terephthalate with Ethylene Glycol in the Presence of Different Catalytic Systems", *Journal of Applied Polymer Science*, v. 62, pp. 409-415.
- DUH, B., 2001, "Reaction kinetics for Solid-State Polymerization of Poly(Ethylene Terephthalate)", *Journal of Applied Polymer Science*, v. 81, pp. 1748-1761.
- DUH, B., 2002, "Effects of the Carboxyl Concentration on the Solid-State Polymerization of Poly(Ethylene Terephthalate)", *Journal of Applied Polymer Science*, v. 83, pp. 1288-1304.
- DUH, B., 2003, "Solid-State Polymerization of Poly(Trimethylene Terephthalate)", *Journal of Applied Polymer Science*, v. 89, pp. 3188-3200.
- EDGE, M., WILES R., ALLEN N. S., McDONALD, W. A., MORTLOCK, S. V., 1996, "Characterisation of the Species Responsible for Yellowing in Melt

- Degraded Aromatic Polyesters – I: Yellowing of Poly(ethylene terephthalate)”, *Polymer Degradation and Stability*, v. 53, pp. 141-151.
- FAKIROV, S., 1997, *Handbook OF Thermoplastics*. Edited by . Olagoke Olabisi. New York, Marcel Dekker, p. 449 – 463.
- FONTANA, C. M., 1968, *Journal of Polymer Science: Part A-1*, v. 6, pp. 2343.
- GAO, Q., NAN-XUN, H., ZHI-LIAN, T., GERKING, L., 1997, “Modelling of Solid State Policondensation of Poly(Ethylene Terephthalate)”, *Chemical Engineering Science*, v. 52, pp. 371-376.
- GUPTA, S. K., KUMAR, A., 1987, *Reaction Engineering of Step Growth Polymerization*. New York, Plenum Press.
- HA, K., RHEE, H., 2002, “Optimal Reaction Conditions for the Minimization of Energy Consumption and By-Product Formation in a Poly(ethylene terephthalate) Process”, *Journal of Applied Polymer Science*, v. 86, pp. 993-1008.
- HA, W., CHOUN, Y. K., 1979, “Kinetic Studies on the Formation of Cyclic Oligomers in Poly(ethylene terephthalate)”, *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition*, v. 17, pp. 2103-2118.
- HOVENKAMP, S. G., MUNTING, J. P., 1970, *Journal of Polymer Science*, v. 8, pp. 679.
- HUANG, B., WALSH, J. J., 1998, “Solid-Phase Polymerization Mechanism of Poly(ethylene terephthalate) Affected by Gas Flow Velocity and Particle Size”, *Polymer*, v. 39, n. 26, pp. 6991-6999.
- JACOBSEN, L. L., RAY, W. H., 1992, “Unified Modeling for Polycondensation kinetics”, *J.M.S.-Rev. Macromol. Chem. Phys.*, pp. 407-519.
- JENEKHE, S. A., LIN, J. W., 1983, “Kinetics of the Thermal Degradation of Polyethylene Terephthalate”, *Thermochimica Acta*, v. 61, pp. 287-299.
- KANG, C., LEE, B. C., IHM, D. W., 1996, “Modeling of Semibatch Direct Esterification Reactor for Poly(ethylene terephthalate) Synthesis”, *Journal of Applied Polymer Science*, v. 60, pp. 2007-2015.

- KAO, C., WAN, B., CHENG, W., 1998, "Kinetics of Hydrolytic Depolymerization of Melt Poly(ethylene terephthalate)", *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 37, pp. 1228-1234.
- KHAN, A. A., CHOI, K. Y., 1989, "Steady-State and Transient Behavior of a Continuous Polyethylene Terephthalate Condensation Polymerization Process. I. Melt Transesterification Stage", *Journal of Applied Polymer Science*, v. 37, pp. 707-728.
- KIM, I. S., WOO, B. G., CHOI, K. Y., KIANG, C., 2003, "Two-Phase Model for Continuous Final-Stage Melt Polycondensation of Poly(ethylene terephthalate). III. Modeling of Multiple Reactors with Multiple Reaction Zones", *Journal of Applied Polymer Science*, v. 90, pp. 1088-1095.
- KIM, T. Y., JABARIN, S. A., 2003b, "Solid-State Polymerization of Poly(ethylene terephthalate). II. Modeling Study of the Reaction Kinetics and Properties", *Journal of Applied Polymer Science*, v. 89, pp. 213-227.
- KIM, T. Y., JABARIN, S. A., 2003c, "Solid-State Polymerization of Poly(ethylene terephthalate). III. Thermal Stabilities in Terms of the Vinyl Ester End Group and Acetaldehyde", *Journal of Applied Polymer Science*, v. 89, pp. 228-237.
- KIM, T. Y., LOFGREN, E. A., JABARIN, S. A., 2003a, "Solid-State Polymerization of Poly(ethylene terephthalate). I. Experimental Study of the Reaction Kinetics and Properties", *Journal of Applied Polymer Science*, v. 89, pp. 197-212.
- KRAYANNIDIS, G. P., ROUPAKIAS, C. P., BIKIARIS, D. N., ACHILIAS, D. S., 2003, "Study of Various Catalysts in the Synthesis of Poly(propylene terephthalate) and Mathematical Modeling of the Esterification Reaction", *Polymer*, v. 44, pp. 931-942.
- KRICHELDORF, H. R., 2003, "What Does Polycondensation Mean", *Macromol. Symp.*, v. 199, pp. 1-13.
- KUMAR, A., SHARMA, S. N., GUPTA, S. K., 1984, "Optimization of the Polycondensation Stage of Poly(Ethylene Terephthalate) Reactors", *Journal of Applied Polymer Science*, v. 29, pp. 1045-1061.

- KUSHIMOTO, T., OZAWA, Y., BABA, A., MATSUDA, H., 1993, "Niobium Compound Catalyst for Polycondensation Reaction to Form Polyethylene Terephthalate (PET)", *Catalysis Today*, v. 16, pp. 571-578.
- LAUBRIET, C., LECORRE, B., CHOI, K. Y., 1991, "Two-Phase Model for Continuous Final Stage Melt Polycondensation of Poly(ethylene terephthalate). 1. Steady-State Analysis", *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 30, pp. 2-12.
- LEI, G., CHOI, K. Y., 1992, "Kinetics of Melt Transesterification of Dimethyl Terephthalate with Bis(2-hydroxyethyl) Terephthalate in the Synthesis of Poly(ethylene terephthalate)", *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 31, pp. 769-777.
- LEI, G., CHOI, K. Y., 1993, "Experimental and Modeling Studies on Melt Transesterification of Dimethyl Terephthalate with Ethylene Glycol in a Continuous Stirred Tank Reactor", *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 32, pp. 800-808.
- LÓPEZ, G. C., Le ROUX, G. C., 2001, "Metodologia Experimental para a Análise de Processos de Policondensação em Batelada". In: *Anais do 6^o Congresso Brasileiro de Polímeros*, pp. 1684-1687, Gramado-RS.
- MALLON, F. K., RAY, W. H., 1998, "Modeling of Solid-State Polycondensation. II. Reactor Design Issues", *Journal of Applied Polymer Science*, v. 69, pp. 1775-1788.
- MARK, H. F., BIKALES, N. M., OVERBERGER, C. G., MENGES, G., 1988, *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*. New York, John Wiley and Sons.
- MOUREY, T. H., BRYAN, T. G., GREENER, J., 1993, "Size-Exclusion Chromatography of Poly(ethylene terephthalate) and Related Polymers in Methylene Chloride – Dichloroacetic Acid", *Journal of Chromatography A*, v. 657, pp. 377-385.
- NELE, M., SAYER, C., PINTO, J. C., 1999, "Computation of Molecular Weight Distribution by Polynomial Approximation with Complete Adaptation Procedures", *Macromol. Theory Simul.*, v. 8, pp. 199-213.

- PARASHAR, M. K., GUPTA, R. P., JAIN, A., AGARWAL, U. S., 1998, "Reaction Rate Enhancement During Swollen-State Polymerization of Poly(ethylene terephthalate)", *Journal of Applied Polymer Science*, v. 67, pp. 1589-1595.
- PETZOLD, I. R., 1989, *DASSL Code, version 1989*. Computing and mathematics research division, Lawrence Livermore National Laboratory, L316, PO Box 808, Livermore, CA 94559.
- PILATI, F., TOSELI, M., MESSORI, M., MANZONI, C., TURTURRO, A., GATTIGLIA, E. G., 1997, "On Specific Factors Affecting the Crystallization of PET: the Role of Carboxyl Terminal Groups and Residual Catalysts on the Crystallization Rate", *Polymer*, v. 38, n. 17, pp. 4469-4476.
- PINTO, J. C., BISCAIA JR., E. C., 1996, "An Adaptive Orthogonal Collocation Technique for Discrete Distributions on Infinite Domains", *Latin American Applied Research*, v. 26, pp. 1-20.
- PINTO, J. C., LAGE, P. L. C., 2001, *Métodos Numéricos em Problemas de Engenharia Química*. Rio de Janeiro, E-papers Serviços Editoriais Ltda.
- RAVINDRANATH, K., MASHELKAR, R. A., 1981, "Modeling of Poly(ethylene terephthalate) Reactors: I. A Semibatch Ester Interchange Reactor", *Journal of Applied Polymer Science*, v. 26, pp. 3179-3204.
- RAVINDRANATH, K., MASHELKAR, R. A., 1982, "Modeling of Poly(ethylene terephthalate) Reactors: II. A Continuous Transesterification Process", *Journal of Applied Polymer Science*, v. 27, pp. 471-487.
- RAVINDRANATH, K., MASHELKAR, R. A., 1982b, "Modeling of Poly(ethylene terephthalate) Reactors: 4. A Continuous Esterification Process", *Polymer Engineering and Science*, v. 22, n. 10, pp. 610-618.
- RAVINDRANATH, K., MASHELKAR, R. A., 1982c, "Modeling of Poly(ethylene terephthalate) Reactors: III. A Semibatch Prepolymerization Process", *Journal of Applied Polymer Science*, v. 27, pp. 2625-2652.

- RAVINDRANATH, K., MASHELKAR, R. A., 1982d, "Modeling of Poly(ethylene terephthalate) Reactors: 5. A Continuous Prepolymerization Process", *Polymer Engineering and Science*, v. 22, n. 10, pp. 619-626.
- RAVINDRANATH, K., MASHELKAR, R. A., 1982e, "Modeling of Poly(ethylene terephthalate) Reactors: 6. A Continuous Process for Final Stages of Polycondensation", *Polymer Engineering and Science*, v. 22, n. 10, pp. 628-636.
- RAVINDRANATH, K., MASHELKAR, R. A., 1986a, "Polyethylene Terephthalate – I. Chemistry, Thermodynamics and Transport Properties", *Chemical Engineering Science*, v. 41, n. 9, pp. 2197-2214.
- RAVINDRANATH, K., MASHELKAR, R. A., 1986b, "Polyethylene Terephthalate – II. Engineering Analysis", *Chemical Engineering Science*, v. 41, n. 12, pp. 2969-2987.
- SAMANT, K. D., NG, K. M., 1999, "Synthesis of Prepolymerization Stage in Polycondensation Processes", *AIChE Journal*, v. 45, pp. 1808-1822.
- SANTACESARIA, E., TRULLI, F., MINERVINI, L., DI SERIO, M., TESSER, R., CONTESSA, S., 1994, "Kinetic and Catalytic Aspects in Melt Transesterification of Dimethyl Terephthalate with Ethylene Glycol", *Journal of Applied Polymer Science*, v. 54, pp. 1371-1384.
- SHIN, J., LEE, Y., PARK, S., 1999, "Optimization of the Pre-Polymerization Step of Polyethylene Terephthalate (PET) Production in a Semi-Batch Reactor", *Chemical Engineering Journal*, v. 75, pp. 47-55.
- StatSoft, Inc. (2001). STATISTICA (data analysis software system), version 6. www.statsoft.com.
- SUH, D. J., PARK, O. O., YOON, K. H., 2000, "The Properties of Unsaturated Polyester Based on the Glycolyzed Poly(ethylene terephthalate) with Various Glycol Compositions", *Polymer*, v. 41, pp. 461-466.
- TAI, K., ARAI, H., TERANISHI, H., TAGAWA, T., 1980, *Journal of Applied Polymer Science*, v. 25, pp. 1789.

