

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE LORENA

CAROLINA DA SILVA MELO

**MODELAGEM DE REAÇÃO DE POLIESTERIFICAÇÃO EM PROCESSO
INDUSTRIAL UTILIZANDO O MÉTODO DOS MOMENTOS**

Lorena

2019

CAROLINA DA SILVA MELO

**MODELAGEM DE REAÇÃO DE POLIESTERIFICAÇÃO EM PROCESSO
INDUSTRIAL UTILIZANDO O MÉTODO DOS MOMENTOS**

Trabalho de conclusão de curso apresentado à
Escola de Engenharia de Lorena da Universidade
de São Paulo como requisito parcial para
conclusão da graduação do curso de Engenharia
Química.

Orientador: Prof. Dr. Leandro Gonçalves de
Aguilar.

Lorena

2019

AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE

Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema Automatizado
da Escola de Engenharia de Lorena,
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

Melo, Carolina da Silva

Modelagem de reação de poliestерificação em
processo industrial utilizando o método dos momentos
/ Carolina da Silva Melo; orientador Leandro
Gonçalves de Aguiar. - Lorena, 2019.
106 p.

Monografia apresentada como requisito parcial
para a conclusão de Graduação do Curso de Engenharia
Química - Escola de Engenharia de Lorena da
Universidade de São Paulo. 2019

1. Poliéster. 2. Cinética. 3. Modelagem. 4.
Scilab. I. Título. II. Aguiar, Leandro Gonçalves de,
orient.

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer primeiramente a minha família, em especial, a minha mãe Maria do Carmo da Silva e ao meu pai Carlos José Alves de Melo que sempre incentivaram meus estudos e me apoiaram em cada etapa da minha vida.

Quero agradecer aos meus amigos, que estiveram presentes em todos os meus momentos, tristes e alegres, ao longo desses anos, dando o suporte e incentivo que eu precisava.

A República Casa da Mãe Joana, vocês fizeram minha estadia em Lorena uma das melhores experiências da minha vida. Me ensinaram a ter mais responsabilidade, maturidade para lidar com problemas e, principalmente, tornaram-se minha segunda família.

Ao Instituto para Motivar Apoiar e Reconhecer Talentos (ISMART), que além de uma bolsa em um dos melhores colégios do país, me proporcionou toda estrutura e apoio financeiro para que eu concluir com sucesso o ensino médio e permanecer na faculdade durante todo o período de graduação.

Aos meus professores do ensino básico, Rose, Silvano, Marinez e Maria da Penha que sempre me incentivaram a dar o meu melhor e por, apesar de todas as limitações da rede pública de ensino, serem excelentes profissionais, transmitindo seu conhecimento e extraíndo o melhor dos seus alunos.

Ao corpo docente da EEL-USP, cujo excelente trabalho fez com que eu me tornasse Engenheira Química e apta intelectualmente para apresentar este trabalho. Em especial, gostaria de agradecer aos meus orientadores, Fábio Florenzano, de iniciação científica, e, Leandro Aguiar, orientador de trabalho de conclusão de curso, pela prestatividade e oportunidade de desenvolvimento na área acadêmica.

Por fim, gostaria de agradecer ao time de *Performance Materials* da BASF Guaratinguetá pela excelente experiência de estágio na minha área de formação. Aprendi na prática o que estudei na faculdade, convivi com pessoas incríveis profissional e pessoalmente e tive a oportunidade de realizar o trabalho aqui apresentado.

"I am no longer accepting the things I cannot change. I am changing the things I cannot accept."

(Angela Davis)

RESUMO

MELO, C. S. **Modelagem de reação de poliesterificação em processo industrial utilizando o método dos momentos**. 2019. 106 f. Trabalho de Conclusão de Curso – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2019.

A poliesterificação é uma reação de polimerização que envolve a reação entre diácidos e glicóis, produzindo um polímero e água como subproduto. Sendo a reação reversível, é necessário remover esse subproduto para deslocar a reação no sentido da formação do composto desejado. Industrialmente, esse controle é feito por meio de destilação e pela purga de gás inerte. Além disso, é necessário controlar a temperatura, para que ela seja suficiente para fundir os materiais, não degradar o polímero e garantir a velocidade ótima de reação. Poliésteres de baixa massa molar (chamados polióis poliésteres) são utilizados como matéria-prima na produção de pré-polímero e como um dos componentes chave para espumas de poliuretanos, tendo aplicação em diversas áreas como a automobilística, calçadista, construção etc. Com essa grande demanda por diversos mercados é importante ter um processo de produção eficiente. O presente trabalho visa modelar a cinética de reação de uma resina poliéster produzida na fábrica de poliuretanos da BASF Guaratinguetá e, dessa forma, entender como alguns parâmetros podem afetar o processo. O modelo foi desenvolvido utilizando-se a abordagem estatística do método dos momentos e considerando as particularidades da reação em estudo. Para avaliação do modelo, foi necessário recolher diversas amostras ao longo do processo de produção e, através de análises de cromatografia gasosa (GC), líquida de alta eficiência (HPLC) e infravermelho próximo (NIR) obteve-se informações sobre o avanço da reação que foram fundamentais tanto para a modelagem quanto para fazer a comparação entre o previsto pelo modelo e o real. Assim, através de simulações no software Scilab, foram atribuídos diferentes valores às variáveis de processo presentes no modelo o que resultou na possibilidade de redução do tempo de produção em 2,5 horas.

Palavras-chave: poliéster, cinética, modelagem, Scilab.

ABSTRACT

MELO, C. S. **Polyesterification reaction modeling in industrial process using moments method**. 2019. 106 f. Trabalho de Conclusão de Curso – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São de Paulo, Lorena, 2019.

The polyesterification is a polymerization reaction that involves the reaction between diacids and glycols, producing a polymer and water as byproduct. Being a reversible reaction, it's necessary remove this byproduct to shift the reaction towards the desired compound. Industrially, this control is done by distillation and inert gas purge. Besides that, it's necessary to control the temperature so that is enough to melt the materials, not to degrade the polymer and to guarantee the optimum reaction speed. Low molecular weight polyesters (called polyesters polyols) are used as raw material in prepolymer production and as one of the key components for polyurethane foams, having application in various areas such as automotive, footwear, construction etc. With this high demand by various markets it is important to have an efficient production process. The present work aims to model the reaction kinetics of a polyester resin produced at BASF Guaratingueta's polyurethanes factory and, thus, to understand how some parameter can affect the process. The model was developed using the statistical approach of the moments method and considering the particularities of the reaction under study. To evaluate the model, it was necessary to collect several samples throughout the production process and, through gas chromatography (GC), high performance liquid chromatography (HPLC) and near infrared (NIR) analyzes it was possible to obtain information about the reaction progress that were fundamental, both for the modeling as for comparing the predicted by the model with the real. Thus, through simulations in Scilab software, different values were attributed to the process variables present in the model, which resulted in the possibility of a reduction in the production time of 2,5 hours.

Key words: polyester, kinetics, modeling, Scilab.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Esquema geral do mecanismo de policondensação.....	23
Figura 2 - Gráfico de uma reação autocatalisada de terceira ordem, resultante da reação entre DEG e AA.	25
Figura 3 - Reação entre ácido adípico e dietilenoglicol a 109°C, catalisada com ácido p-toluenosulfônico.	26
Figura 4 - Distribuição de massas molares.	31
Figura 5 - Simulação do modelo desenvolvido por Jacobsen e Ray. DPn com relação ao tempo. Experimento (●); Modelo (-).....	32
Figura 6 - Simulação do modelo desenvolvido por Jacobsen e Ray. DPn com relação ao tempo. Experimento (●); Modelo (-).....	33
Figura 7 - Representação da adição intermediária de uma fração dos monômeros a um reator batelada.	34
Figura 8 - Distribuição da fração de peso ao longo do segundo estágio de polimerização.	35
Figura 9 - Grau de peso médio de polimerização durante o segundo estágio de polimerização.	36
Figura 10 - Comparação entre a distribuição de massa molar entre a curva de Schulz-Zimm (curva sólida) e a distribuição calculada a partir dos momentos baseados no método de Bamford e Tampa.	37
Figura 11 - Gráfico da conversão com o tempo para A_1 e A_2 iguais a 10^5 L/mol.h.	61
Figura 12 - Gráfico da conversão com o tempo para A_1 e A_2 iguais a 10^7 L/mol.h.	61
Figura 13 - Gráfico da conversão com o tempo para A_1 e A_2 iguais a 10^8 L/mol.h.	62
Figura 14 - Gráfico da conversão com o tempo para $A_1 = 10^6$ L/mol.h e $A_2 = 10^7$ L/mol.h.	62
Figura 15 - Gráfico da conversão com o tempo para $A_1 = 10^7$ L/mol.h e $A_2 = 10^6$ L/mol.h.	63
Figura 16 - Gráfico das massas moleculares com o tempo para A_1 e A_2 iguais a 10^8 L/mol.h.	63

Figura 17 - Gráfico das massas moleculares com o tempo para $A_1 = 10^6$ L/mol.h e $A_2 = 10^7$ L/mol.h.	64
Figura 18 - Gráfico das massas moleculares com o tempo para $A_1 = 10^7$ L/mol.h e $A_2 = 10^6$ L/mol.h.	64
Figura 19 - Conversão para $E_1 = 50.000$ J/mol, mantendo-se $A_1 = 10^7$ L/mol.h e $A_2 = 10^6$ L/mol.h.	65
Figura 20 - Massas moleculares para $E_1 = 50.000$ J/mol, mantendo-se $A_1 = 10^7$ L/mol.h e $A_2 = 10^6$ L/mol.h.	65
Figura 21 - Conversão com o tempo para $E_2 = 40.000$ J/mol, mantendo-se $A_1 = 10^7$ L/mol.h e $A_2 = 10^6$ L/mol.h.	66
Figura 22 - Massas moleculares com o tempo para $E_2 = 40.000$ J/mol, mantendo-se $A_1 = 10^7$ L/mol.h e $A_2 = 10^6$ L/mol.h.	66
Figura 23 - Massas moleculares com o tempo para $E_2 = 65.000$ J/mol, mantendo-se $A_1 = 10^7$ L/mol.h e $A_2 = 10^6$ L/mol.h.	67
Figura 24 - Conversão com o tempo para $E_2 = 65.000$ J/mol, mantendo-se $A_1 = 10^7$ L/mol.h e $A_2 = 10^6$ L/mol.h.	67
Figura 25 - Conversão com o tempo para $E_1 = 50.000$ J/mol, $E_2 = 65.000$ J/mol, $A_1 = 10^7$ mol/L.h e $A_2 = 10^6$ mol/L.h.	68
Figura 26 - Massas moleculares com o tempo para $E_1 = 50.000$ J/mol, $E_2 = 65.000$ J/mol, $A_1 = 10^7$ mol/L.h e $A_2 = 10^6$ mol/L.h.	68
Figura 27 - Conversão com o tempo para $E_1 = 50.000$ J/mol, $E_2 = 65.000$ J/mol, $A_1 = 10^6$ mol/L.h e $A_2 = 10^7$ mol/L.h.	69
Figura 28 - Massas moleculares com o tempo para $E_1 = 50.000$ J/mol, $E_2 = 65.000$ J/mol, $A_1 = 10^6$ mol/L.h e $A_2 = 10^7$ mol/L.h.	70
Figura 29 - Massas moleculares com o tempo quando E_1 é reduzido para 33.560 J/mol e E_2 para 55.000 J/mol.	70
Figura 30 - Massas moleculares com o tempo quando E_1 é reduzido para 33.560 J/mol e E_2 para 61.750 J/mol.	71
Figura 31 - Conversão com o tempo quando E_1 é reduzido para 33.560 J/mol e E_2 para 61.750 J/mol.	71
Figura 32 - Resultado da simulação para a conversão na batelada I sem variação na energia de ativação.	73
Figura 33 - Resultado da simulação para a conversão na batelada I com variação na energia de ativação.	73