- TATE, S., NARUSAWA, H., 1996, "Thermal Degradation and Melt Viscosity of Ultra-High-Molecular-Weight Poly(ethylene terephthalate)", *Polymer*, v. 37, n. 9, pp. 1583-1587.
- TOMITA, K., 1973, "Studies on the Formation of Poly(ethylene terephthalate): 1. Propagation and Degradation Reactions in the Polycondensation of Bis(2-hydroxyethyl) Terephthalate", *Polymer*, v. 14, pp. 50-54.
- TOMITA, K., IDA, H., 1973, "Studies on the Formation of Poly(ethylene terephthalate): 2. Rate of Transesterification of Dimethyl Terephthalate with Ethylene Glycol", *Polymer*, v. 14, pp. 55-60.
- TUNG, L. H., 1993, "A Stepwise Scheme for the Calculation of Molecular Weight Distribution in Condensation Polymers. I. Scheme for Monomolecular Condensation Polymers", *Journal of Applied Polymer Science*, v. 49, pp. 1353-1358.
- TUNG, L. H., 1993, "A Stepwise Scheme for the Calculation of Molecular Weight Distribution in Condensation Polymers. II. Scheme for Bimolecular Condensation Polymers", *Journal of Applied Polymer Science*, v. 50, pp. 381-391.
- WU, D., CHEN, F., LI, R., 1997, "Reaction Kinetics and Simulations for Solid-State Polymerization of Poly(ethylene terephthalate)", *Macromolecules*, v. 30, pp. 6737-6742.
- YAMANIS, J., ADELMAN, M., 1976a, "Significance of Oligomerization Reaction in the Transesterification of Dimethyl Terephthalate with Ethylene Glycol", *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition*, v. 14, pp. 1945-1959.
- YAMANIS, J., ADELMAN, M., 1976b, "Two Models for the Kinetics of the Transesterification of Dimethyl Terephthalate with Ethylene Glycol", *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition*, v. 14, pp. 1961-1973.
- YOKOYAMA, H., SANO, T., CHIJIWA, T., KAJIYA, R., 1978, *Journal Jpn. Petrol. Inst.*, v. 21, pp. 194.

ANEXO I

RESUMO DAS CONDIÇÕES OPERACIONAIS PRATICADAS NAS CORRIDAS EXPERIMENTAIS

Reação	DMT (g)	EG (g)	Razão molar EG/DMT	Acetato de manganês (g)	%Cat.Trans/DMT	Ácido Fosfórico (g)	Glicolato de Antimônio (g)	%Sb/DMT
R1	609.72	425.39	2.18	0.4227	0.0693	5.98	9.00	0.0295
R2	690.34	425.60	1.93	0.4279	0.0620	5.87	13.45	0.0390
R3	690.87	425.07	1.93	0.4263	0.0617	5.70	9.03	0.0261
R4	692.65	425.49	1.92	0.4261	0.0615	5.91	6.00	0.0173
R5	657.61	425.11	2.02	0.4274	0.0650	5.75	9.04	0.0275
R6	690.26	425.05	1.93	0.4264	0.0618	5.68	9.04	0.0262
R7	696.35	425.68	1.91	0.4267	0.0613	5.69	6.01	0.0173
R8	706.03	427.12	1.89	0.2194	0.0311	3.00	8.84	0.0250
R9	700.42	495.14	2.21	0.4282	0.0611	5.56	9.00	0.0257
R10	694.60	496.00	2.23	0.2170	0.0312	5.70	8.98	0.0259
R11	612.21	494.13	2.53	0.4240	0.0693	5.75	13.07	0.0427
R12	699.21	425.00	1.90	0.4275	0.0611	5.54	9.06	0.0259

GRÁFICOS COM OS PERFIS DE PRESSÃO E DE TEMPERATURA DO REATOR E DA COLUNA DE SEPARAÇÃO PARA CADA EXPERIMENTO

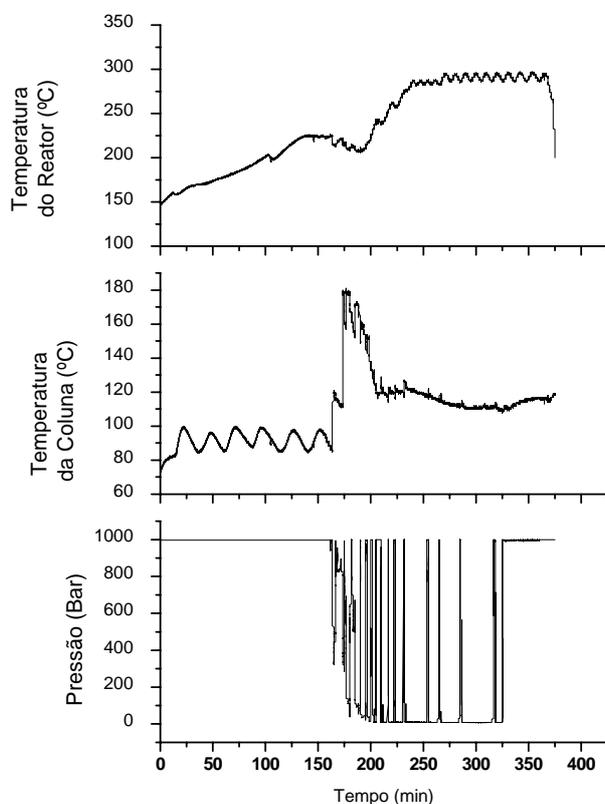


Gráfico A1.1 – Condições Experimentais da Corrida R1.

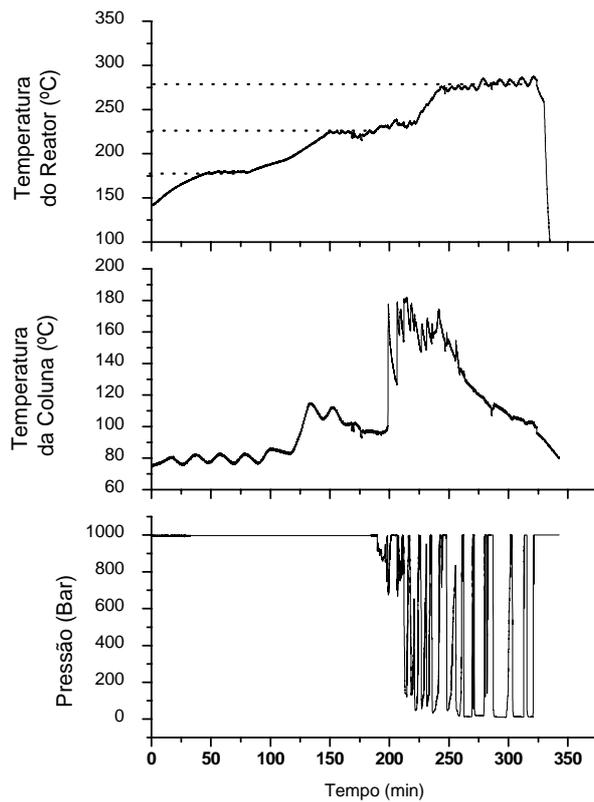


Gráfico A1.2 – Condições Experimentais da Corrida R2.

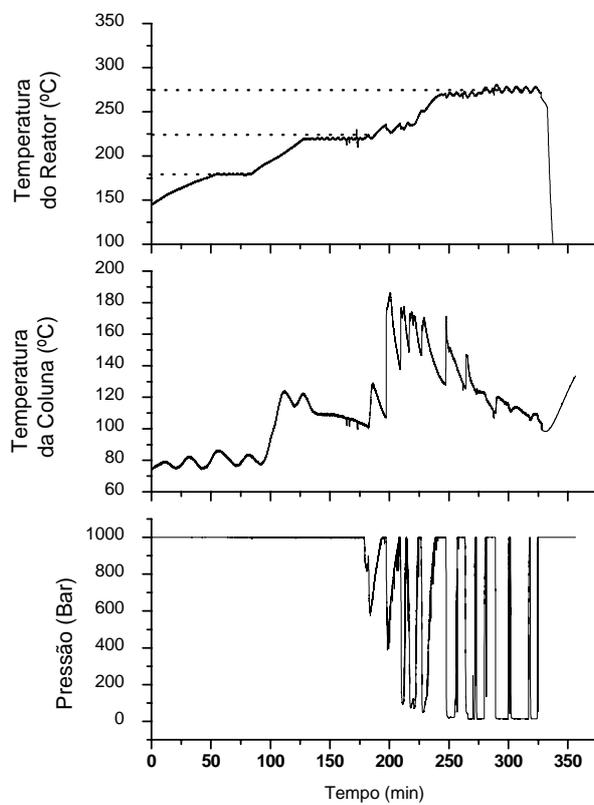


Gráfico A1.3 – Condições Experimentais da Corrida R3.

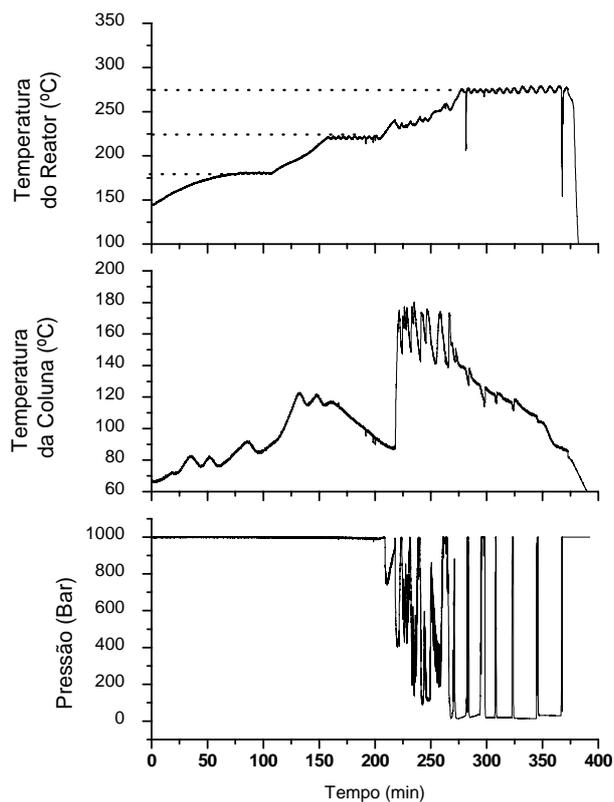


Gráfico A1.4 – Condições Experimentais da Corrida R4.

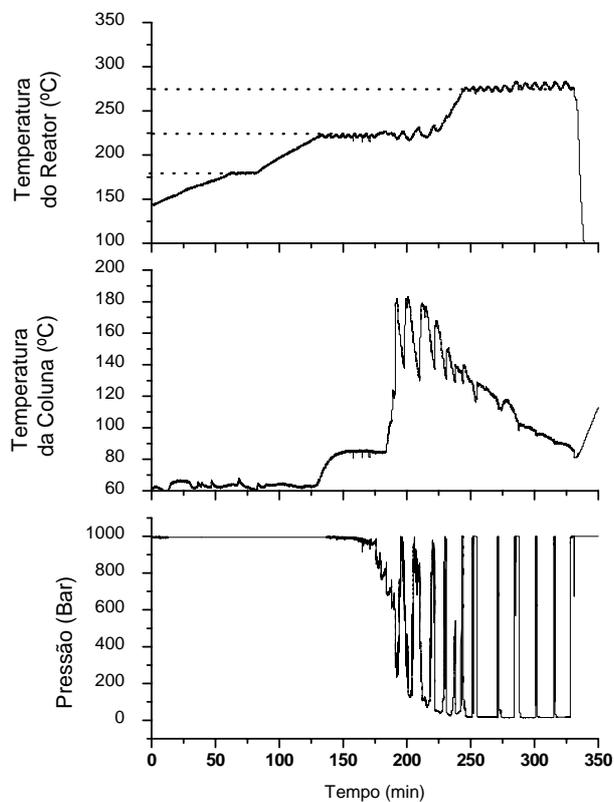


Gráfico A1.5 – Condições Experimentais da Corrida R5.