Figura 34 - Resultado da simulação para as massas moleculares na batelada I sem variação na energia de ativação.	74
Figura 35 - Resultado da simulação para as massas moleculares na batelada I em escala logarítmica sem variação na energia de ativação.....	75
Figura 36 - Resultado da simulação para as massas moleculares na batelada I com variação na energia de ativação.	75
Figura 37 - Resultado da simulação para as massas moleculares na batelada I com variação na energia de ativação em escala logarítmica.....	76
Figura 38 - Resultado da simulação para o índice de polidispersidade na batelada I sem variação na energia de ativação.....	77
Figura 39 - Resultado da simulação para o índice de polidispersidade na batelada I com variação na energia de ativação.....	77
Figura 40 - Resultado da simulação para o momento de ordem um na batelada I com e sem variação na energia de ativação.	78
Figura 41 - Resultado da simulação para as constantes de velocidade k_1 e k_2 na batelada I sem variação na energia de ativação	79
Figura 42 - Resultado da simulação para as constantes de velocidade k_1 e k_2 na batelada I com variação na energia de ativação	80
Figura 43 - aproximação do resultado para a constante de velocidade da reação entre M_1 e B entre 125°C e 175°C.	81
Figura 44 – Resultado da simulação para a conversão na batelada II com e sem variação na energia de ativação.	82
Figura 45 - Resultado da simulação para a conversão na batelada II com e sem variação na energia de ativação, desconsiderando a correção.	83
Figura 46 - Resultado da simulação para as massas moleculares na batelada II com e sem variação na energia de ativação em escala logarítmica.	84
Figura 47 - Resultado da simulação para as massas moleculares na batelada II sem variação na energia de ativação em escala logarítmica, desconsiderando a correção.	84
Figura 48 - Resultado da simulação para as massas moleculares na batelada II com variação na energia de ativação em escala logarítmica, desconsiderando a correção.	85
Figura 49 - Resultado da simulação para o índice de polidispersidade na batelada II com e sem variação na energia de ativação.....	85

Figura 50 - Resultado da simulação para o índice de polidispersidade na batelada II com variação na energia de ativação, desconsiderando a correção.....	86
Figura 51 - Resultado da simulação para o índice de polidispersidade na batelada II sem variação na energia de ativação, desconsiderando a correção.....	86
Figura 52 - Resultado da simulação para o momento de ordem um na batelada II com e sem variação na energia de ativação.	87
Figura 53 - Resultado da simulação para o momento de ordem um na batelada II com e sem variação na energia de ativação, desconsiderando a correção.	87
Figura 54 - Resultado da simulação para as constantes de velocidade k_1 e k_2 na batelada II sem variação na energia de ativação.	88
Figura 55 - Resultado da simulação para as constantes de velocidade k_1 e k_2 na batelada II com variação na energia de ativação.	89
Figura 56 - Resultado da simulação para a conversão na batelada III com e sem variação na energia de ativação.	90
Figura 57 - Resultado da simulação para as massas moleculares na batelada III com variação na energia de ativação em escala logarítmica.	90
Figura 58 - Resultado da simulação para as massas moleculares na batelada III sem variação na energia de ativação em escala logarítmica.	91
Figura 59 - Resultado da simulação para o índice de polidispersidade na batelada III sem variação na energia de ativação.	92
Figura 60 - Resultado da simulação para o índice de polidispersidade na batelada III com variação na energia de ativação.....	92
Figura 61 - Resultado da simulação para o momento de ordem um na batelada III com e sem variação na energia de ativação.	93
Figura 62 - Resultado da simulação para as constantes de velocidade k_1 e k_2 na batelada III sem variação na energia de ativação.	93
Figura 63 - Resultado da simulação para as constantes de velocidade k_1 e k_2 na batelada III com variação na energia de ativação.	94
Figura 64 – Resumo dos resultados obtidos para a batelada I quando o catalisador é carregado desde o início.	96
Figura 65 - Resumo dos resultados obtidos para a batelada I quando o glicol C é adicionado desde o início.....	98
Figura 66 - Resumo dos resultados obtidos para a batelada I quando glicol C e catalisador são adicionados desde o início.	100

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Produção estimada de poliálcool na América do Sul, 2017.....	17
Tabela 2 - Principais álcoois bifuncionais utilizados na fabricação de poliálcoois poliésteres.....	28
Tabela 3 - Dados de processo para cada batelada analisada.	54
Tabela 4 - Dados de tempo para cada um dos pontos de amostragem e instante final de processo.	54
Tabela 5 - Dados de temperatura para cada um dos pontos de amostragem e instante final de processo.....	55
Tabela 6 - Índice de acidez por batelada em mgKOHg por batelada.....	55
Tabela 7 - Conversão calculada a partir do índice de acidez.....	56
Tabela 8 - Resultados dos ensaios de cromatografia para a batelada I.	56
Tabela 9 - Resultados dos ensaios de cromatografia para a batelada II.	56
Tabela 10 - Resultados dos ensaios de cromatografia para a batelada III.	57
Tabela 11 - Valores de volume para o cálculo da quantidade de água presente em cada ponto.	57
Tabela 12 - Dados de processo calculados para a batelada I.	58
Tabela 13 - Dados de processo calculados para a batelada II.	58
Tabela 14 - Dados de processo calculados para a batelada III.	58
Tabela 15 - Parâmetros obtidos para o cálculo de M_n	58
Tabela 16 - Valores de M_n por batelada.....	59
Tabela 17 - Parâmetros para cálculo do PDI e o seu valor para batelada I.	59
Tabela 18 - Parâmetros para cálculo do PDI e o seu valor para batelada II.	59
Tabela 19 - Parâmetros para cálculo do PDI e o seu valor para batelada III.	60
Tabela 20 - Parâmetros para cálculo das constantes cinéticas.	72
Tabela 21 - comparação entre os resultados da simulação da batelada I e os valores da literatura.	81
Tabela 22 - Variação de k_1 com a temperatura para cada batelada sem variação na energia de ativação por adição de catálise.	94
Tabela 23 - Variação de k_1 com a temperatura para cada batelada e seus respectivos tempos de adição da catálise.....	95

Tabela 24 - Variação de k_2 com a temperatura para cada batelada sem variação na energia de ativação por adição de catálise.	95
Tabela 25 - Variação de k_2 com a temperatura para cada batelada e seus respectivos tempos de adição da catálise.	95
Tabela 26 - Comparação entre as constantes de velocidade quando o catalisador é carregado no início do processo e quando é carregado no meio.	97
Tabela 27 - Comparação entre as constantes de velocidade quando o glicol C é carregado no início do processo e quando é carregado no meio.	99
Tabela 28 - Comparação entre as constantes de velocidade para a batelada I quando glicol C e catalisador são adicionados desde o início.	100

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	17
1.1 Contexto	17
1.2 Justificativa	18
1.3 Objetivos	19
1.3.1 Objetivo geral	19
1.3.2 Objetivos Específicos	19
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	20
2.2 Polimerização em etapas	21
2.2.1 Cinética de polimerização	23
2.2.2 Controle da massa molar	27
2.3 Poliésteres	27
2.4 Modelagem de uma poliesterificação	29
2.4.1 Método dos momentos	29
2.4.2 Exemplos de aplicação do método dos momentos	31
3. Material e Métodos	37
3.1 O processo de produção	37
3.2 O modelo	39
3.3 Levantamento de dados	43
3.4 Demais equações para tratamento dos dados experimentais	44
3.5 O programa	49

4. Resultados e Discussão	54
4.1 Dados Experimentais	54
4.2 Determinação da energia de ativação e do fator de frequência	60
4.3 Resultados das simulações.....	72
4.3.1 Simulações da batelada I	72
4.3.2 Simulações da batelada II	82
4.3.3 Simulações da batelada III	89
4.4 Análises adicionais feitas através das simulações	96
5. Conclusão.....	101
REFERÊNCIAS.....	103
APÊNDICE A – DIAGRAMA DE BLOCOS DA LÓGICA DE PROGRAMAÇÃO DO MODELO.....	105
ANEXO A – TERMO DE PERMISSÃO DE USO DE INFORMAÇÕES	106

1.INTRODUÇÃO

1.1 Contexto

A primeira resina poliéster da qual se tem notícia foi produzida em 1847 pelo químico sueco Jons Jacob Berzelious através da reação entre ácido tartárico e glicerol. Essa resina era do tipo alquídica, isto é, resultante da reação entre álcoois polihídricos e ácidos carboxílicos como ácidos polibásicos e seus anidridos (SCHEIRS; LONG, 2004). O produto mais importante desse gênero foi obtido pela primeira vez em 1901 por Watson Smith através do aquecimento de glicerol com anidrido ftálico, obtendo um sólido transparente, com forte poder refratário (SCHEIRS; LONG, 2004).

Finalmente em 1930, Wallace H. Carothers sintetizou os primeiros poliésteres através da reação de ácidos dicarboxílicos com 5% de excesso de dióis, obtendo polímeros de peso molécula de aproximadamente 4000 g/mol (SCHEIRS; LONG, 2004). Essa é a base para a produção atual das resinas em estudo.

Este trabalho tem como foco a produção de resinas poliéster (também chamadas de polióis poliésteres) para aplicação em sistemas de poliuretanos e foi desenvolvido na Fábrica de Poliuretanos da BASF Guaratinguetá. Nela são produzidas 3 categorias de espuma: flexível, rígida e semi-rígida, contando, portanto, com um grande portfólio de produtos que atende diversos mercados como o de automóveis, construção, móveis e calçados (BASF SA, 2019).

A Fábrica de Poliuretanos da BASF no Brasil se destaca como líder na produção de resinas poliéster com uma produção anual de aproximadamente 14.000 toneladas por ano o que corresponde a 48,5% na produção da América Latina (IAL CONSULTANTS, 2018) conforme mostrado na Tabela 1.

Tabela 1 - Produção estimada de polioli na América do Sul, 2017.

Compania	País	Localização	Poliol Poliéter (tonelada)	Poliol Poliéster (tonelada)
BASF Poliuretanos	Argentina	Burzaco, Buenos Aires	5.000	-
BASF Poliuretanos	Brasil	Mauá, São Paulo	-	14.000

(continuação)

Compania	País	Localização	Poliol Poliéter (tonelada)	Poliol Poliéster (tonelada)
COIM	Brasil	Vinhedo, São Paulo	-	4.000
Dow Química Argentina SA	Argentina	San Lorenzo, Santa Fé	40.000	-
Dow Química SA	Brasil	Aratu, Bahia	120.000	-
Dow Química SA	Brasil	Jacareí, São Paulo	-	5.000
Dow Química da Colômbia	Colômbia	Cartagena, Bolivar	18.000	-
Oxitenon	Venezuela	Santa Rita, Zulia	20.000	-
Scandiflex (Eastman)	Brasil	Mauá, São Paulo	-	2.000
Sinthesis	Venezuela	Caracas	-	3.500
Outras	Venezuela	Venezuela	-	350
Total América do Sul			203.000	28.850

Fonte: Adaptado de IAL Consultants, 2018.

Já mundialmente, a capacidade de produção é de 3,5 milhões de toneladas por ano com um crescimento previsto de aproximadamente 4% ao ano (MATOS, 2010).

Na Fábrica de poliuretanos da BASF, o processo de produção de resina poliéster é realizado em um reator batelada sob agitação constante. O reator possui serpentina para aquecimento e resfriamento que realiza a troca de calor pelo uso de fluido térmico. O processo envolve excesso de álcool para limitar o tamanho das cadeias e produzir oligômeros que serão reagentes para a produção de poliuretanos.

Devido as normas de *compliance* da BASF, os nomes das matérias-primas, bem como o nome do produto em questão não serão divulgados.

1.2 Justificativa

Pelos dados apresentados é possível perceber a importância da fabricação de polióis poliésteres para sistemas de poliuretanos que atendem diversos mercados. Diante de uma demanda tão alta de produção é preciso saber as

condições de processo para que a reação tenha uma boa conversão sem perdas desnecessárias de tempo.

Portanto, a importância desse trabalho reside em estudar a cinética de reação e, assim, através de simulações no software Scilab, serem atribuídos diferentes valores às variáveis de processo com o objetivo de identificar possíveis melhorias na fabricação.

1.3 Objetivos

1.3.1 Objetivo geral

O objetivo geral deste trabalho foi modelar a cinética de reação de uma poliesterificação envolvendo dois glicóis e um diácido e determinar as condições reacionais para se obter uma boa conversão com eficiência.

1.3.2 Objetivos Específicos

Para alcançar o objetivo geral será necessário:

- Simular o modelo no Scilab;
- Fazer simulações com o modelo para alcançar altas conversões da reação;
- Obter as constantes de velocidade em diferentes temperaturas;
- Obter a conversão da reação ao longo do tempo;
- Obter a quantidade de unidades monoméricas incorporadas à cadeia com o tempo de reação;
- Obter o índice de polidispersidade com o tempo de reação;
- Averiguar como o catalisador influencia o processo produtivo;
- Averiguar como o atual processo de carregamento de uma das matérias-primas influencia o processo;
- Averiguar se o modelo final representa de fato o processo de produção em estudo.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Polimerização

A polimerização consiste numa reação na qual são formadas moléculas de cadeias longas, chamadas de polímeros. A formação desse tipo de composto acontece pela ligação entre moléculas menores, chamadas de monômeros, que se repetem ao longo da macromolécula (COLOMBI, 2016).