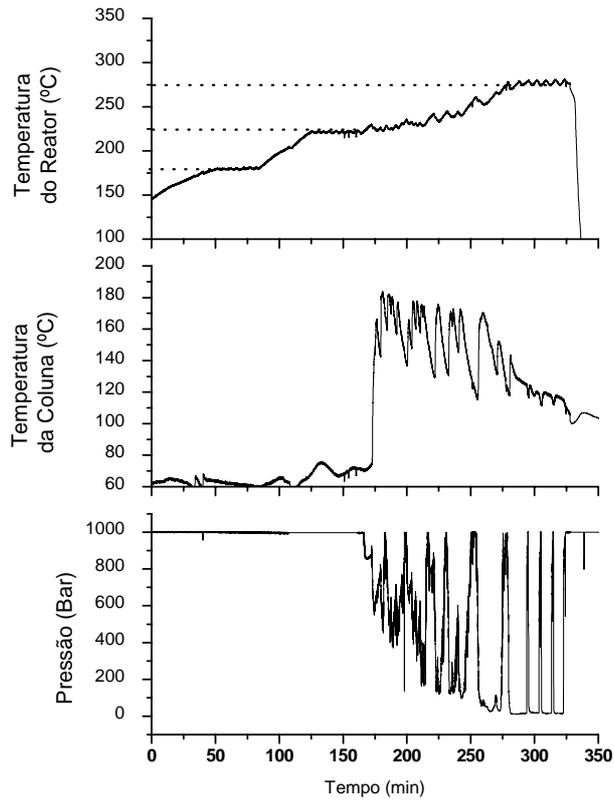


Gráfico A1.6 – Condições Experimentais da Corrida R6.

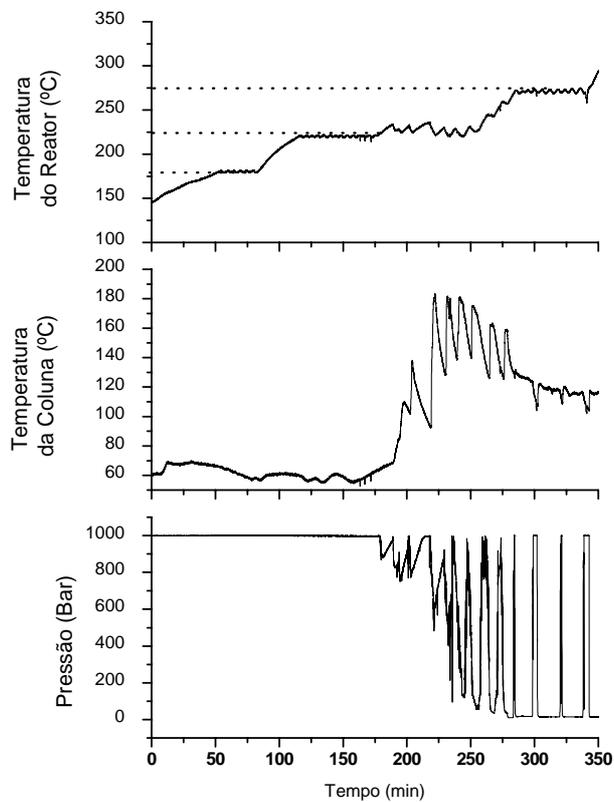


Gráfico A1.7 – Condições Experimentais da Corrida R7.

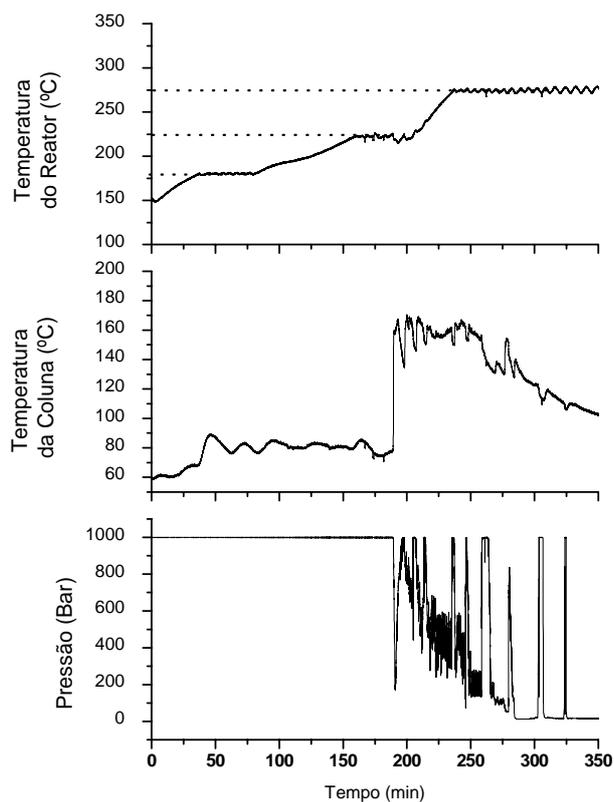


Gráfico A1.8 – Condições Experimentais da Corrida R8.

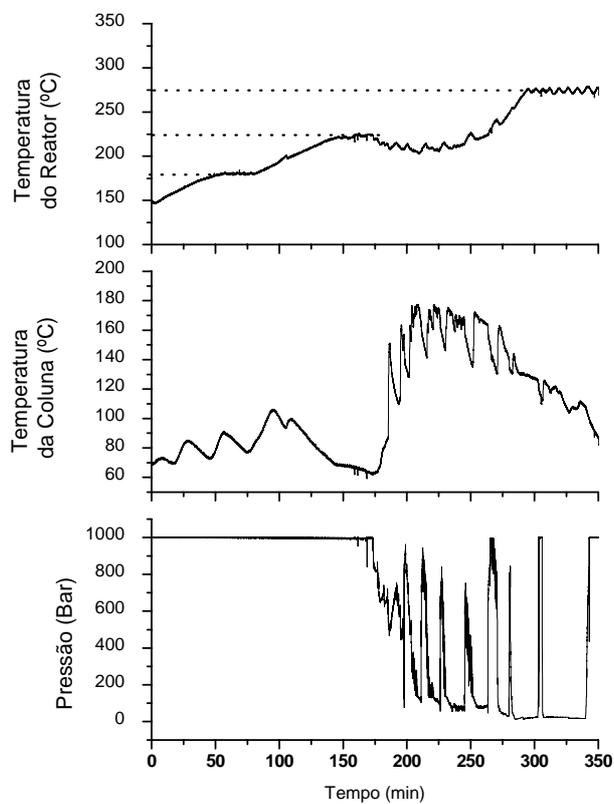


Gráfico A1.9 – Condições Experimentais da Corrida R9.

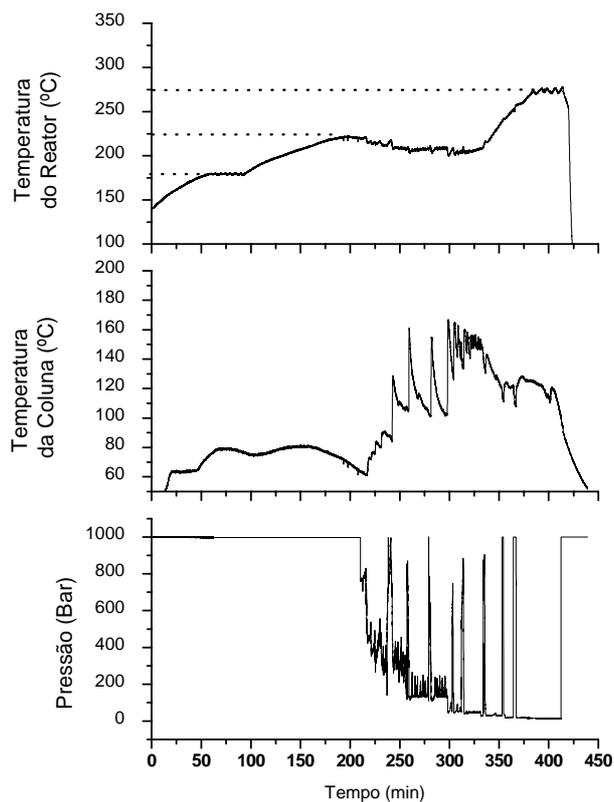


Gráfico A1.10 – Condições Experimentais da Corrida R10.

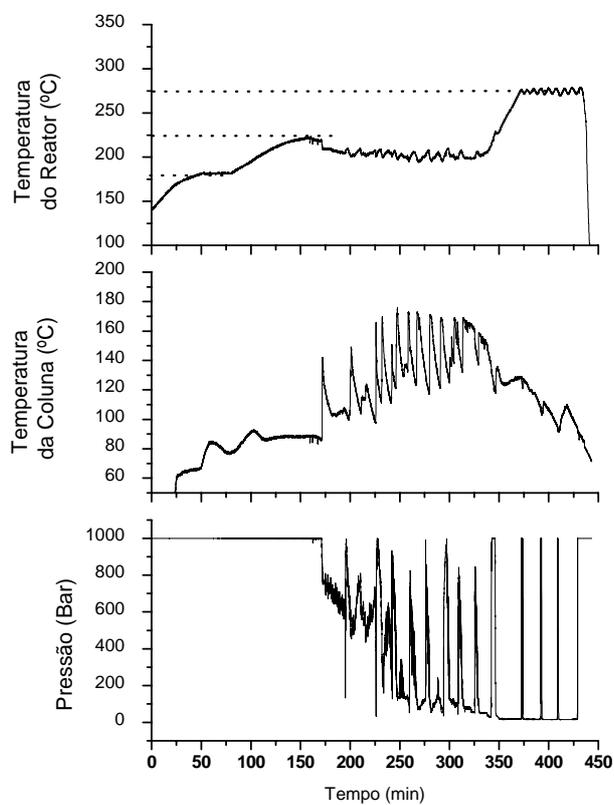


Gráfico A1.11 – Condições Experimentais da Corrida R11.

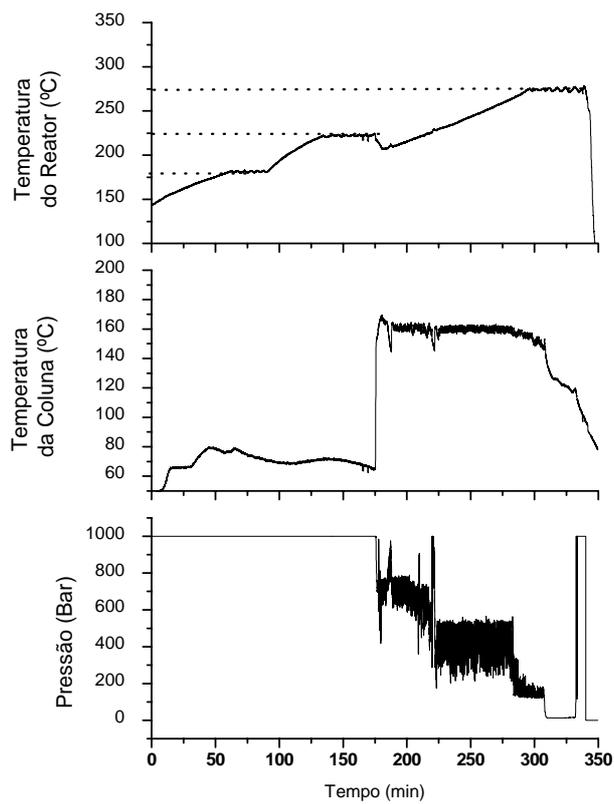


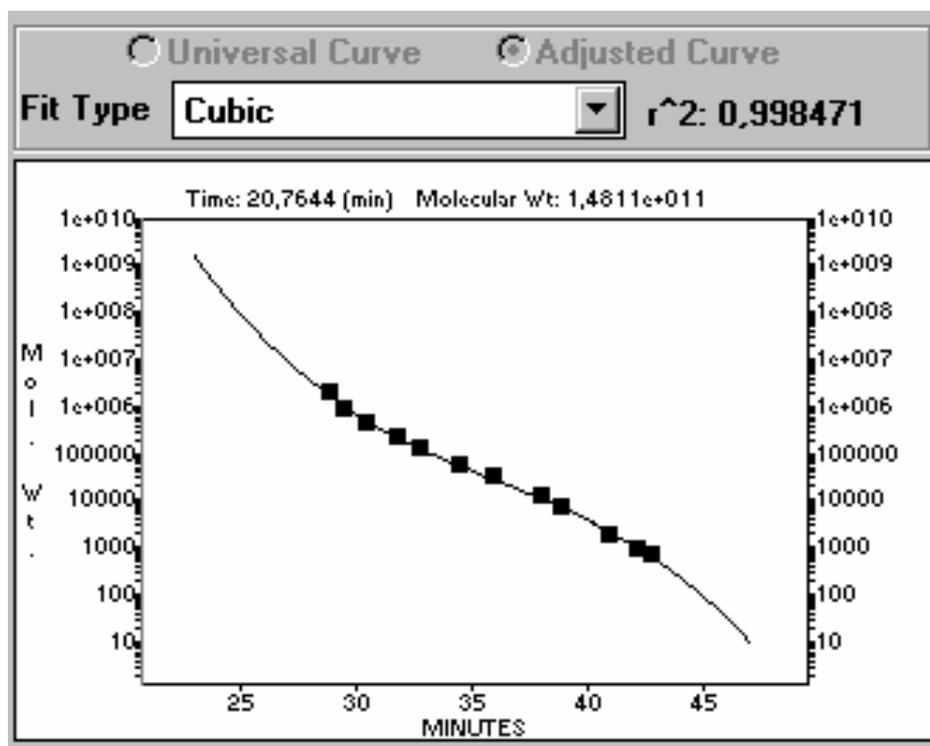
Gráfico A1.12 – Condições Experimentais da Corrida R12.