Materiais poliméricos podem ser preparados por dois grandes grupos de métodos de polimerização. O primeiro é a polimerização em etapas, também conhecida como policondensação, na qual ocorre reações entre moléculas de funcionalidade mínima 2 e a eliminação de moléculas de baixa massa molar como água e HCl (PASSATORE, 2013). Exemplos de polímeros produzidos por essa técnica são PET (politereftalato de etileno) e Nylon®. O segundo método é a polimerização em cadeia ou poliadição. Nela a cadeia polimérica surge a partir da instabilização da dupla ligação de um monômero e uma sequência de reações com outras ligações duplas de outras moléculas de monômero (PASSATORE, 2013). Os mecanismos pelos quais essas reações podem acontecer são a polimerização catiônica na qual tem-se uma falta de elétrons no carbono do centro ativo, gerando um carbocátion (carga positiva); polimerização aniônica que contrariamente a primeira gera uma carga negativa pelo excesso de elétrons no carbono do centro ativo (carbânion) (CANEVAROLO JR, S, 2006) e a via radical livre na qual o intermediário é um radical.

Uma característica essencial para qualquer polímero é sua massa molar, pois suas propriedades mecânicas estão intimamente ligadas a essa variável, já que, em geral, quanto maior for a massa molar mais evidentes são essas propriedades do material. Normalmente, o peso mínimo necessário para que o material tenha propriedades especiais é de 1.000 a 1.500 g/mol, porém esse valor varia de composto para composto (MANO; MENDES, 1999).

No caso dos polióis poliésteres para a produção de poliuretanos, a massa molar está entre 200 e 12.000 g/mol, sendo alguns deles líquidos a temperatura ambiente na maior parte das vezes (MATOS, 2010).

Os polímeros são caracterizados principalmente por duas massas molares médias. São elas:

- Massa molar numérica média (M_n) dada pela massa total de todas as moléculas (w) dividida pelo número total de mols de moléculas presentes no meio:

$$M_n = \frac{w}{\sum N_x} = \frac{\sum N_x M_x}{\sum N_x} \quad (1)$$

Sendo M_x a massa de molar de qualquer cadeia cujo tamanho varia de 1 a infinito e N_x o número de mols de cada molécula.

- Massa molar ponderal média (M_w) definida por:

$$M_w = \frac{\sum N_x M_x^2}{\sum N_x M_x} \quad (2)$$

Outro fator importante para se caracterizar um polímero é o seu índice de polidispersidade (PDI) o qual indica o quanto os tamanhos das cadeias diferenciam. Um polímero com cadeias perfeitamente iguais tem PDI igual a 1, quanto maior for o valor maior é a variação de tamanho das cadeias. O PDI é dado por:

$$PDI = \frac{M_w}{M_n} \quad (3)$$

2.2 Polimerização em etapas

Esse tipo de polimerização ocorre pela reação entre dois grupos funcionais diferentes presentes nas moléculas de monômeros. Esses devem ter mais de um grupo funcional em sua cadeia. Se eles forem diferentes, as moléculas podem reagir entre si, se eles forem iguais serão necessários pelo menos dois tipos de moléculas, cada uma com um grupo funcional distinto. Por exemplo, poliamidas podem resultar da reação entre aminoácidos ou entre uma diamina e um diácido (COLOMBI, 2016). Sendo A e B representações de dois grupos funcionais diferentes, pode-se representar os dois grupos de reação como:



Para se obter polímeros por policondensação de massa molar alta suficiente para que ele tenha aplicação prática, é preciso que a conversão esteja entre 98 e 99% (ODIAN, 2004). Como a policondensação é uma reação de equilíbrio é preciso favorecer a formação do polímero pela retirada constante dos subprodutos e pelo impedimento de reações indesejadas ou seu rendimento será abaixo do necessário (SCHEIRS; LONG, 2004). No caso dos subprodutos é importante que a reação seja realizada em um sistema aberto para que seja possível removê-los. Quando o subproduto é água, isso pode ser feito pela combinação de temperatura (perto ou acima da temperatura de ebulição da água), pressão reduzida ou purgando com gás inerte (nitrogênio, por exemplo) (L.T. BRANDÃO et al., 2018). A rapidez da remoção dos subprodutos depende da pressão ou da velocidade do fluxo de gás. Além disso, o controle de temperatura e de atmosfera inerte devem ser feitos para evitar a degradação térmica ou oxidativa da resina que causam seu amarelamento (SCHEIRS; LONG, 2004).

Na produção de polióis poliésteres, as temperaturas de reação geralmente são entre 190 e 200°C e através da retirada de subproduto, as resinas perdem de 5 a 12% do seu peso inicial (MATOS, 2010).

Para análise cinética da polimerização em etapas é preciso entender o crescimento das moléculas de polímero. Nela os monômeros desaparecem logo no início da reação antes mesmo de o polímero alcançar uma massa molar grande suficiente para ter aplicação prática (PASSATORE, 2013). A polimerização continua acontecendo entre moléculas de tamanhos distintos que permanecem reagindo entre si pelos grupos funcionais, mas que já não são iguais aos monômeros que lhes deram origem. Cada uma dessas reações possui uma velocidade específica (k). O processo global tem velocidade específica correspondente a soma de todos os k s de todas as reações (NARINE et al., 2017).

Contudo, essa abordagem é complicada já que não se sabe ao certo quais moléculas estão reagindo com quais e nem quando as reações começam ou terminam. Por isso, as reações de policondensação são analisadas cineticamente de uma outra forma. Considerando uma poliesterificação entre um glicol e um diácido, qualquer grupo funcional OH reage com qualquer COOH, sendo possível assumir que as reatividades de ambos grupos funcionais são as mesmas, tendo,

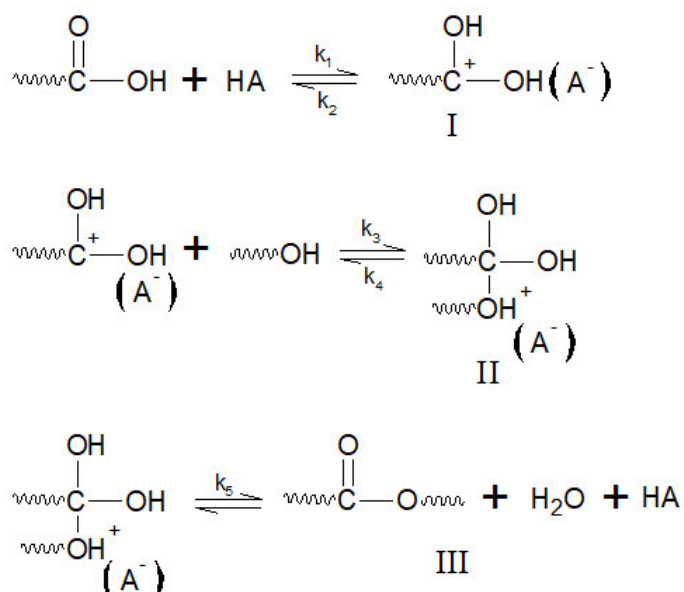
portanto, o mesmo k ou velocidade específica de reação independentemente do tamanho das moléculas que os contém ou das moléculas que esse monômeros reagiram previamente (COLOMBI, 2016).

Essa hipótese somente é válida se os grupos funcionais são separados por mais de três átomos. Caso o monômero tenha seus grupos funcionais separados por um ou dois átomos, a diferença de reatividades entre monômeros e dímeros será significativa, porém tende a diminuir conforme trímeros, tetrâmeros e etc. se formam (SCHEIRS; LONG, 2004). Além disso, é comum associar a diminuição na reatividade com a diminuição da mobilidade das moléculas pelo aumento do tamanho da cadeia ou da viscosidade. Todavia, os grupos funcionais conseguem se mover por uma distância considerável pelo simples rearranjo da cadeia sem precisar que ela mova seu centro de gravidade. Assim, a reatividade depende apenas da mobilidade desses grupos e não de toda molécula. Quanto a viscosidade, seu aumento é compensado pelo aumento das colisões entre os centros reativos (SCHEIRS; LONG, 2004).

2.2.1 Cinética de polimerização

Em geral, poliesterificações podem ser catalisadas por ácido conforme esquema da Figura 1:

Figura 1 - Esquema geral do mecanismo de policondensação.



Fonte: Adaptado de Odian, 2004.

Sabe-se que reações de policondensação são reações de equilíbrio que formam subprodutos, sendo necessário retirá-los para deslocar o equilíbrio da reação no sentido da formação do polímero. Por isso, pode-se considerar na análise cinética como se a segunda e a terceira reações da Figura 1 fossem diretas e expressar a equação da velocidade em função da concentração dos grupos funcionais em uma expressão de terceira ordem para velocidade, sendo ordem um para o catalisador, para o diácido e para o glicol. Ademais, a reação pode ser autocatalisada pelo próprio ácido reagente, passando a ser de ordem 2 com relação ao grupo funcional ácido e ordem um com relação ao grupo álcool (COLOMBI, 2016).

A equação (6) relaciona $1/(1-p)^2$ com o tempo de forma linear, assumindo uma cinética de terceira ordem (ODIAN, 2004).

$$\frac{1}{(1-p)^2} = 2[M]_0^2 kt + 1 \quad (6)$$

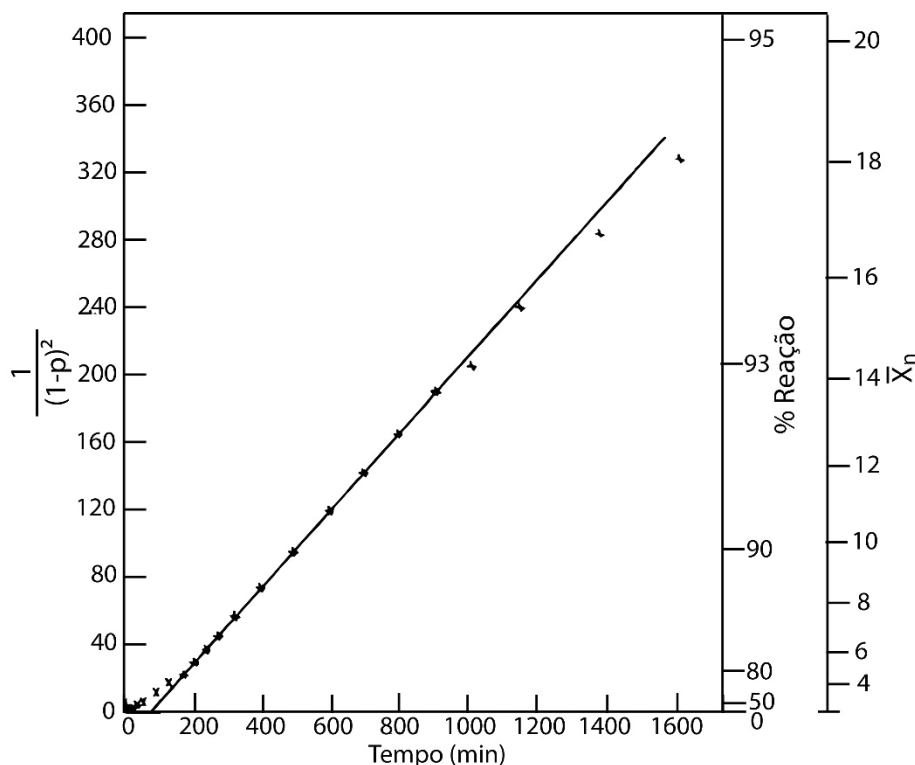
sendo que:

$[M]_0$: concentração de grupos hidroxila ou carboxila no instante $t=0$.

p : conversão da reação

Na Figura 2 são mostrados os resultados experimentais obtidos para uma polimerização entre ácido adípico (AA) e dietilenoglicol (DEG).

Figura 2 - Gráfico de uma reação autocatalisada de terceira ordem, resultante da reação entre DEG e AA.



Fonte: Adaptado de Odian, 2004.

Pela Figura 2, é possível perceber que o comportamento da reação desvia da cinética de terceira ordem em pontos cuja conversão é abaixo de 80% e acima de 93%. Assim, alguns escritores propuseram novas formas de se abordar o comportamento da reação. Uma dessas abordagens considera ambas ordens de reação como um (para o ácido e para o álcool). Já a outra considera a ordem 1,5 em relação ao ácido e 1 com relação ao álcool. No entanto, a primeira apenas se aplica bem para conversões entre 50% e 86% e a segunda apenas para conversões de até 80%. Nenhuma delas se aproxima tanto do real quanto o modelo de terceira ordem que possui como principal vantagem a adequação a região de alta conversão, algo essencial para se obter polímeros de alta massa molar (ODIAN, 2004).

Para uma reação autocatalisada também existe uma outra variável importante chamada grau de polimerização (X_n) definida pela Equação de Carothers:

$$X_n = \frac{1}{(1-p)} \quad (7)$$

Combinando (7) com a equação (6), obtém-se:

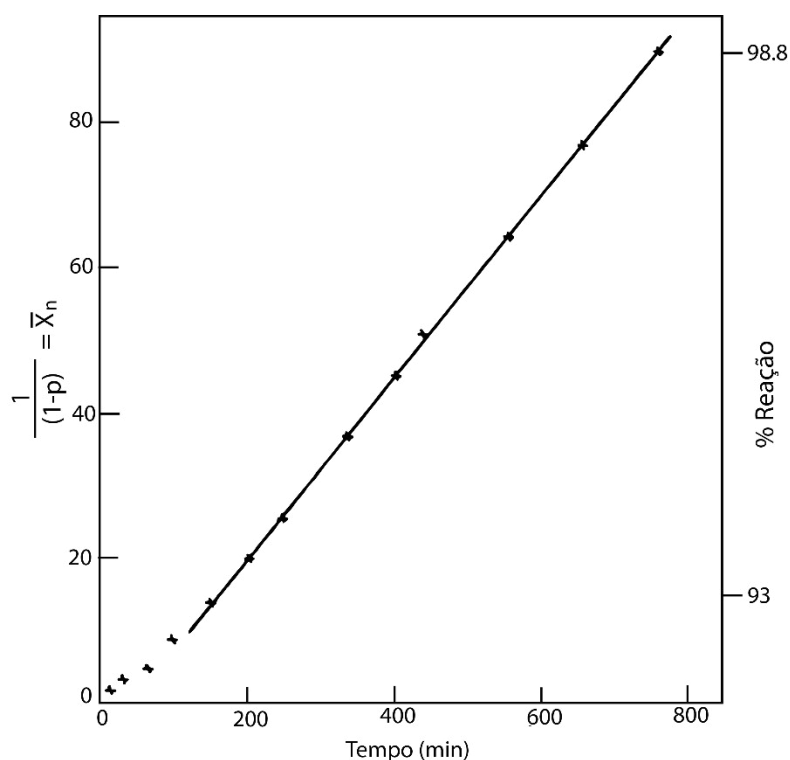
$$X_n^2 = 1 + 2[M]_0^2 kt \quad (8)$$

Para uma reação catalisada, a concentração de [HA] permanece constante, podendo ser incorporada à constante de reação que será denominada k' . Assim, seu comportamento pode ser descrito pela equação a seguir:

$$X_n = 1 + [M]_0 k' t \quad (9)$$

O gráfico da Figura 3 ilustra a reação de DEG com AA, utilizando ácido p-toluenosulfônico como catalisador. A cinética segue a equação (9) e é possível perceber um maior crescimento de X_n com o tempo com relação a não catalisada da Figura 2.

Figura 3 - Reação entre ácido adípico e dietilenoglicol a 109°C, catalisada com ácido p-toluenosulfônico.



Fonte: Adaptado de Odian, 2004.

No gráfico da Figura 3 também é possível notar uma linearidade quando altas conversões são atingidas. Isso é uma demonstração que independentemente do tamanho da molécula a reatividade dos grupos funcionais permanece a mesma (ODIAN, 2004).

2.2.2 Controle da massa molar

O controle da massa molar de polímeros é algo essencial, já que suas propriedades são extremamente dependentes dessa característica. Como geralmente os polímeros formados por policondensação apresentam grupos funcionais diferentes em cada extremidade da cadeia, tornando-os passíveis de continuar reagindo e crescendo, é comum se adicionar um pequeno excesso de um dos reagentes, para que as extremidades das cadeias tenham o mesmo grupo funcional, não podendo mais reagir (NARINE et al., 2017). No entanto, esse excesso deve ser ajustado adequadamente, já que uma grande quantidade acarretaria polímeros muito pequenos e de baixa massa molar, pois logo as cadeias seriam terminadas (JR., 1984).

Odian (2004) descreve equações de dois sistemas de polimerização que são pertinentes a esse trabalho. Um deles é composto por monômeros do tipo A-A e B-B, sendo A e B dois grupos funcionais diferentes e B-B presente em excesso. Já o outro sistema é composto por A-A, B-B e B'-B', no qual o grupo funcional A pode reagir tanto com B quanto com B'. Nele as massas molares dos 3 grupos são consideradas iguais. Além disso, no início da reação, o total de mols de B-B e B'-B' é igual ao total de mols de A-A. Nessa última abordagem, quando a conversão de 100% é atingida o máximo de PDI que pode ser obtido é 2. Porém se os grupos funcionais não estão presentes de forma estequiométrica, por exemplo B e B' em excesso com relação a A, e ambos têm a mesma reatividade o máximo PDI que pode ser alcançado é 1,98.

2.3 Poliésteres

Poliésteres são polímeros que possuem o grupo funcional éster C-O-O nas principais cadeias que compõem as macromoléculas. Podem ser produzidos tanto pelo processo de esterificação entre um diácido e um diálcool quanto por autocondensação de um ácido hidroxicarboxílico (CANEVAROLO JR, S, 2006). Como já mencionado anteriormente, a reação de policondensação é uma reação de equilíbrio, sendo, portanto, necessário remover a água durante o processo (NARINE et al., 2017). Além disso, o controle de temperatura é essencial para evitar reações indesejadas como a desidratação do diálcool. O etilenoglicol, por exemplo,

ao se desidratar pode resultar na formação de dietilenoglicol e na cisão do polímero, acarretando a formação de um ácido e um alceno que posteriormente reagem produzindo acetaldeído com anidrido. Essas reações interferem na razão estequiométrica dos grupos funcionais alterando a massa molar do polímero. Além disso, alguns subprodutos formados podem interferir nas propriedades do material final. Por exemplo, o dietilenoglicol pode reagir com o diácido, substituindo o glicol usado como reagente, reduzindo assim a temperatura de fusão cristalina do polímero (T_m) (ODIAN, 2004). Contudo, essa mesma característica, que pode ser ruim para alguns polímeros, pode ser boa para outros dependendo da aplicação do material. Por exemplo, na produção de PET, dietilenoglicol pode ser introduzido tanto para reduzir a temperatura de fusão quanto para melhorar a capacidade de coloração do produto final (SCHEIRS; LONG, 2004). Já na produção de polímeros de baixa massa molar, o dietilenoglicol oferece maior flexibilidade ao polímero que passa a ter maior resistência ao impacto (MATOS, 2010).

Geralmente a reação direta de diácidos e anidridos com glicol é evitada porque necessita de altas temperatura para eliminar a água. Porém, esse tipo de reação é usado para produzir poliésteres de baixa massa molar (oligômeros) (NARINE et al., 2017) que são usados como reagentes para a produção de pré-polímero na fabricação de poliuretanos. Esses poliésteres têm baixa temperatura de fusão e baixa estabilidade hidrolítica (ODIAN, 2004).

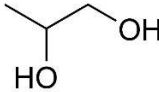
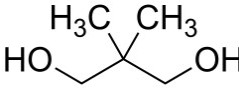
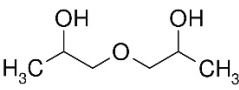
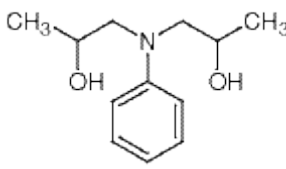
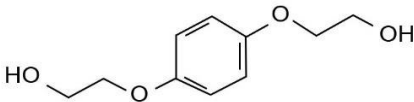
Além disso, na fabricação de poliésteres para poliuretanos, é preciso analisar e definir a razão de excesso do glicol com relação ao ácido, pois ela irá determinar o M_w do polímero (MATOS, 2010).

O álcool deve ser escolhido adequadamente pois ele afeta propriedades como flexibilidade, cristalinidade e sensibilidade a água e ao calor que definirão a aplicação do pré-polímero fabricado (MATOS, 2010). A Tabela 2 mostra os principais glicóis utilizados para a produção de polióis poliésteres e o M_w de cada um deles.

Tabela 2 - Principais álcoois bifuncionais utilizados na fabricação de polióis poliésteres.

Componente	Estrutura	MW
Etileno glicol	HOCH ₂ -CH ₂ OH	62

(continuação)

Componente	Estrutura	MW
Dietileno glicol	$\text{HOCH}_2\text{-CH}_2\text{-O-CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	106
Propileno glicol		76
Neopentil glicol		104
Dipropileno glicol		134
1,4 - butanodiol	$\text{HOCH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{OH}$	90
2-metil-1,3-propilenodiol	$\text{HOCH}_2\text{-CH}(\text{CH}_3)\text{-CH}_2\text{OH}$	90
N,N'-bis-(2-hidroxiopropil anilina) (DHPA)		221
1,4-di-(2-hidroxietil) hidroquinona (HQEE)		198

Fonte: Adaptado de Matos, 2010.

Para produção industrial, a poliesterificação precisa ser catalisada. Um dos catalisadores mais eficientes é o tetrabutoxititânico ($\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{O}_4\text{Ti}$) devido a formação de complexos do ácido com o metal com uma alta taxa de troca (SCHEIRS; LONG, 2004).

2.4 Modelagem de uma poliesterificação

Para se conhecer a cinética da reação é preciso construir um modelo do sistema que consiga reproduzir os resultados obtidos. Um dos desafios ao se modelar um policondensação é que muitos dos valores cinéticos das reações não são conhecidos e difíceis de estimar. Porém pode-se usar algumas abordagens matemáticas para a modelagem do sistema e a partir de experimentos verificar se o que é estudado se adequa ou não modelo.

2.4.1 Método dos momentos

O método dos momentos consiste numa abordagem estatística que pode ser aplicada a todas as reações de policondensação, ou seja, tanto homopolimerização

quanto copolimerização (RAMKHELAWAN, 2000). Através dele é possível obter as equações de velocidade das reações pelo cálculo das massas molares dos polímeros (FERNANDES; LONA, 2004).

Momento pode ser definido pela equação a seguir.

$$\lambda_i = \sum_{n=1}^{\infty} n^i [P_n] \quad (10)$$

Sendo

$i = 0, 1, 2, 3 \dots$ (ordem do momento) e $[P_n]$ a concentração de polímeros de tamanho n .

Os primeiros momentos têm significado físico. Por exemplo o momento zero ($i=0$), descrito na equação (11) é igual a concentração de todas as cadeias de polímero. Já o primeiro momento ($i=1$), descrito na equação (12), é igual a concentração de unidades monoméricas que compõem todas as moléculas de polímeros (MASTAN; ZHU, 2015).

$$\lambda_0 = \sum_{n=1}^{\infty} [P_n] \quad (11)$$

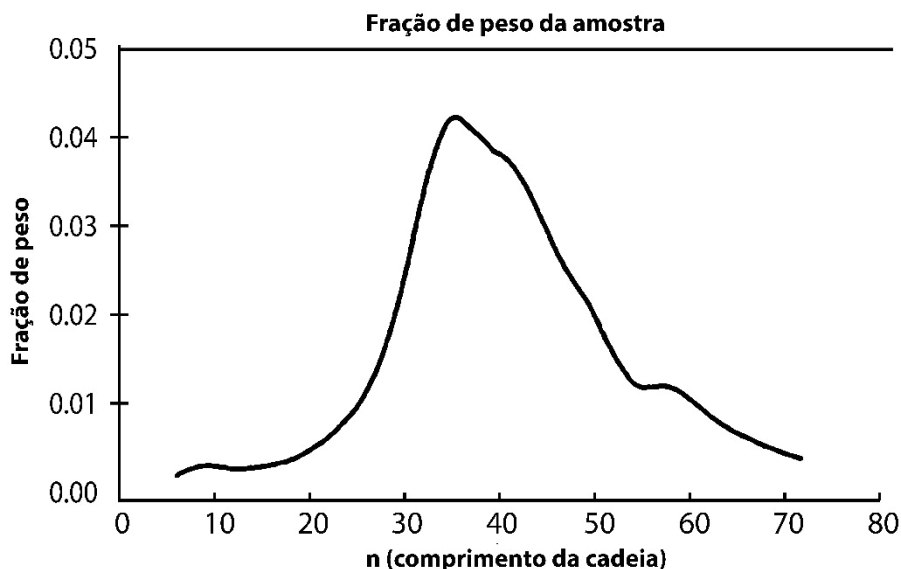
$$\lambda_1 = \sum_{n=1}^{\infty} n [P_n] \quad (12)$$

O segundo momento descrito pela equação (13) é importante também para os cálculos, porém não tem significado físico.

$$\lambda_2 = \sum_{n=1}^{\infty} n^2 [P_n] \quad (13)$$

A distribuição de massas molares geralmente é representada como na Figura 4, podendo também ser caracterizada pelos seus momentos. Um número infinito de momentos descreve perfeitamente a distribuição de massa molar, porém esse cálculo não é necessário já que os primeiros momentos já são suficientes para evidenciar o perfil da distribuição de massas molares (RAMKHELAWAN, 2000).