ANEXO II

RESUMO DAS ANÁLISES REALIZADAS NAS AMOSTRAS FINAIS DAS CORRIDAS EXPERIMENTAIS

Reação	IV (dL/g)	DEG(%)	Acetaldeído	COOH (ppm)	Sb (ppm)	Mn (ppm)	P (ppm)
R1	0.326	1.00	22.00	35.00	131.00	151.00	85.00
R2	0.217	0.95	27.00	30.00	304.00	129.00	66.00
R3	0.176	0.98	27.00	32.00	218.00	123.00	64.00
R4	0.166	2.08	42.00	20.00	135.00	138.00	67.00
R5	0.159	3.03	22.00	10.00	200.00	135.00	67.00
R6	0.148	3.00	37.00	21.00	224.00	121.00	65.00
R7	0.172	0.91	21.00	21.00	106.00	125.00	58.00
R8	0.161	5.71	39.00	18.00	245.00	65.00	34.00
R9	0.150	4.47	36.00	33.00	268.00	128.00	52.00
R10	-	-	-	-	-	-	-
R11	-	-	-	-	-	-	-
R12	-	-	-	-	-	-	-

GRÁFICO DA CURVA DE CALIBRAÇÃO PARA ANÁLISE DE GPC USANDO PADRÕES DE PMMA SOLUBILIZADOS EM HFIP + 0,01M DO SAL TRIFLUORACETATO DE SÓDIO



GRÁFICOS MOSTRANDO A EVOLUÇÃO DA CDPM DO PET AO LONGO DE CADA CORRIDA EXPERIMENTAL

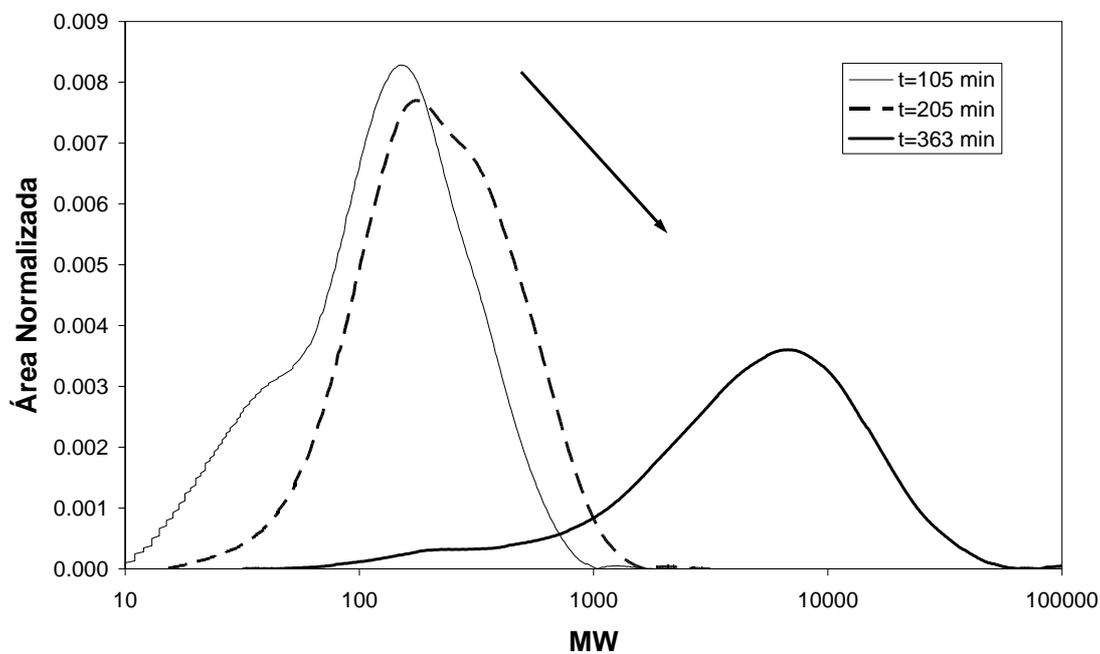


Gráfico A2.1 – Evolução da CDPM experimental do PET durante a reação R1.

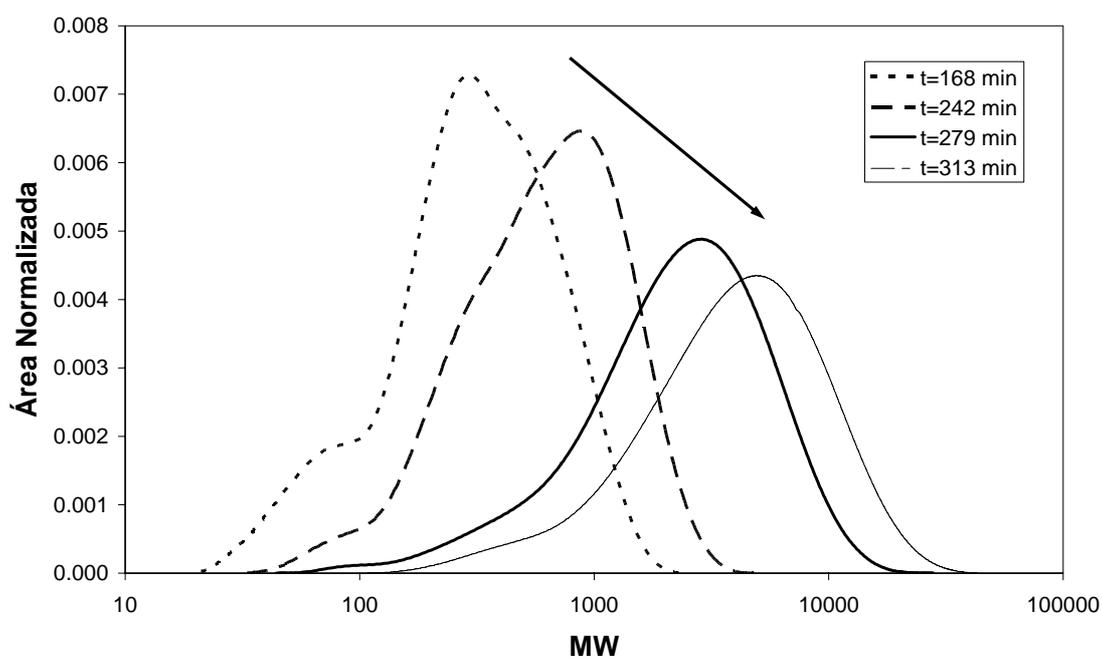


Gráfico A2.2 – Evolução da CDPM experimental do PET durante a reação R2.

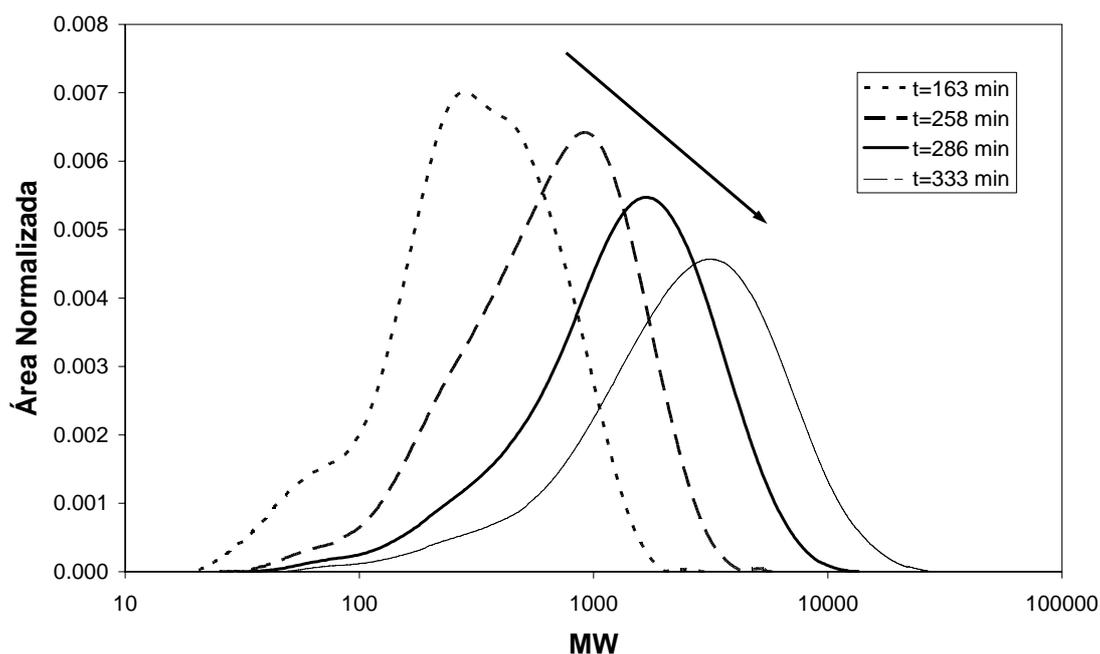


Gráfico A2.3 – Evolução da CDPM experimental do PET durante a reação R3.

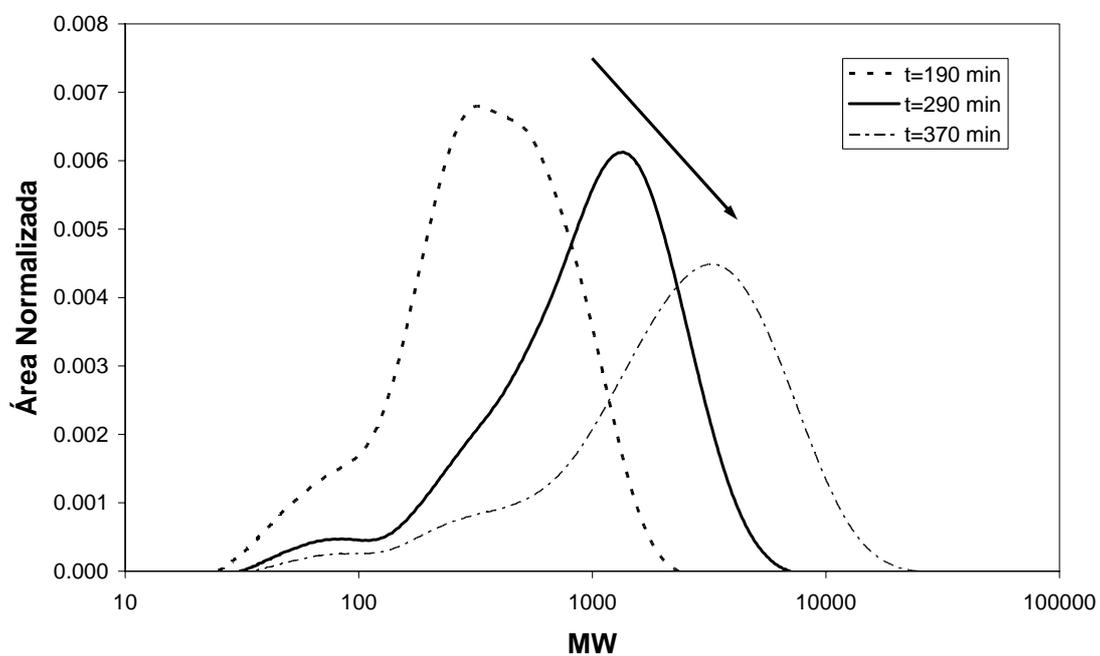


Gráfico A2.4 – Evolução da CDPM experimental do PET durante a reação R4.