Figura 4 - Distribuição de massas molares.



Fonte: Adaptado de Ramkhelawan, 2000.

Assim, M_n , M_w e o PDI são calculados pelas seguintes expressões:

$$M_n = \frac{\lambda_1}{\lambda_0} M_{un} \quad (14)$$

$$M_w = \frac{\lambda_2}{\lambda_1} M_{un} \quad (15)$$

Onde M_{un} é a massa da unidade monomérica que se repete ao longo da cadeia do polímero.

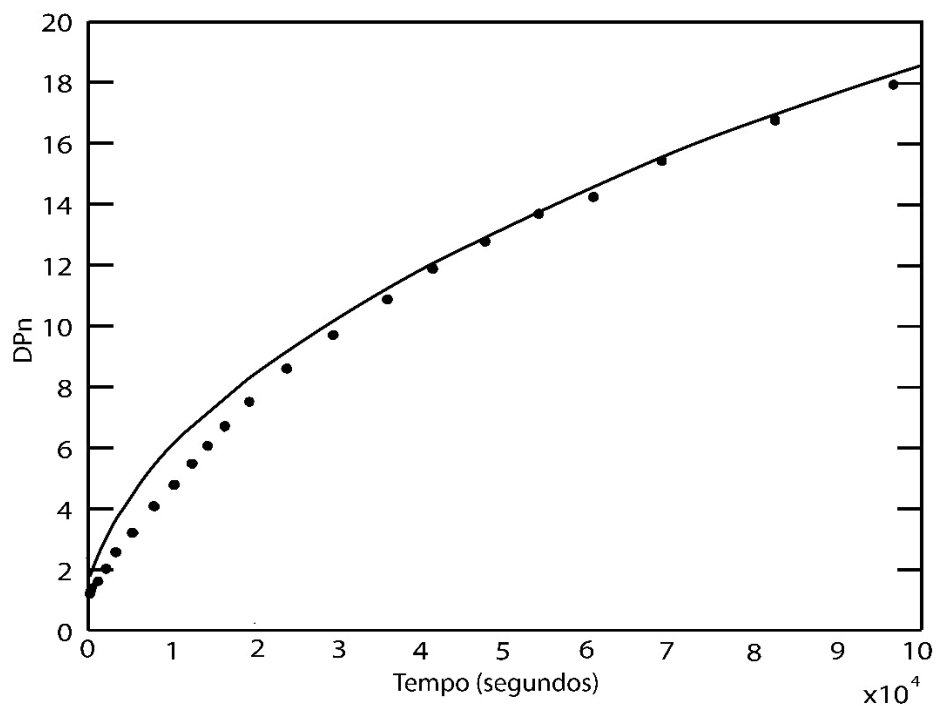
Portanto, o PDI é calculado por:

$$PDI = \frac{M_w}{M_n} = \frac{\lambda_2 \lambda_0}{\lambda_1^2} \quad (16)$$

2.4.2 Exemplos de aplicação do método dos momentos

Ramkhelawan (2000) citou um exemplo de reação modelado pelo método dos momentos por Jacobsen e Ray (1992). O exemplo utiliza como reagentes ácido adípico e dietilenoglicol. o modelo foi simulado com Matlab com dados experimentais coletados por Flory (1953) a 166°C. Assim, foi obtido o gráfico representado na Figura 5 que apresenta o número médio de comprimento de cadeia (DP_n) com o tempo. Sendo DP_n definido como a razão entre o total de moléculas em um instante t pelo total de moléculas no instante $t=0$.

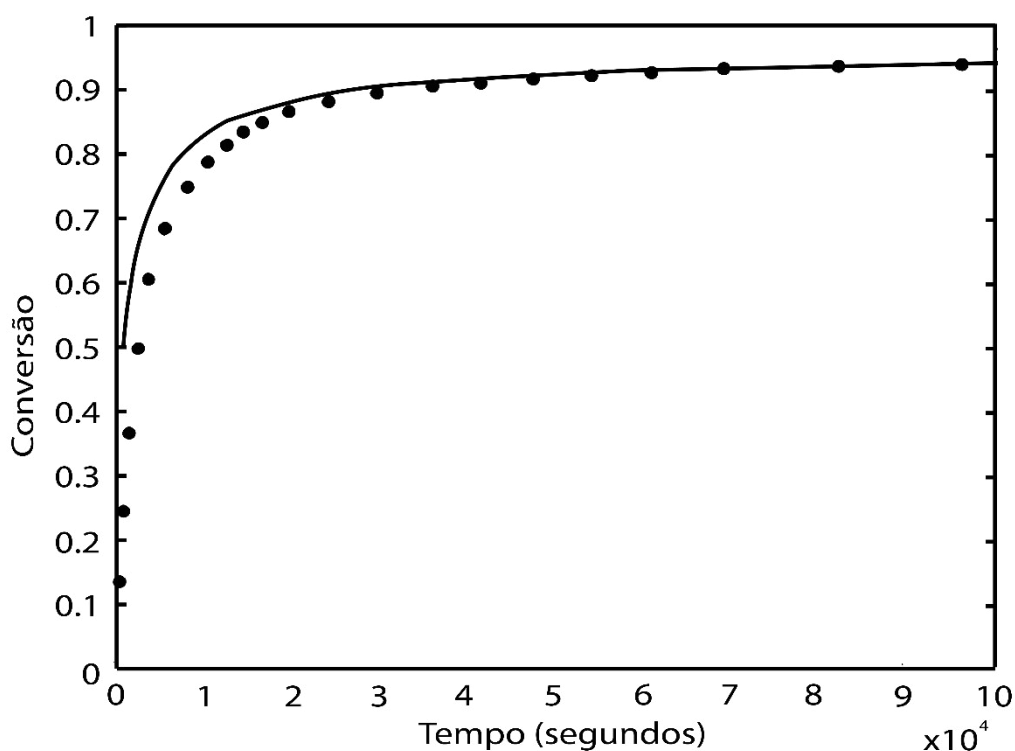
Figura 5 - Simulação do modelo desenvolvido por Jacobsen e Ray. DP_n com relação ao tempo. Experimento (●); Modelo (-).



Fonte: Adaptado de Ramkhelawan, 2000.

Também foi possível construir o gráfico de conversão com relação ao tempo exibido na Figura 6.

Figura 6 - Simulação do modelo desenvolvido por Jacobsen e Ray. DPn com relação ao tempo. Experimento (●); Modelo (-).

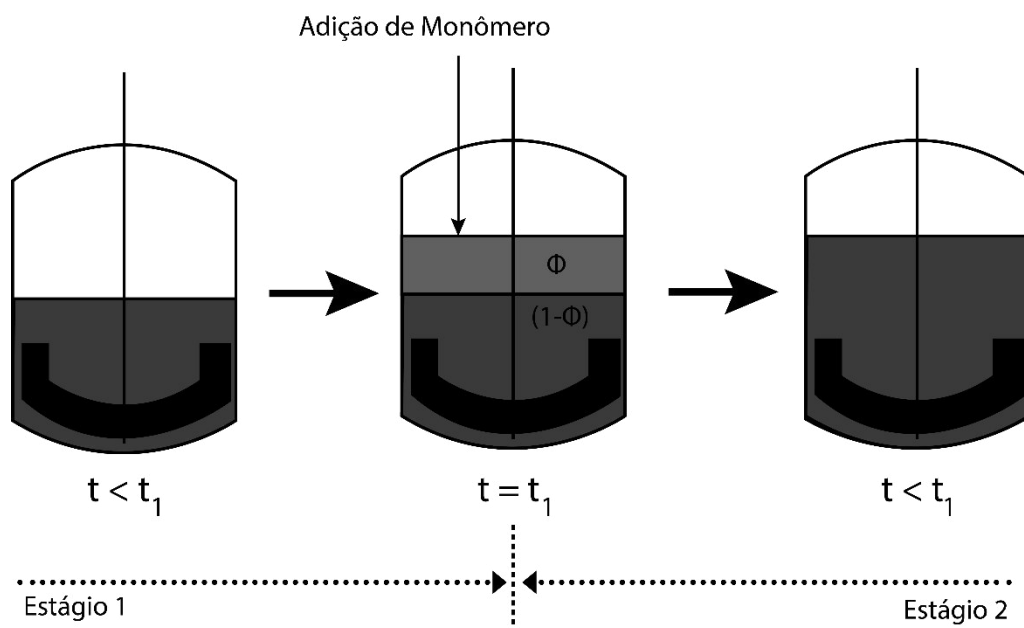


Fonte: Adaptado de Ramkhelawan, 2000.

Comparando os valores experimentais (representados por pontos) e os valores obtidos pelo modelo (linha contínua) é possível perceber que o modelo se adequa ao comportamento real da reação.

Outro exemplo do uso do método dos momentos para estudo da distribuição da massa molar de um polímero foi mostrado no artigo de Tobita e Ohtani (1992). O sistema é representado na Figura 7. Em um reator batelada, os monômeros são divididos em duas porções, sendo uma delas adicionada ao fim do estágio 1. A fração de peso de monômero adicional é representada por ϕ . A conversão da reação ao final do primeiro estágio é representada por p_1 e do segundo estágio por p_2 , já a conversão de ambos estágios é representada por p_t .

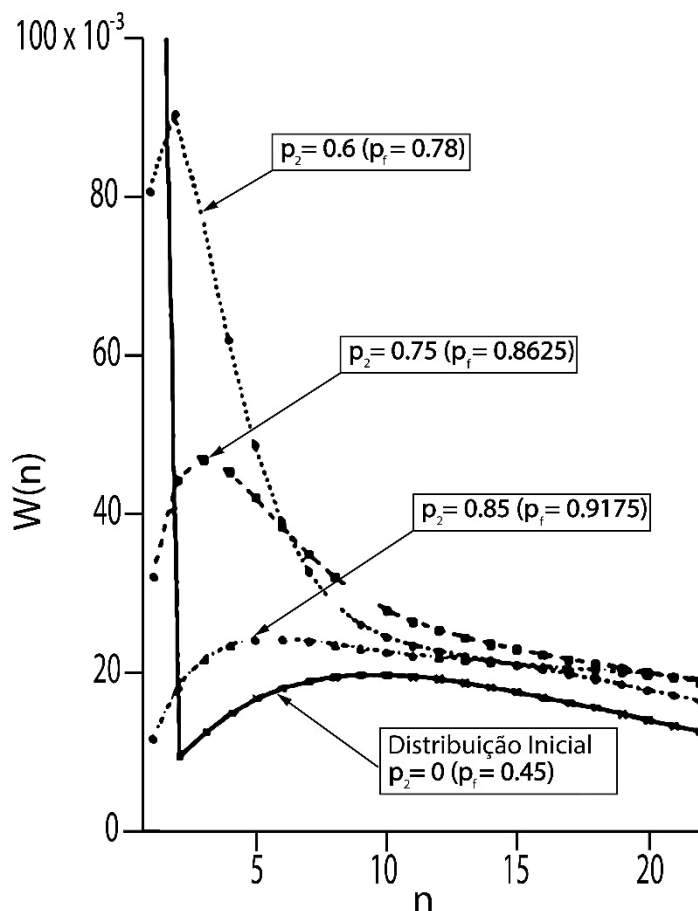
Figura 7 - Representação da adição intermediária de uma fração dos monômeros a um reator batelada.



Fonte: Adaptado de Tobita; Ohtani, 1992.

A Figura 8 mostra os resultados calculados de distribuição da fração de peso ($W(n)$) com relação ao comprimento da cadeia (n) para um monômero do tipo A-B (sendo A e B grupos funcionais distintos) quando a conversão da reação no primeiro estágio é de 0,9 e a fração de monômero (ϕ) é igual a 0,5. Também são mostrados os valores de p_2 ao longo do segundo estágio de polimerização (TOBITA; OHTANI, 1992).

Figura 8 - Distribuição da fração de peso ao longo do segundo estágio de polimerização.