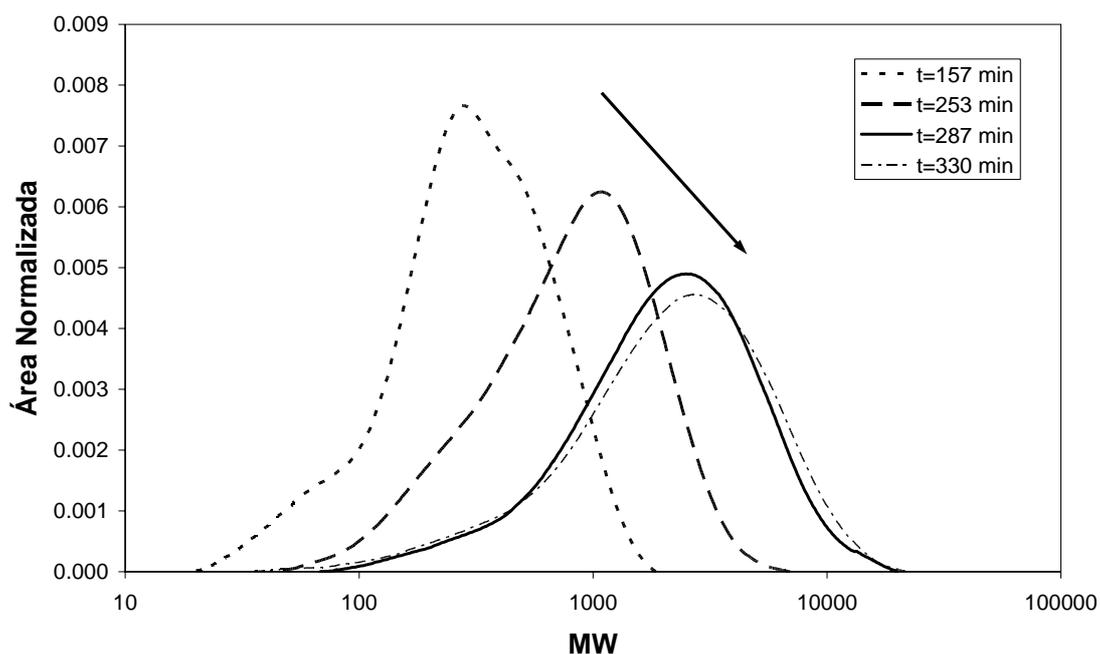


Gráfico A2.5 – Evolução da CDPM experimental do PET durante a reação R5.

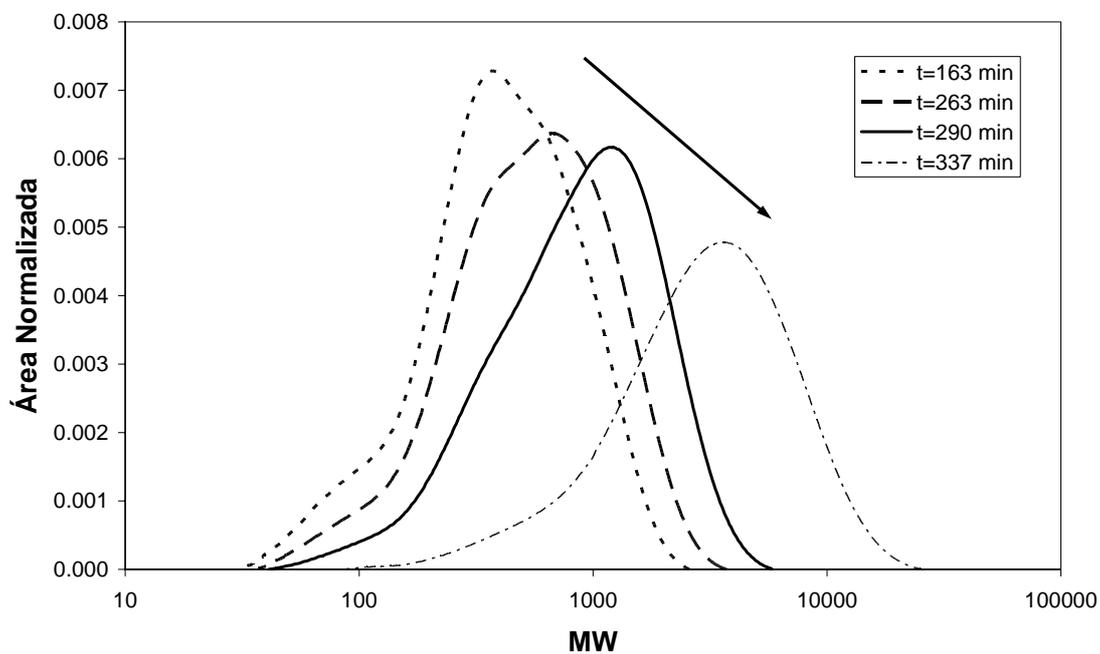


Gráfico A2.6 – Evolução da CDPM experimental do PET durante a reação R6.

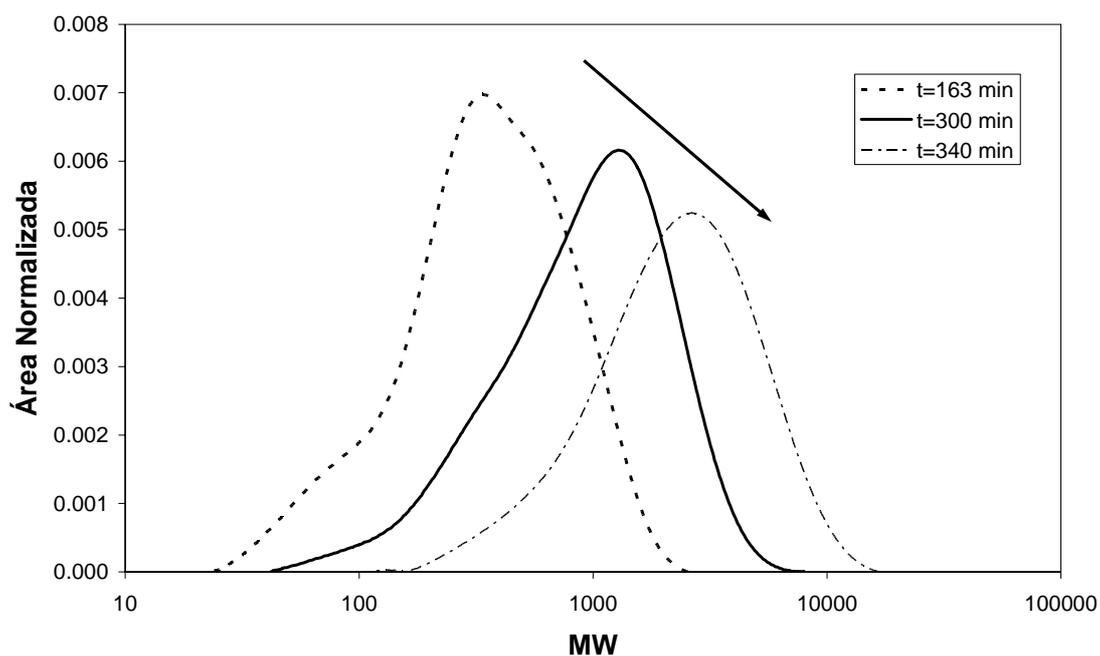


Gráfico A2.7 – Evolução da CDPM experimental do PET durante a reação R7.

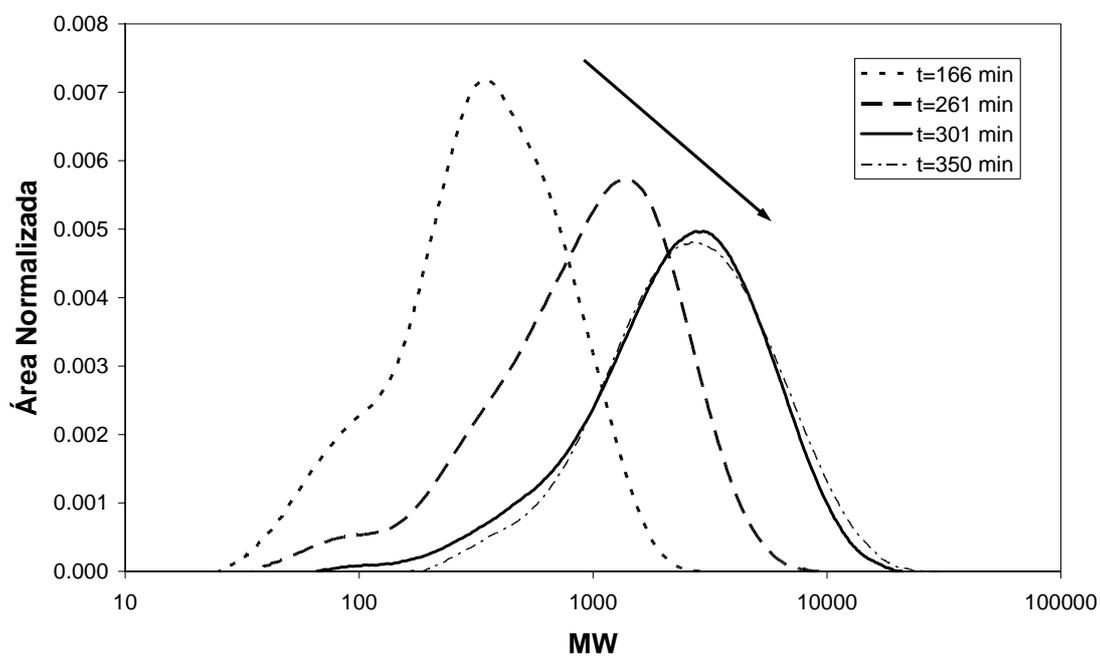


Gráfico A2.8 – Evolução da CDPM experimental do PET durante a reação R8.

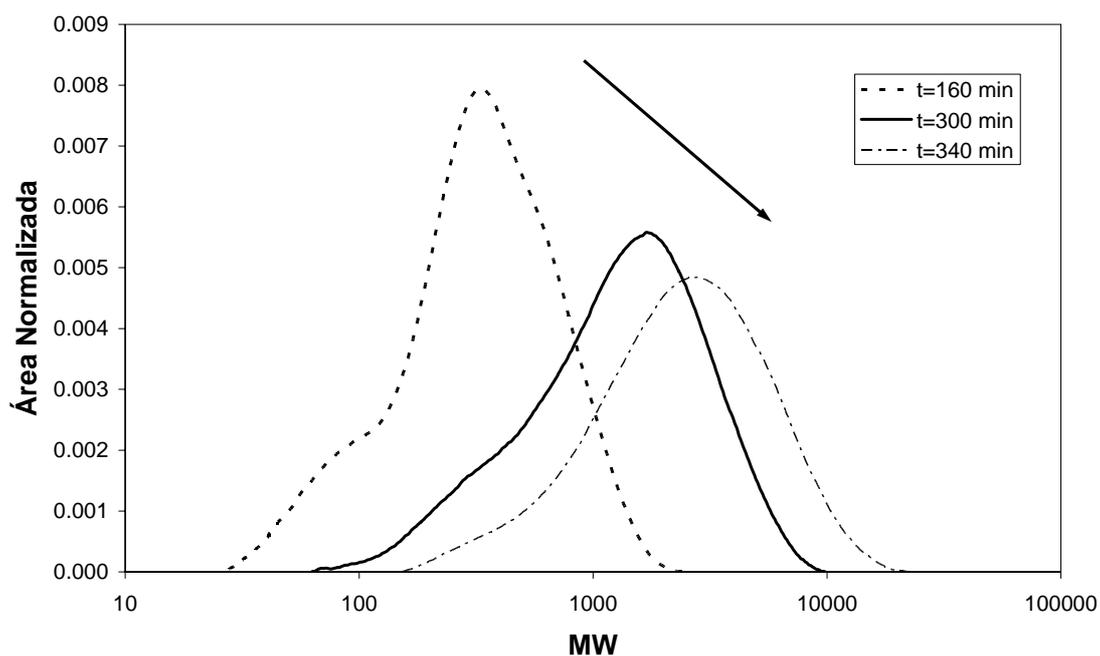


Gráfico A2.9 – Evolução da CDPM experimental do PET durante a reação R9.

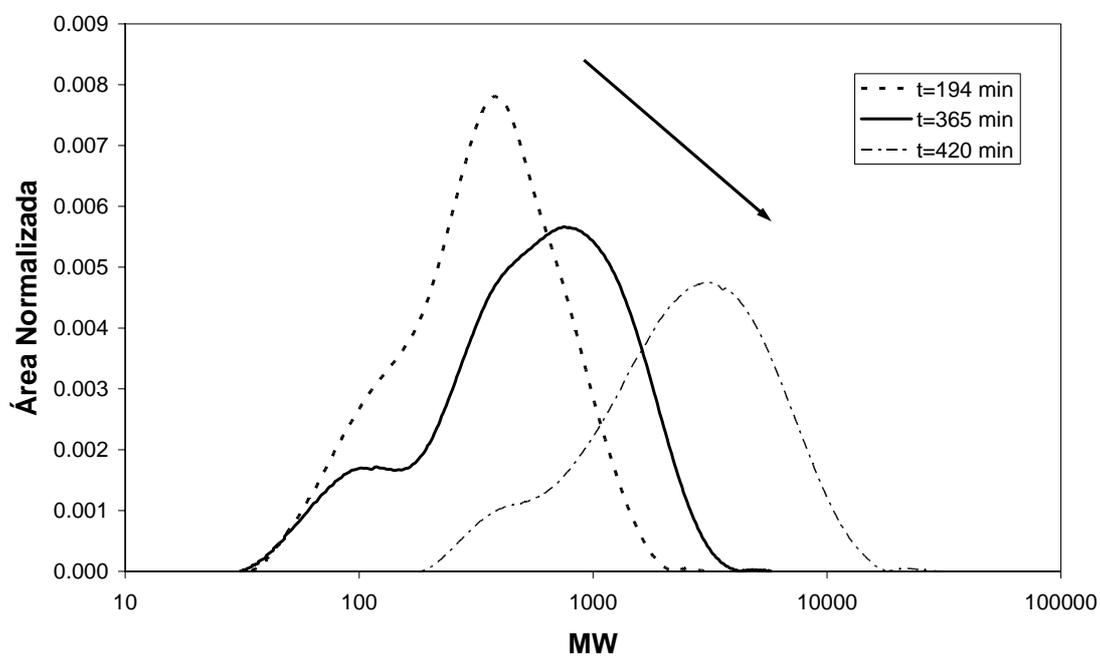


Gráfico A2.10 – Evolução da CDPM experimental do PET durante a reação R10.

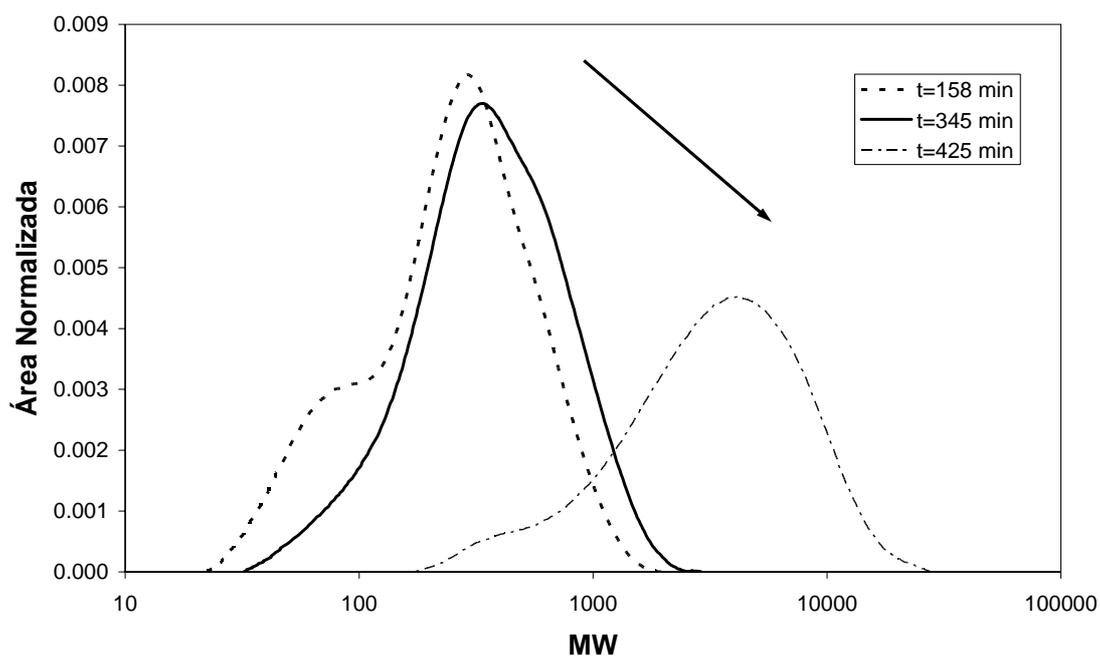


Gráfico A2.11 – Evolução da CDPM experimental do PET durante a reação R11.

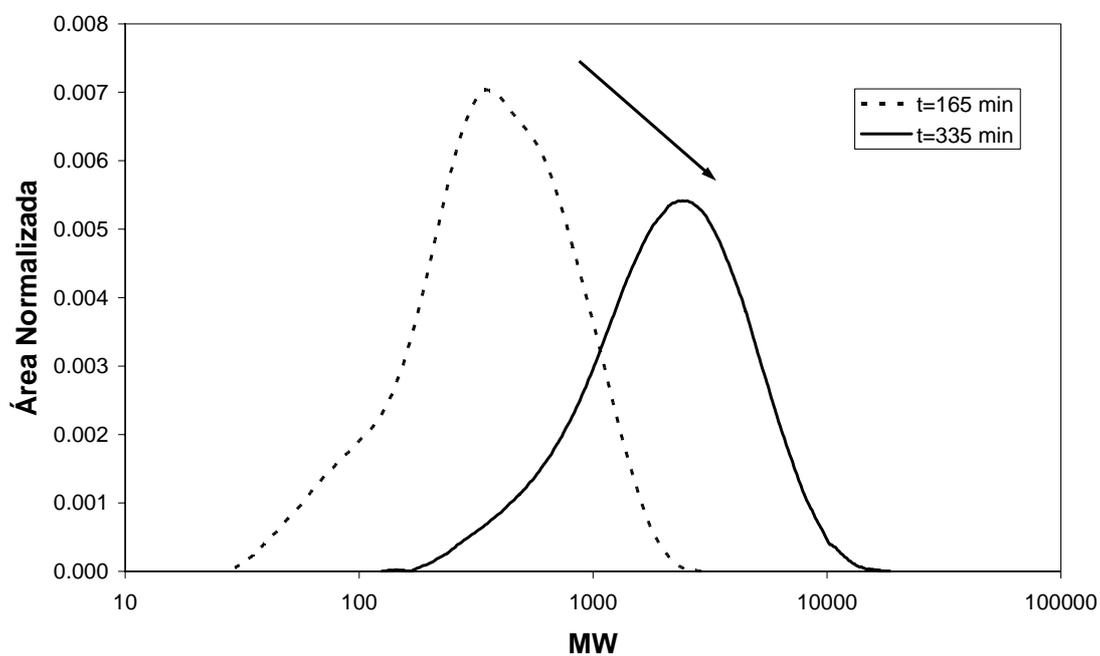


Gráfico A2.12 – Evolução da CDPM experimental do PET durante a reação R12.

GRÁFICOS DA CURVA DE CALIBRAÇÃO PARA ANÁLISE DE GC DO METANOL E DO ETILENO GLICOL

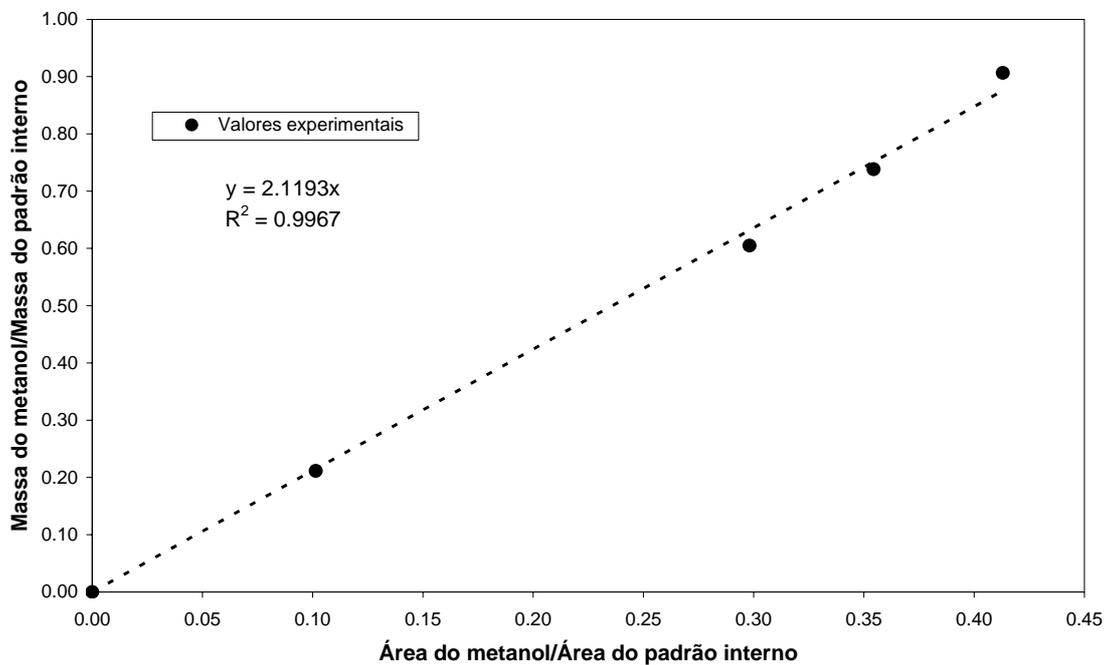


Gráfico A2.13 – Curva de calibração para análise de cromatografia gasosa do metanol.

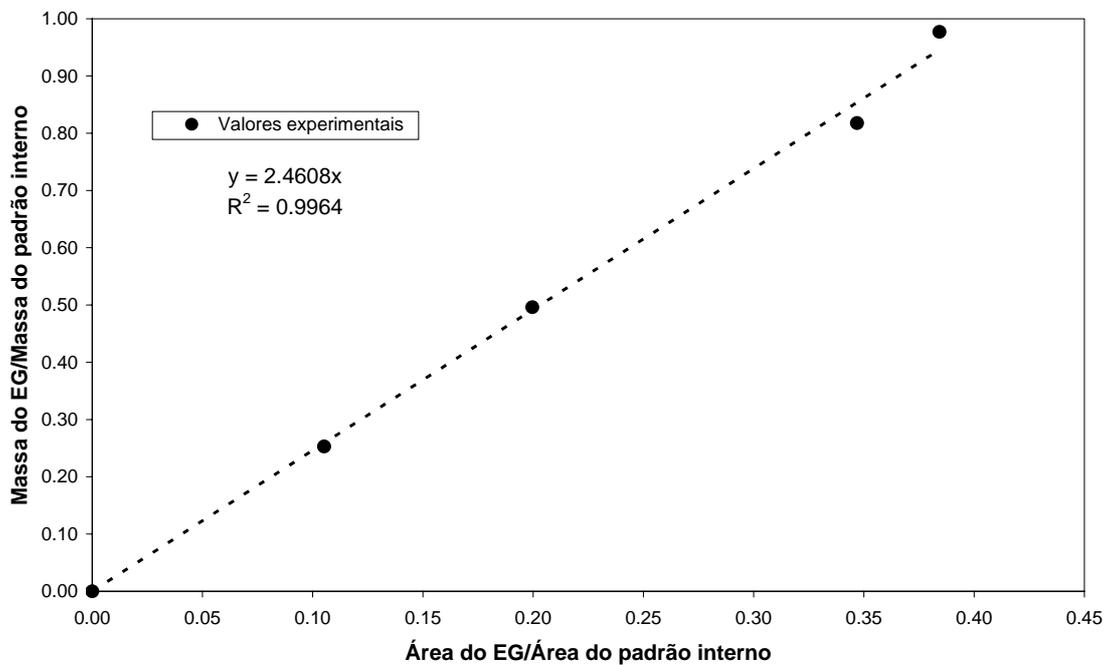


Gráfico A2.14 – Curva de calibração para análise de cromatografia gasosa do EG.