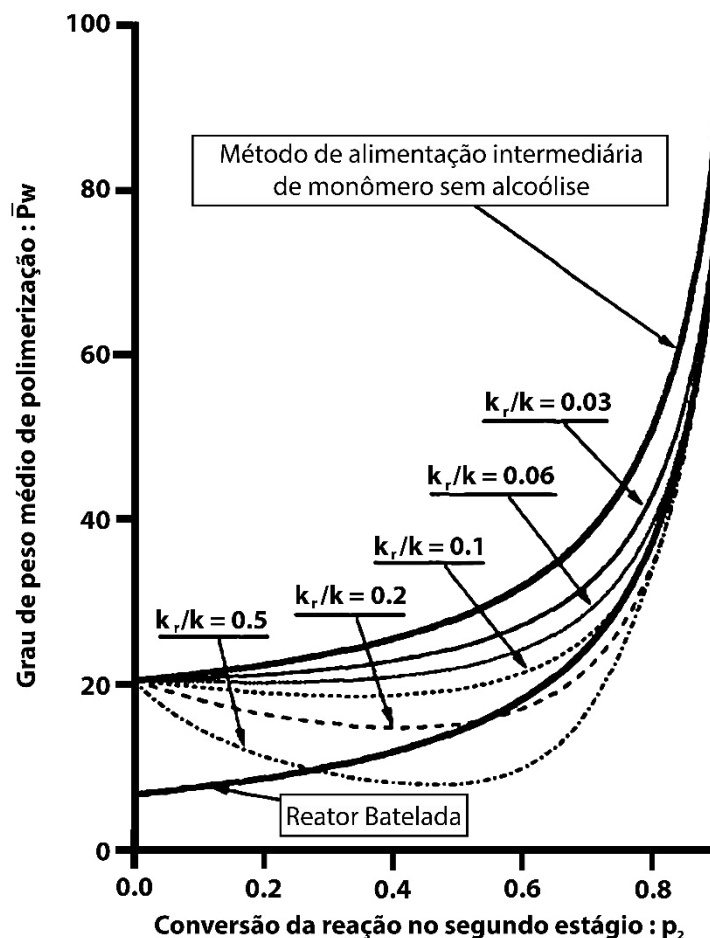


Fonte: Adaptado de Tobita; Ohtani, 1992

A Figura 8 mostra que a adição intermediária de monômero aumenta o PDI do polímero, pois há um maior espalhamento na distribuição conforme a conversão do estágio 2 aumenta.

Outro sistema estudado nesse mesmo artigo é a polimerização também de um monômero do tipo A-B, mas com a possibilidade de ocorrer alcoólise por ação do grupo B, por exemplo. Os momentos λ_0 e λ_1 dependem apenas da reação normal de polimerização de constante k , já a reação de alcoólise de constante k_r afeta apenas o valor de λ_2 . A Figura 9 mostra os valores obtidos pelo cálculo quando $p_1 = 0,924$ e $\phi = 0,2$ para o segundo estágio de polimerização em comparação a um reator batelada sem alimentação intermediária. É possível perceber que conforme a razão entre k_r e k aumenta o grau de peso médio de polimerização se aproxima do de um reator batelada (TOBITA; OHTANI, 1992).

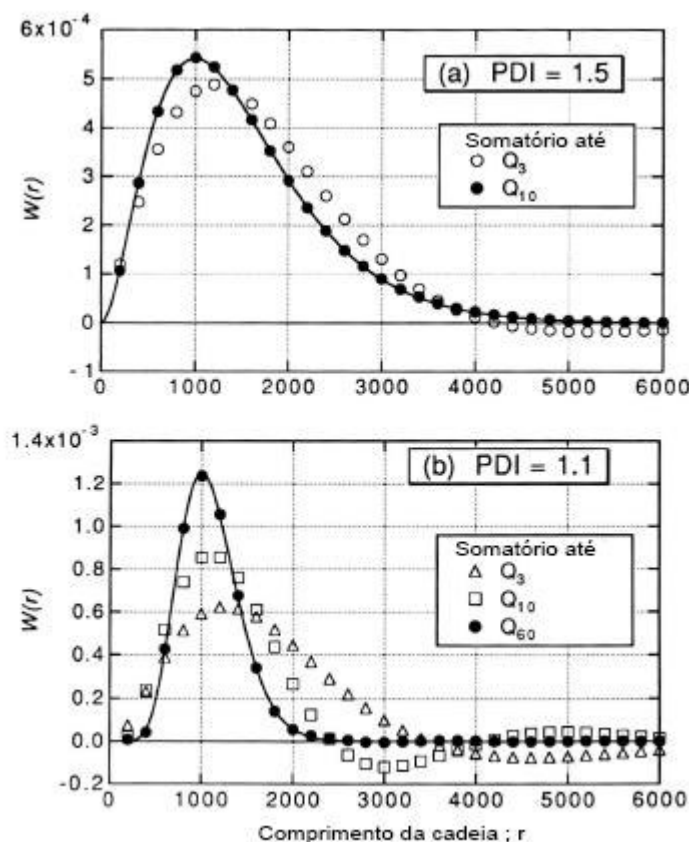
Figura 9 - Grau de peso médio de polimerização durante o segundo estágio de polimerização.



Fonte: Adaptado de Tobita; Ohtani, 1992.

Um último exemplo a ser considerado teve a distribuição de massa molar obtida pelo cálculo dos momentos a partir do método desenvolvido por Bamford e Tompa, 1953, 1954. Os resultados foram comparados com a função de distribuição de massa molar de Schulz-Zimm e pode ser observado na Figura 10. É possível perceber que conforme a largura da distribuição de Schulz-Zimm se torna mais estreita (menor PDI), o número de momentos para reproduzir uma distribuição semelhante também aumenta (TOBITA; ITO, 1993).

Figura 10 - Comparação entre a distribuição de massa molar entre a curva de Schulz-Zimm (curva sólida) e a distribuição calculada a partir dos momentos baseados no método de Bamford e Tampa.



Fonte: Adaptado de Tobita; Ito, 1993.

3. Material e Métodos

O método utilizado nesse trabalho foi a modelagem da cinética da reação envolvida no processo de produção de resina poliéster da Fábrica de Poliuretanos da BASF Guaratinguetá. Para isso, foi desenvolvido um modelo com base no método dos momentos estatísticos, respeitando as condições de reação que envolvem dois glicóis, que estão em excesso com relação ao ácido. Para o teste do modelo foi necessário fazer um levantamento das condições atuais de processo e das características do produto ao longo da fabricação. O modelo foi testado e, de acordo com os dados obtidos, os parâmetros de modelagem foram alterados.

3.1 O processo de produção

Para a fabricação da resina, são adicionados os glicóis B e C. O reator então é aquecido até 70°C e o ácido em estado sólido é adicionado. É iniciado o

aquecimento para 240°C a pressão atmosférica. Em, aproximadamente, 130°C inicia-se a reação entre ácido e álcool onde há necessidade de destilar a água formada como subproduto. Nessa etapa, a destilação retira parte da massa do reator chamada de água de reação. Com isso, após determinada quantidade destilada (aproximadamente 2.000 kg), é feita uma dosagem intermediária de glicol C.

O reator então continua sob aquecimento até alcançar uma temperatura de 220°C. Nesse ponto a destilação a pressão atmosférica já não é suficiente para retirar toda a água de reação, sendo necessário entrar com vácuo para baixar a pressão e o ponto de ebulição, permitindo a continuação da destilação com mais eficiência. A estratégia de vácuo é gradual, com a pressão negativa sendo aumentada aos poucos, para que não se retire produto do meio, mas sim água e glicol residual. O aquecimento segue até finalmente alcançar 240°C.

A catálise é introduzida após a vazão de destilado reduzir. Depois de uma hora da adição de catalisador, uma amostra é retirada para verificar se a acidez, o índice de hidroxila, o teor de água e o índice de acetilação estão dentro do especificado. Caso o material seja aprovado, a resina é resfriada até 80°C e descarregada. Caso não seja, continua-se o processo de destilação. Se o índice de hidroxila estiver abaixo do especificado ou o índice de acidez alto, será necessário fazer a correção conforme a fórmula a seguir:

$$Glicol (kg) = \frac{(IAC_{real} - IAC_{espec})}{IOH_{glicol\ mais\ leve}} \times W_{lote} \quad (17)$$

Onde

IAC_{real} : índice de acetilação real = índice de hidroxila – índice de acidez.

IAC_{real} : índice de acetilação especificado.

$IOH_{glicol\ mais\ leve}$: índice de hidroxila do glicol de menor massa molar.

W_{lote} : peso total que se encontra no reator.

3.2 O modelo

O produto em estudo consiste na reação entre um diácido (denominado M_1) e dois glicóis, denominados B e C. Como os grupos funcionais de B e C são os mesmos, B e C serão tratados como M_2 .

O monômero 1 (M_1) reage com M_2 , formando o polímero 1 (P_1) e água como subproduto (W). P_1 pode ser produto tanto da reação de M_1 com B quanto de M_1 com C, conforme equações (18), (19) e (20):



A velocidade específica (k) da reação foi assumida como a média ponderada dos k s de ambas reações:

$$k = \frac{k_1 C_B + k_2 C_C}{M_2} \quad (21)$$

Sendo C_B e C_C as concentrações de B e C em determinado instante t e M_2 a soma de C_B e C_C .

Após a formação de P_1 , as reações continuam da seguinte maneira:





E assim por diante.

Com base nas equações acima é possível fazer os balanços molares da reação:

$$\frac{dM_1}{dt} = -2k_1M_1C_B - 2k_2M_1C_C \quad (31)$$

$$\frac{dC_B}{dt} = -2k_1M_1C_B \quad (32)$$

$$\frac{dC_C}{dt} = -2k_2M_1C_C \quad (33)$$

$$\frac{dP_1}{dt} = 2kM_1M_2 - 2k[P_1]([P_1] + [P_2] + [P_3] + \dots) \quad (34)$$

$$\frac{dP_2}{dt} = k[P_1]^2 - 2k[P_2]([P_1] + [P_2] + [P_3] + \dots) \quad (35)$$

O coeficiente 2 presente nas equações é devido a possibilidade de reação ser em qualquer uma das duas pontas do polímero, pois ambas contêm grupos funcionais.

A partir da equação (35) todos os balanços para os polímeros seguintes podem ser descritos pela expressão a seguir:

$$\frac{d[P_n]}{dt} = -2k[P_n] \sum_{i=1}^{\infty} [P_i] + k \sum_{i=1}^{n-1} [P_i] [P_{n-i}] \quad (36)$$

Pela equação (11) sabe-se que o momento de ordem 0 (λ_0) é definido pela soma das concentrações de todos os polímeros de quaisquer tamanhos. Assim, as equações (34) e (36) ficam:

$$\frac{dP_1}{dt} = 2kM_1M_2 - 2k[P_1]\lambda_0 \quad (37)$$

$$\frac{d[P_n]}{dt} = -2k[P_n]\lambda_0 + k \sum_{i=1}^{n-1} [P_i] [P_{n-i}] \quad (38)$$

Aplicando a todos os termos da equação (38) um somatório cujo valor de n varia de 2 a infinito:

$$\frac{d(\sum_{n=2}^{\infty} [P_n])}{dt} = -2k \sum_{n=2}^{\infty} [P_n] \lambda_0 + k \sum_{n=2}^{\infty} \sum_{i=1}^{n-1} [P_i] [P_{n-i}] \quad (39)$$

Somando a equação (37) e (39):

$$\frac{d(\sum_{n=1}^{\infty} [P_n])}{dt} = 2kM_1M_2 - 2k \sum_{n=1}^{\infty} [P_n] \lambda_0 + k \sum_{n=2}^{\infty} \sum_{i=1}^{n-1} [P_i] [P_{n-i}] \quad (40)$$

Resolvendo o terceiro termo da soma acima:

$$k \sum_{n=2}^{\infty} \sum_{i=1}^{n-1} [P_i] [P_{n-i}] = k\lambda_0^2 \quad (41)$$

Assim, substituindo-se (11) e (41) em (40) chega-se em uma equação diferencial para o momento 0:

$$\frac{d\lambda_0}{dt} = 2kM_1M_2 - k\lambda_0^2 \quad (42)$$

Para chegar na equação para o primeiro momento, um procedimento semelhante foi feito. Aplica-se um somatório de n com n variando de 2 a infinito para todos os termos da equação (38):

$$\frac{d(\sum_{n=2}^{\infty} n[P_n])}{dt} = -2k \sum_{n=2}^{\infty} n[P_n] \lambda_0 + k \sum_{n=2}^{\infty} \sum_{i=1}^{n-1} n[P_i] [P_{n-i}] \quad (43)$$

Somando (37) com (43):

$$\frac{d(\sum_{n=1}^{\infty} n[P_n])}{dt} = 2kM_1M_2 - 2k\lambda_0(\sum_{n=1}^{\infty} n[P_n]) + k \sum_{n=2}^{\infty} \sum_{i=1}^{n-1} n[P_i] [P_{n-i}] \quad (44)$$

Com a definição do primeiro momento dada pela equação (12) é possível resolver o terceiro termo da soma:

$$k \sum_{n=2}^{\infty} \sum_{i=1}^{n-1} n[P_i] [P_{n-i}] = 2k\lambda_0\lambda_1 \quad (45)$$

Substituindo (12) e (45) em (44), define-se o momento de primeira ordem pela equação diferencial a seguir:

$$\frac{d\lambda_1}{dt} = 2kM_1M_2 \quad (46)$$

Por último, foi necessário novamente aplicar a equação (38) o somatório de n^2 com n variando de 2 a infinito:

$$\frac{d(\sum_{n=2}^{\infty} n^2[P_n])}{dt} = -2k \sum_{n=2}^{\infty} n^2[P_n] \lambda_0 + k \sum_{n=2}^{\infty} \sum_{i=1}^{n-1} n^2[P_i] [P_{n-i}] \quad (47)$$

Somando (37) com (47):

$$\frac{d(\sum_{n=1}^{\infty} n^2 [P_n])}{dt} = 2kM_1M_2 - 2k\lambda_0(\sum_{n=1}^{\infty} n^2 [P_n]) + k \sum_{n=2}^{\infty} \sum_{i=1}^{n-1} n^2 [P_i] [P_{n-i}] \quad (48)$$

Resolvendo o terceiro termo de (48):

$$k \sum_{n=2}^{\infty} \sum_{i=1}^{n-1} n^2 [P_i] [P_{n-i}] = 2k\lambda_0\lambda_2 + 2k\lambda_1^2 \quad (49)$$

Substituindo (13) e (49) em (48):

$$\frac{d\lambda_2}{dt} = 2kM_1M_2 + 2k\lambda_1^2 \quad (50)$$

Observando as equações dos momentos 0, 1 e 2 é possível observar que a cinética adotada no modelo foi a de segunda ordem, sendo ordem 1 para o ácido e 1 para os glicóis que, como mencionado, são considerados um só, já que têm um mesmo grupo funcional.