GRÁFICOS MOSTRANDO A EVOLUÇÃO DA COMPOSIÇÃO DO CONDENSADO REMOVIDO AO LONGO DAS CORRIDAS EXPERIMENTAIS

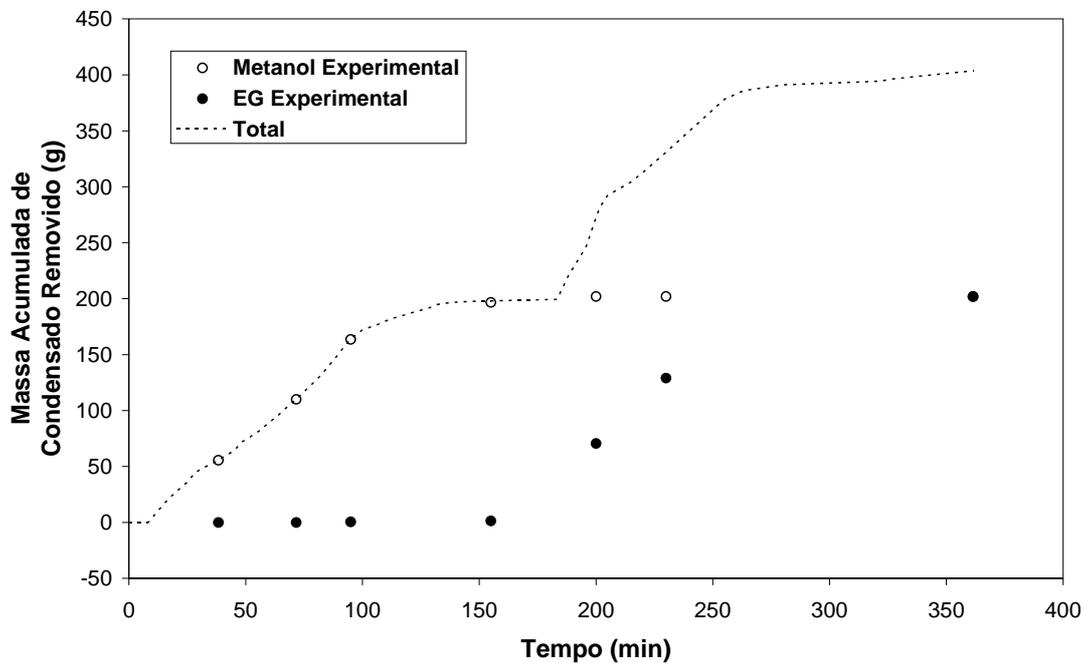


Gráfico A2.15 – Evolução do condensado removido durante a reação R1.

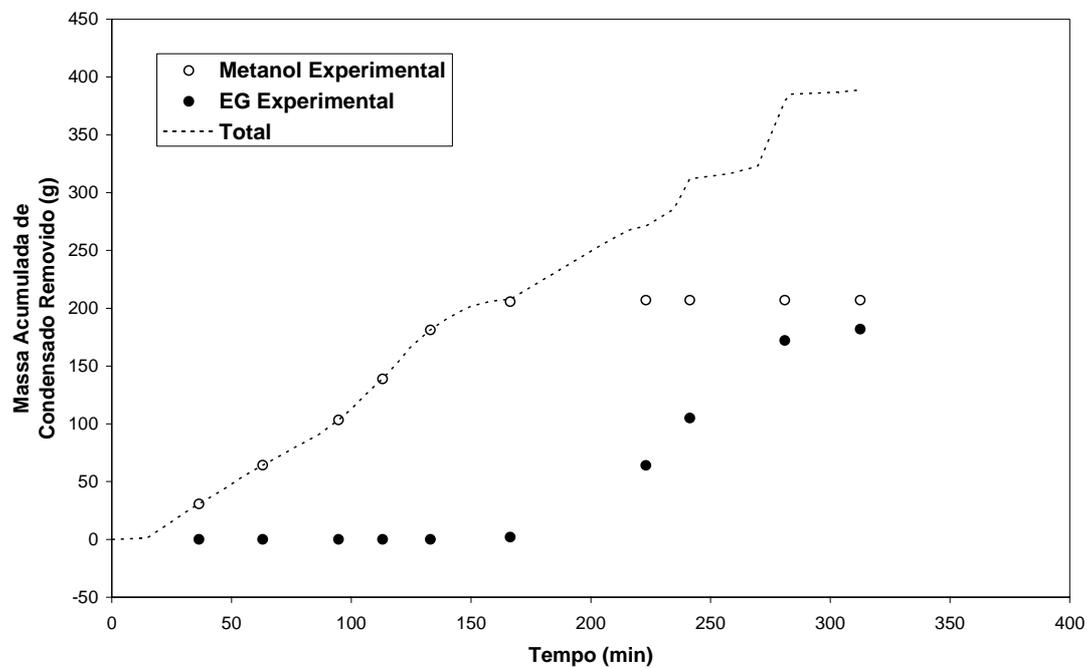


Gráfico A2.16 – Evolução do condensado removido durante a reação R2.

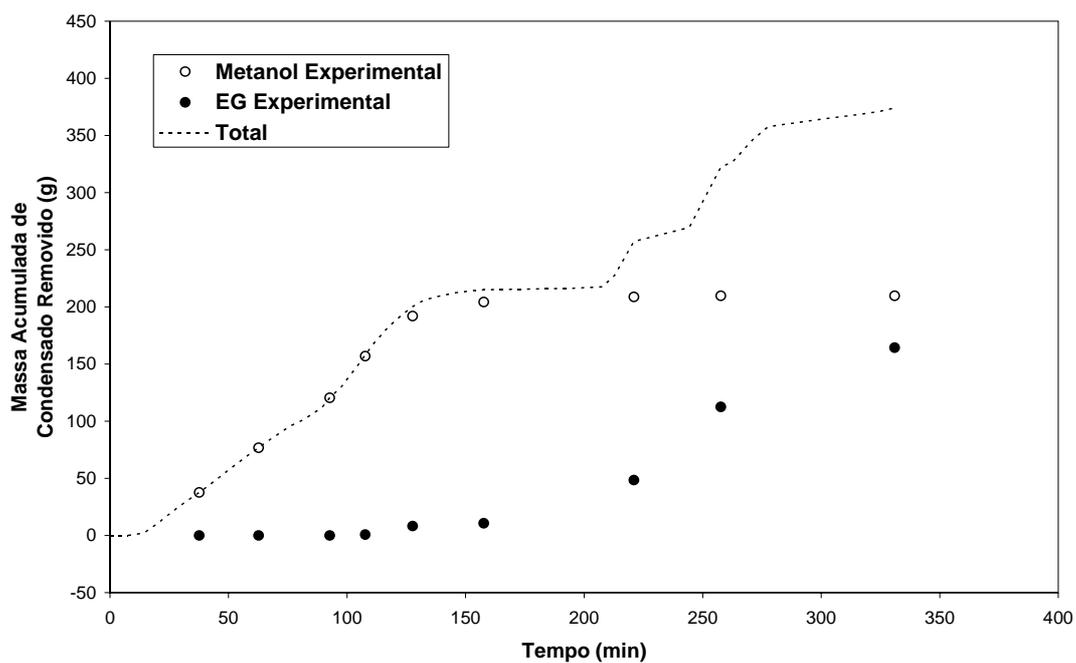


Gráfico A2.17 – Evolução do condensado removido durante a reação R3.

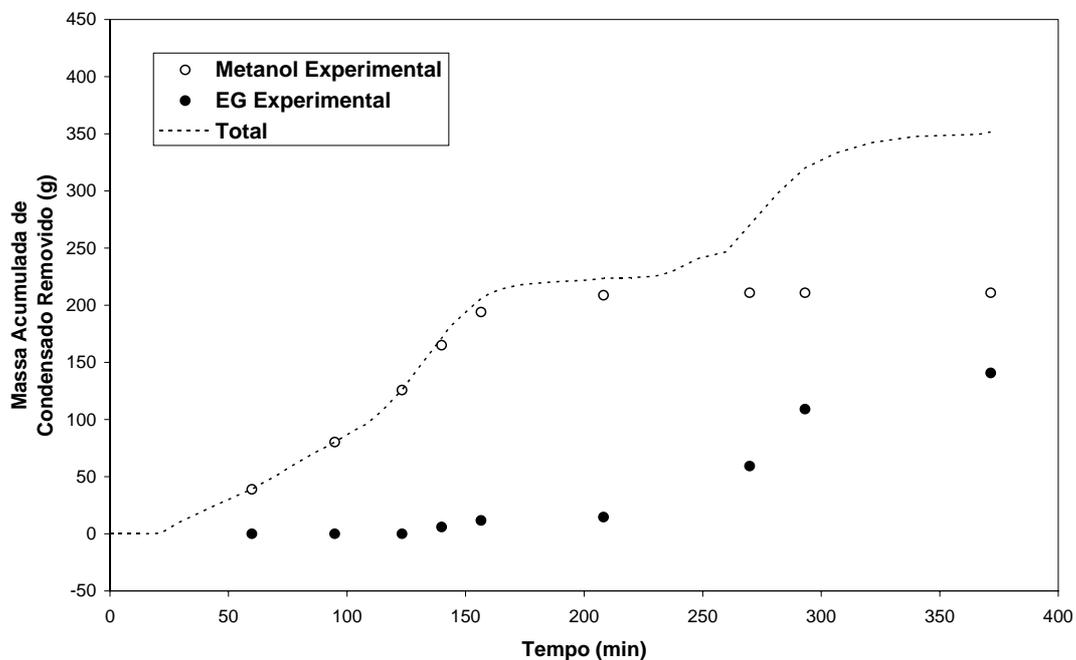


Gráfico A2.18 – Evolução do condensado removido durante a reação R4.

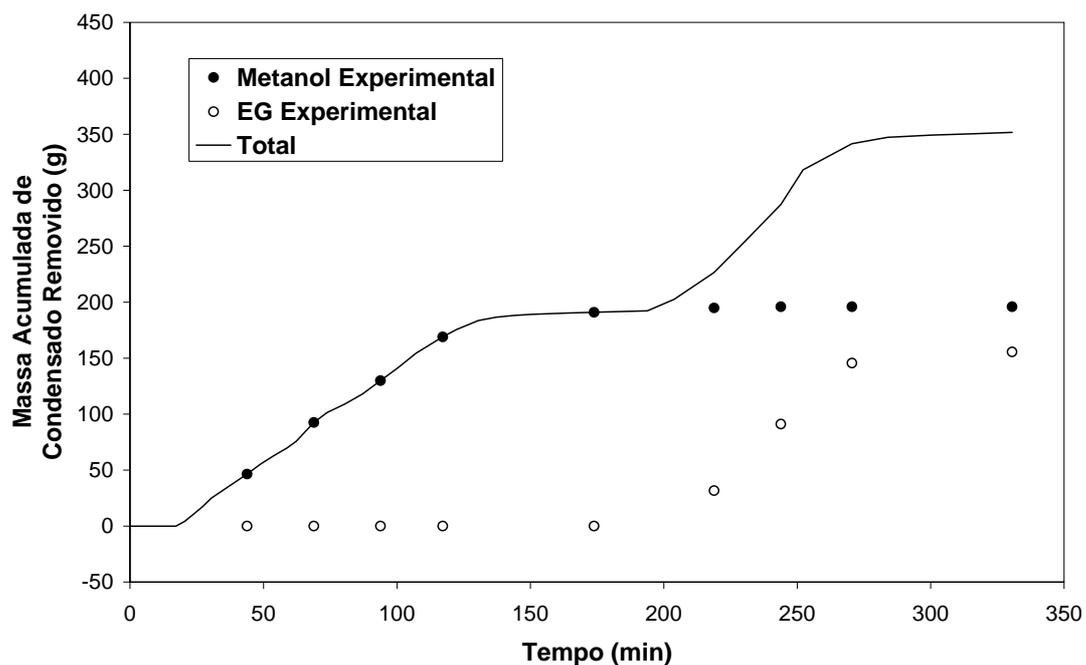


Gráfico A2.19 – Evolução do condensado removido durante a reação R5.

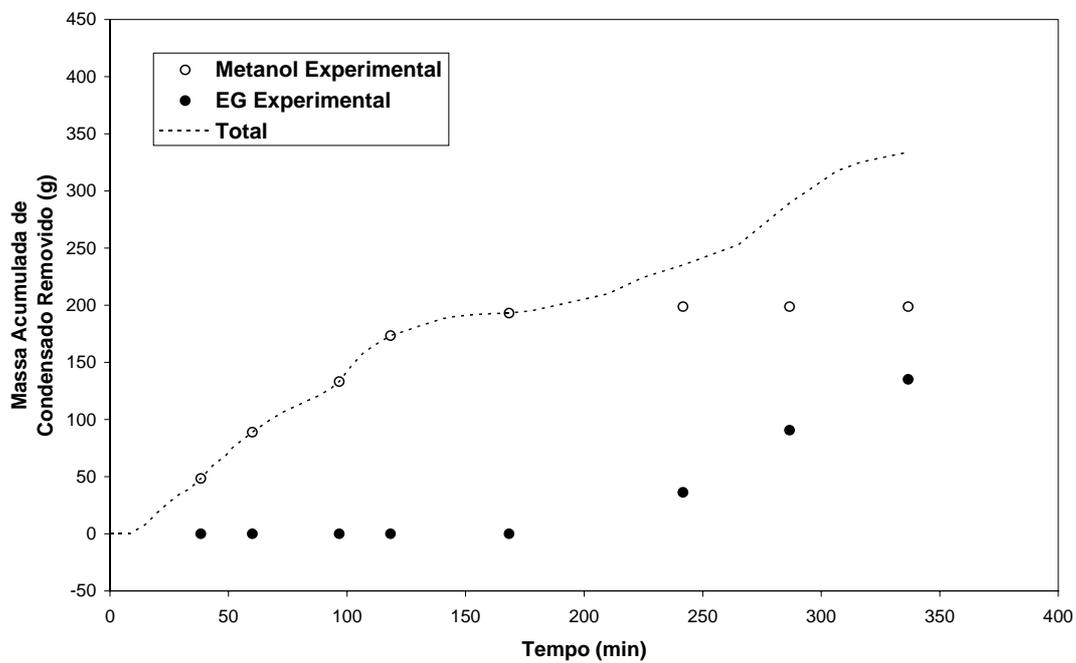


Gráfico A2.20 – Evolução do condensado removido durante a reação R6.