No modelo, será usada a conversão em relação a quantidade de ácido consumida, já que ele é o reagente limitante. Para esse cálculo é necessário considerar o processo de diluição que ocorre quando a segunda parte de glicol C é adicionada.

$$p_{mod} = \frac{\{(M_{10} \times Vol_0) - [M_1 \times (Vol_0 + Vol_{adc})]\}}{(M_{10} \times Vol_0)} \quad (51)$$

Onde:

M_{10} : quantidade de monômeros M_1 no início da reação;

Vol_0 : volume inicial (considerado constante até a adição da segunda parte do glicol C);

Vol_{adc} : volume correspondente a quantidade de glicol C adicionada.

Para se calcular as massas molares, são usadas as equações (14) e (15). Porém é preciso definir a massa molar da unidade monomérica que pode tanto ser formada por M_1 e B quanto por M_1 e C. Essa massa é definida como a média ponderada das duas possíveis unidades.

$$\bar{M}_{um} = \frac{(C_{B0} - C_B)MBM_1 + (C_{C0} - C_C)MCM_1}{(C_{B0} - C_B) + (C_{C0} - C_C)} \quad (52)$$

Onde

$$MBM_1 = M_B + M_1 - M_{\text{água}} \quad (53)$$

$$MCM_1 = M_C + M_1 - M_{\text{água}} \quad (54)$$

Sendo M_1 , M_B , M_C e $M_{\text{água}}$ as massas molares dos monômeros 1, B, C e da água formada como subproduto, respectivamente.

3.3 Levantamento de dados

Para o teste do modelo foi necessário recolher amostras ao longo do processo de produção na BASF. Foram analisadas 3 bateladas da resina em estudo. Ao longo de cada batelada foi necessário retirar amostras para análise de cromatografia gasosa (GC) para obtenção das concentrações dos glicóis envolvidos na reação e cromatografia líquida (HPLC) para obtenção das concentrações de ácido. Os resultados permitiram assim, comparar os valores encontrados na simulação com os reais. Além disso, as amostras foram analisadas por infravermelho próximo (NIR) para fazer o levantamento dos índices de acidez ao longo da reação.

As análises foram feitas pela equipe técnica da BASF e os equipamentos utilizados foram:

- Cromatógrafo gasoso Agilent, modelo 6890;
- Cromatógrafo líquido Agilent, modelo 1200;
- Espectrômetro MPA NIR Bruker.

As amostras foram recolhidas conforme a seguir:

1ª amostra: ao iniciar a destilação atmosférica;

2ª amostra: 1 hora depois do início da destilação atmosférica;

3ª amostra: 1 hora depois da adição de segunda parte do glicol C;

4ª amostra: uma hora após o vácuo;

5ª amostra: 3 horas depois da adição de catalisador;

6ª amostra: amostra de final de processo, usada pelo controle de qualidade da fábrica.

Também foram levantadas as informações sobre data e hora de retirada da amostra e a temperatura que o reator se encontrava.

Com essas informações foi possível modelar os dados cinéticos da reação como k_1 e k_2 em diferentes temperaturas. Além disso, foi possível averiguar se as condições de processo são adequadas para se ter uma boa eficiência.

É importante destacar que a modelagem será feita em duas etapas. Uma antes da adição da segunda parte do glicol e uma depois, a partir desse momento tem-se novas condições iniciais de processo. Os cálculos de modelagem serão os mesmos, apenas alterando os valores iniciais.

3.4 Demais equações para tratamento dos dados experimentais

Inicialmente, foi necessário calcular as concentrações iniciais de cada um dos reagentes. Como no processo de produção tem-se apenas a informação da massa carregada foi necessário calcular o volume de cada matéria-prima a partir da sua densidade conforme equação (55):

$$V = \frac{m}{\rho} \times 1000 \quad (55)$$

Onde:

V: volume em litros;

m: massa de matéria-prima carregada (kg);

ρ : densidade em kg/m³.

Somando o volume de cada um dos reagentes obteve-se o volume final. E a partir da fórmula em (56), foi possível obter a concentração inicial de cada um dos reagentes.

$$C_0 = \left(\frac{m}{MM} \right) \times \frac{1}{V_T} \times 1000 \quad (56)$$

Onde:

C₀: concentração inicial (mol/L);

MM: massa molar do componente em questão (kg/kmol);

V_T : volume total no reator (L).

Para fazer o cálculo da conversão a partir dos valores de índice de acidez foi necessário usar a equação (57) (BATISTA, 2004).

$$p_{IA} = \frac{IA_0 - IA}{IA_0} \times 100 \quad (57)$$

Onde:

IA_0 : índice de acidez inicial (mg de KOH/g de resina).

IA : índice de acidez final.

Com isso, foi preciso também calcular o índice de acidez inicial, já que os demais pontos foram obtidos experimentalmente pelo NIR. A equação utilizada foi (BATISTA, 2004):

$$IA_0 = \frac{56100 \times N_E}{W} \quad (58)$$

Onde:

N_E : somatório dos equivalentes grama de ácidos utilizados (mols);

W : carga total de monômeros em gramas;

O valor 56100 na fórmula (58) representa a quantidade de miliequivalentes de KOH.

O somatório do número de equivalentes grama de ácidos pode ser obtido pela equação (59):

$$N_E = \frac{m_{M_1}}{E_H} \quad (59)$$

Onde:

m_{M_1} : massa de ácido M_1 em gramas;

E_H : equivalente grama de ácido (g/mol).

Sendo:

$$E_H = \frac{MM_1}{2} \quad (60)$$

MM_1 : massa molar do ácido M_1 em g/mol.

Na cromatografia gasosa é obtida a porcentagem dos reagentes em cada amostra. Para o cálculo da concentração de cada reagente em cada ponto é preciso realizar utilizar a fórmula presente em (61).

$$C = \frac{\%RA \cdot 10^4}{1000 \times MM} \quad (61)$$

Sendo:

C: concentração (mol/L);

%RA: porcentagem de reagente na amostra.

Com as concentrações de cada reagente é possível calcular a conversão da reação, usando a razão da diferença entre o total de monômeros no início da reação e a quantidade de monômeros em determinado instante pela quantidade inicial de monômeros:

$$p = \frac{M_0 - M}{M_0} \quad (62)$$

Onde:

$$M_0 = M_{1_0} + M_{2_0} \quad (63)$$

$$M = M_1 + M_2 \quad (64)$$

Sendo:

M_{1_0} : quantidade de monômeros M_1 no início da reação;

M_{2_0} : quantidade de monômeros M_2 no início da reação.

Também é necessário fazer o cálculo da conversão em relação ao reagente limitante, no caso, o ácido. Assim, a fórmula da conversão será:

$$p_{\text{ác}} = \frac{M_{1_0} - M_1}{M_{1_0}} \quad (65)$$

Para calcular a quantidade de água formada foi necessário determinar a concentração de H^+ em cada amostra, o que é dado pelo dobro da concentração de ácido, já que cada molécula deste possui dois grupos funcionais. Da diferença entre a concentração de H^+ no início do processo e em cada ponto de retirada de amostra, tem-se a concentração de água, já que cada H^+ consumido corresponde a uma molécula de água formada:

$$C_{H_2O} = 2 \times (M_{1_0} - M_1) \quad (66)$$

C_{H_2O} : concentração de água (mol/L).

Para obtenção da quantidade de água em quilos basta multiplicar C_{H_2O} pelo volume no total reator e pela massa molar da água (0,018 kg/mol):

$$m_{H_2O} = C_{H_2O} \times V_T \times 0,018 \quad (67)$$

Já a massa de cada reagente foi calculada multiplicando-se a massa total presente no reator pela fração de reagente em cada ponto:

$$m = M_T \times \%RA \times 0,01 \quad (68)$$

Para a obtenção de Mn com base nos resultados experimentais foi utilizada a fórmula (69) (BATISTA, 2004).

$$Mn = \frac{Y}{(n_t - N_E) + Y \times \left(\frac{IA}{56100} \right)} \quad (69)$$

Onde:

Y: rendimento em gramas, ou seja, carga de reagente menos a massa de água formada até o ponto de retirada da amostra;

n_t : somatório dos moles totais de monômero da fórmula;

Já para o cálculo do PDI com base nos dados experimentais foi necessário calcular as massas de monômeros incorporadas a cadeia de polímero. Para os glicóis, subtraiu-se da massa consumida a fração transformada em OH^- da molécula de água (equação 70). Já para o ácido, foi necessário descontar o quanto foi transformado em H^+ (equação 71):

$$m_{gi} = (m_{g0} - m_g) - \frac{17}{M_g} \times (m_{g0} - m_g) \quad (70)$$

Onde:

m_{gi} : massa de glicol incorporada à cadeia de polímero;

m_{g0} : massa de glicol no início da reação;

m_g : massa de glicol no ponto da amostra em questão;

M_g : massa molar de glicol (kg/kmol).

O valor 17 na fórmula (70) se refere a massa molar de OH^- (kg/kmol).

$$m_{ai} = (m_{a0} - m_a) - \frac{1}{M_a} \times (m_{a0} - m_a) \quad (71)$$

Onde:

m_{ai} : massa de ácido incorporada à cadeia de polímero;

m_{a0} : massa de ácido no início da reação;

m_a : massa de ácido no ponto da amostra em questão;

M_a : massa molar de ácido (kg/kmol).

O valor 1 na fórmula (71) se refere a massa molar de H^+ (kg/kmol).

Também foi preciso normalizar as massas incorporadas dos glicóis em relação às massas incorporadas de ácido (OZIZMIR; ODIAN, 1980):

$$\mu_g = \frac{m_{gi}}{m_{ai}} \quad (72)$$

μ_g : massa incorporada de glicol normalizada em relação a de ácido.

Finalmente, o PDI foi calculado pela equação (73) a qual se aplica para situações em que dois dos reagentes estão presentes em diferentes quantidades, porém têm a mesma reatividade (mesmo grupo funcional) e ambos reagem com o outro composto presente no meio reacional, no caso desse trabalho, o ácido (OZIZMIR; ODIAN, 1980).

$$PDI = \frac{4 \times (2 + \mu_B^2 + \mu_C^2)}{(2 + \mu_B + \mu_C)^2} \quad (73)$$

Onde:

μ_B : massa incorporada de B normalizada em relação a de M_1 ;

μ_C : massa incorporada de C normalizada em relação a de M_1 .

3.5 O programa

O modelo foi simulado em Scilab sob duas condições. Uma considerando variação do k com a temperatura sem mudança na energia de ativação após a adição do catalisador e outra com diminuição na energia de ativação no instante em que o catalisador é adicionado.

A energia de ativação em ambos os casos foi calculada segundo a equação de Arrhenius (ATKINS; JONES, 2001) :

$$k = A \times e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (74)$$

Onde:

A: fator de frequência;

E_a : energia de ativação (J/mol);

R: constante universal dos gases perfeitos (8,314 J/mol.K);

T: Temperatura (K).