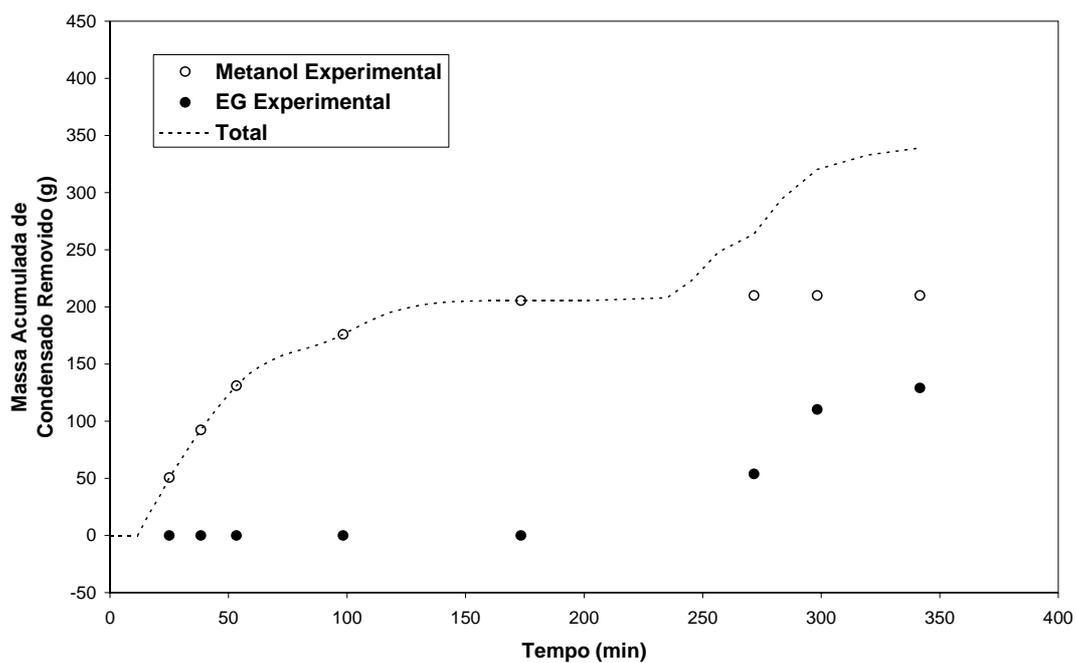


Gráfico A2.21 – Evolução do condensado removido durante a reação R7.

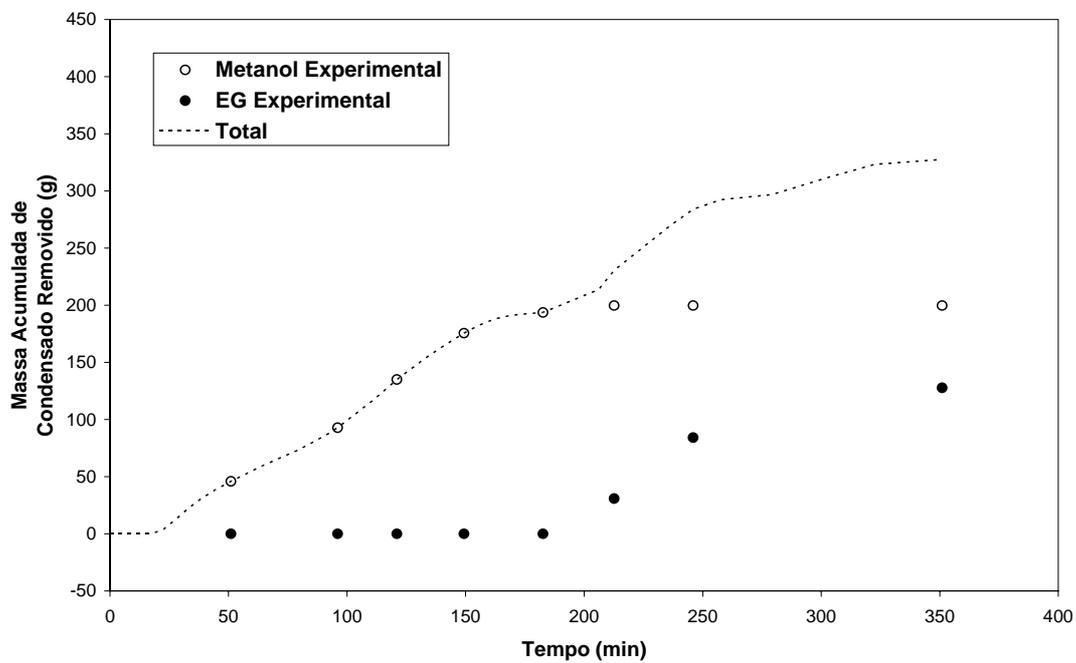


Gráfico A2.22 – Evolução do condensado removido durante a reação R8.

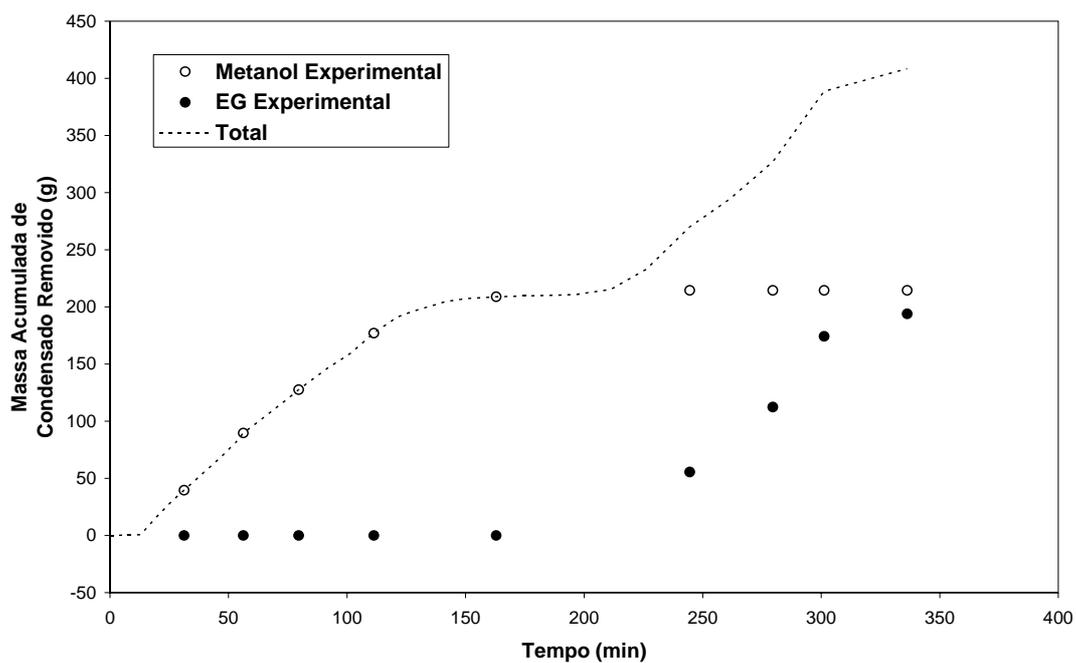


Gráfico A2.23 – Evolução do condensado removido durante a reação R9.

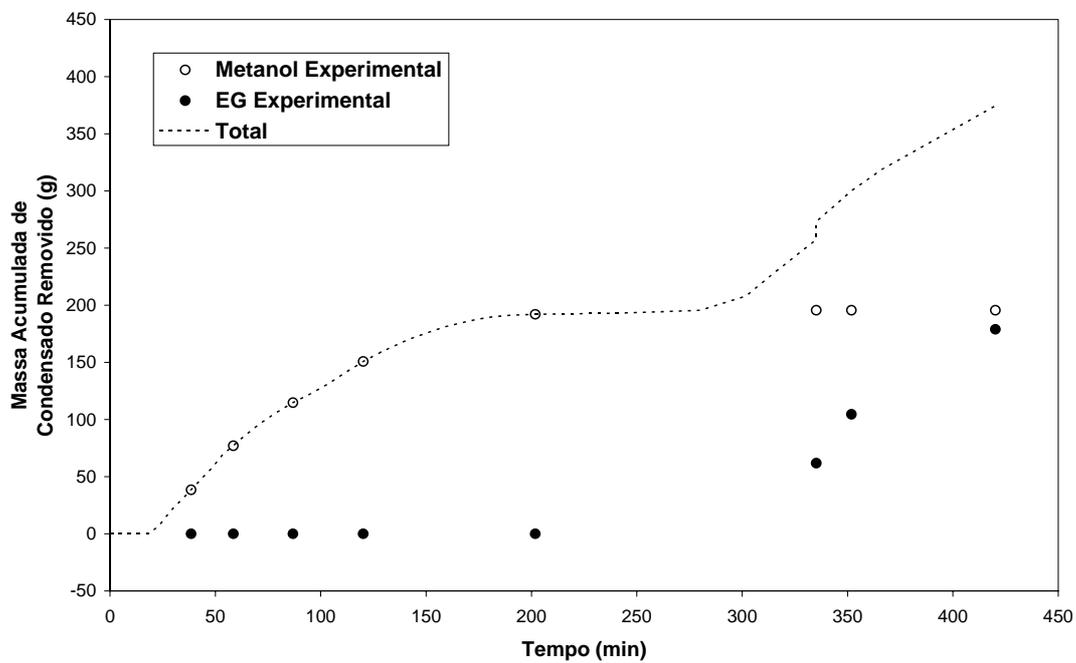


Gráfico A2.24 – Evolução do condensado removido durante a reação R10.

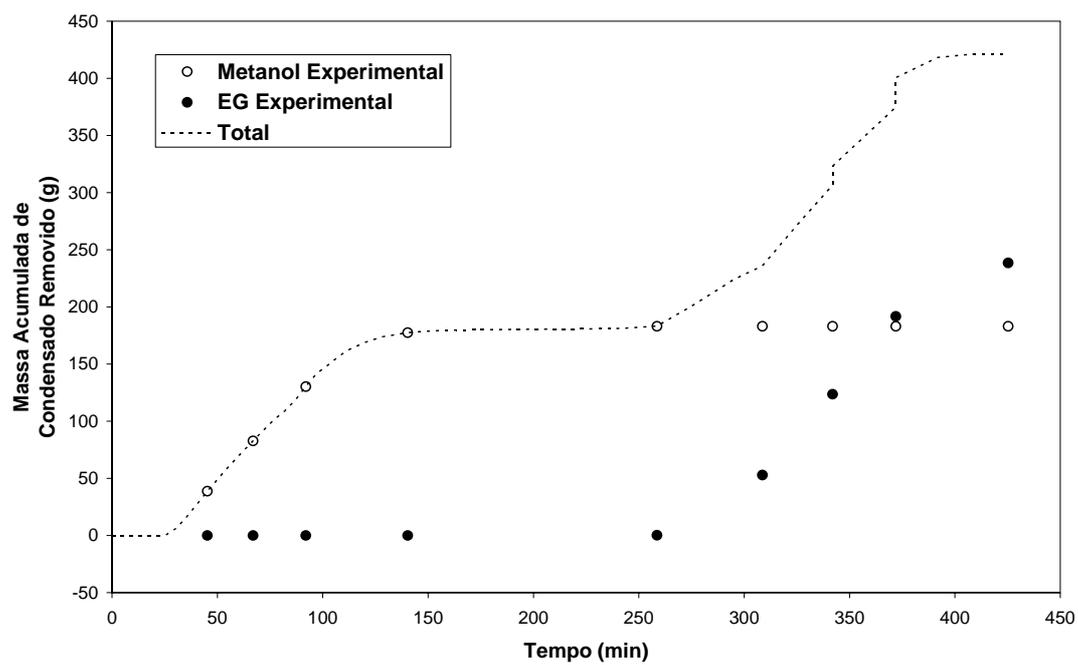


Gráfico A2.25 – Evolução do condensado removido durante a reação R11.

Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)