Inicialmente, foi preciso definir as variáveis globais do programa, sendo elas:

A_1 : fator de frequência da reação entre M_1 e B;

A_2 : fator de frequência da reação entre M_1 e C;

VT: matriz de temperaturas com o tempo, registrado de acordo com os pontos de recolhimento das amostras;

MM_1 : massa molar do diácido;

M_B : massa molar do glicol B;

M_C : massa molar do glicol C;

M_{H_2O} : massa molar da água;

MBM_1 : massa molar da unidade monomérica formada por M_1 e B, definida pela equação (53);

MCM_1 : massa molar da unidade monomérica formada por M_1 e C, definida pela equação (54);

Também foi necessário definir as condições iniciais para a primeira parte do processo (antes da adição da segunda parte do glicol C), sendo elas as concentrações iniciais de M_1 , B, C, M_0 (soma das concentrações iniciais de todos os reagentes) e os momentos de ordem 0, 1 e 2, no Scilab, representados por Q_0 , Q_1 e Q_2 . Estes, inicialmente são todos iguais a 0. De posse desses valores, foi criado um vetor das concentrações iniciais C_0 , o qual apenas não contém M_0 . Também foram definidos valores para as energias de ativação E_1 e E_2 , sendo a primeira para a reação entre B e M_1 e a segunda para a reação entre C e M_1 .

O término do carregamento do reator foi considerado como o instante inicial $t_0=0$, e o vetor tempo (chamado *deltat*) foi variando num intervalo de 0,5 hora até o valor de t em que a segunda parte de glicol fosse adicionada.

Após, foi necessário definir uma função das concentrações variando com o tempo:

$$\frac{dC}{dt} = edopol(t, C) \quad (75)$$

E a cada elemento do vetor concentração (C) foi atribuída uma das variáveis do modelo, ou seja, M_1 , C_B , C_C , Q_0 , Q_1 e Q_2 . Assim:

$$M_1 = C(1) \quad (76)$$

$$C_B = C(2) \quad (77)$$

$$C_C = C(3) \quad (78)$$

$$Q_0 = C(4) \quad (79)$$

$$Q_1 = C(5) \quad (80)$$

$$Q_2 = C(6) \quad (81)$$

Além disso, foi definido M_2 que de acordo com o modelo é a soma das concentrações de C_B e C_C que são considerados como um único monômero, já que possuem o mesmo grupo funcional.

Para o cálculo das constantes cinéticas, foi necessário criar uma variável T que interpolasse os valores de tempo e temperatura da matriz VT . Assim, de acordo com a equação (74) foi possível calcular os valores de k_1 e k_2 e através de sua média ponderada, conforme a equação (21), obter o k da reação.

No caso, em que o ocorre variação da energia de ativação com a adição do catalisador, foi necessário acrescentar após a definição de T a estrutura *if-else-end*, na qual se definia o ponto (tempo) em que a energia seria reduzida com a adição do catalisador. Esse instante foi o mesmo que a operação utilizou no processo de produção, depois foi alterado para verificar se em algum outro ponto a adição seria mais efetiva.

Para o cálculo dos momentos e assim, das concentrações dos reagentes com o tempo, foi necessário incluir as equações diferenciais encontradas no tópico 3.2. São elas as equações 31, 32, 33, 42, 46 e 50. Assim, foi possível criar um vetor, atribuindo valores a função dC/dt .

Para solução da matriz concentração (C) foi chamado o solucionador de equações diferenciais ordinárias pela função `ode`. Os parâmetros necessários para a solução dessa função são as condições iniciais definidas por C_0 , o instante inicial t_0 , o vetor tempo no qual a solução é o computada (`deltat`) e a função definida anteriormente (`edopol`).

Os resultados dessa primeira parte do programa foram atribuídos a novas variáveis chamadas M_{1p1} , C_{Bp1} , C_{Cp1} , Q_{0p1} , Q_{1p1} e Q_{2p1} , definidas como cada uma das colunas resultantes da matriz C .

Nesse ponto, foi necessário fazer com que o programa adotasse novas condições iniciais, já que em determinado ponto (instante t_{02}) a segunda parte do glicol C seria adicionada e as concentrações mudariam, pois, a concentração desse glicol aumentaria e diluiria as demais.

Assim, foram criadas as condições iniciais M_{102} , C_{B02} , C_{C02} , Q_{002} , Q_{102} e Q_{202} que através da função *length* atribuída a M_{1p1} , C_{Bp1} , C_{Cp1} , Q_{0p1} , Q_{1p1} e Q_{2p1} , foi possível chamar os últimos pontos desses vetores e, a partir deles, fazer o cálculo da diluição das concentrações e do aumento na concentração C_C , sendo necessário, portanto, também definir os volumes inicial (Vol_0) e volume adicionado (Vol_{adc}) conforme os exemplos a seguir:

$$M_{102} = \frac{M_{1p1}[length(deltat)] \times Vol_0}{Vol_0 + Vol_{adc}} \quad (82)$$

$$C_{C02} = \frac{C_{Cp1}[length(deltat)] \times Vol_0}{(Vol_0 + Vol_{adc})} + \frac{\left(\frac{2000}{MC}\right) \times 1000}{(Vol_0 + Vol_{adc})} \quad (83)$$

Sendo 2.000.000 o valor da massa em gramas de glicol C adicionada.

Também foi preciso atribuir um valor a t_{02} e, com isso, criar um novo vetor tempo ($deltat_2$) também variando de 0,5 hora em 0,5 hora até o ponto em que a reação terminasse. Esse último ponto, foi determinado nos gráficos do processo de produção quando o reator inicia seu resfriamento para descarregar o produto. Um novo vetor de concentrações iniciais definido por C_{02} , composto por M_{102} , C_{B02} , C_{C02} , Q_{002} , Q_{102} e Q_{202} , também foi criado, possibilitando chamar uma segunda função dC/dt definida por:

$$\frac{dC}{dt} = edopol2(t, C) \quad (84)$$

A partir desse ponto, as demais variáveis seguem como na primeira parte do programa com exceção da matriz concentração C que passou a ser solucionada com os parâmetros C_{02} , t_{02} , $deltat_2$, $edopol_2$.

Os resultados dessa segunda parte do programa foram atribuídos às variáveis M_1 , C_B , C_C , Q_0 , Q_1 e Q_2 , definidas como a soma da coluna da matriz concentração da parte um com a coluna da mesma matriz na parte dois. Lembrando que cada coluna corresponde a uma das variáveis citadas anteriormente.

Para a obtenção da conversão, massa das unidades monoméricas (M_{um}), M_n , M_w e da polidispersidade (PDI), foi criado um vetor tempo ($deltat_f$) correspondente a soma de $deltat$ com $deltat_2$. Um índice i foi definido como variando de 1 até o tamanho de $deltat_f$ também pela função *length* para que fosse possível

traçar o gráfico dessas variáveis com o tempo. Os cálculos de X , M_{um} , M_n , M_w e da PDI seguiram as equações 51, 52, 14, 15 e 16.

Além disso, também foi necessário criar um índice j , cujo tamanho é igual a coluna 2 da matriz VT e criar duas variáveis de mesmo valor que k_1 e k_2 , chamadas k_{1r} e k_{2r} para gerar gráficos que mostrassem como essas constantes variavam com a temperatura.

Por fim, quatro matrizes foram criadas com os valores calculados a partir de dados experimentais de M_n (M_{ne}), conversão (XNIR e XGC) e PDI (PDI_e) para ser possível compará-los aos obtidos pelo modelo simulado em Scilab.

Em resumo, as informações que devem ser fornecidas para o funcionamento do programa são:

A_1 , A_2 : fatores de frequência para os cálculos de k_1 e k_2 ;

E_1 , E_2 : energias de ativação para os cálculos de k_1 e k_2 ;

VT : matriz de temperaturas com o tempo, registradas de acordo com os pontos de recolhimento das amostras;

MM_1 , M_B , M_C , M_{H_2O} : massas molares do diácido M_1 , dos glicóis B e C e da água;

MBM_1 , MCM_1 : massas molares das unidades monoméricas formadas por M_1 e B e M_1 e C;

M_{10} , C_{B0} , C_{C0} : concentrações iniciais de M_1 , B e C;

Q_{00} , Q_{10} , Q_{20} : valores iniciais dos momentos de ordem 0, 1 e 2. Nesse trabalho, serão iguais a 0;

t_0 , t_{02} : instantes iniciais da primeira e da segunda etapa. O primeiro será sempre igual a 0 e o segundo definido de acordo com o ponto de adição da segunda parte de glicol C;

deltat , deltat_2 : vetores tempo para a parte 1 e para a parte 2;

Vol_0 : volume total antes da adição da segunda parte de glicol C;

Vol_{adc} : volume adicionado de glicol C.

O Apêndice A fornece um diagrama de blocos que resume como o programa pode ser criado no ambiente do Scilab.

Por fim, é importante ressaltar que quando ocorre correções no processo, é preciso recriar as condições iniciais do programa, no ponto de adição da correção, da mesma forma que foi feito ao se adicionar a segunda parte de glicol.

4. Resultados e Discussão

4.1 Dados Experimentais

Foram analisadas 3 bateladas que serão identificadas como I, II e III. A partir do peso carregado de cada uma das matérias-primas e suas respectivas densidades foi possível calcular seus volumes e suas concentrações iniciais.

Os valores obtidos encontram-se na Tabela 3:

Tabela 3 - Dados de processo para cada batelada analisada.

Dados de Processo	Batelada I	Batelada II	Batelada III
Massa A (kg)	13185	13025	13005
Massa B (kg)	4685	4825	4935
Massa C (kg)	1450	1450	1450
Volume A (L)	9694,85	9577,21	9562,50
Volume B (L)	4073,91	4195,65	4291,30
Volume C (L)	1294,64	1294,64	1294,64
C_{A0} (mol/L)	5,99	5,92	5,87
C_{B0} (mol/L)	5,01	5,16	5,25
C_{C0} (mol/L)	0,91	0,91	0,90

Fonte: Própria autora.

Os dados de tempo e temperatura para cada ponto de amostragem de cada batelada encontram-se nas Tabelas 4 e 5. Foi acrescentado ainda um último ponto para registrar a temperatura ao final do processo.

Tabela 4 - Dados de tempo para cada um dos pontos de amostragem e instante final de processo.

Amostra	t_I (horas)	t_{II} (horas)	t_{III} (horas)
Ponto 0	0	0	0

(continuação)

Amostra	t_I (horas)	t_{II} (horas)	t_{III} (horas)
Amostra 1	2,33	2,67	3,17
Amostra 2	3,33	3,87	4,17
Amostra 3	7,67	7,53	7,50
Amostra 4	12,83	14,70	10,83
Amostra 5	15,33	16,53	14,83
Amostra 6	17,58	18,87	18,75
Ponto Final	19,50	19,87	19,75

Fonte: Própria autora.

Tabela 5 - Dados de temperatura para cada um dos pontos de amostragem e instante final de processo.

Amostra	T_I (°C)	T_{II} (°C)	T_{III} (°C)
Ponto 0	79,67	67	66,18
Amostra 1	128	129	131
Amostra 2	132	132	135
Amostra 3	178	171	168
Amostra 4	224	232	203
Amostra 5	235	238	233
Amostra 6	238	240	229
Ponto Final	238	240	238

Fonte: Própria autora.

Os resultados dos ensaios de Infravermelho Próximo (NIR) estão na Tabela 6. Lembrando que o valor inicial (ponto 0) de índice de acidez foi calculado conforme equação 58.

Tabela 6 - Índice de acidez por batelada em mgKOHg por batelada.

Amostra	Batelada I	Batelada II	Batelada III
Ponto 0	523,95	518,13	514,94
Amostra 1	67,39	32,76	78,63
Amostra 2	45,53	36,07	67,41
Amostra 3	55,68	44,11	48,02
Amostra 4	13,79	3,44	12,2
Amostra 5	3,28	1,92	3,17
Amostra 6	0,77	0,85	0,42

Fonte: Própria autora.

Observa-se uma redução seguida de um aumento no índice de acidez de algumas amostras. Isso pode ter ocorrido, pois o NIR está calibrado para medição desse parâmetro no produto (polímero já formado), acarretando uma possível

difficuldade de leitura. Também há a possibilidade de ter havido troca na ordem das amostras durante as análises no laboratório.

Com os valores de índice de acidez de cada amostra, foi possível calcular a conversão ao longo do processo conforme Tabela 7.

Tabela 7 - Conversão calculada a partir do índice de acidez.

Amostra	Batelada I	Batelada II	Batelada III
Ponto 0	0%	0%	0%
Amostra 1	87%	94%	85%
Amostra 2	91%	93%	87%
Amostra 3	89%	91%	91%
Amostra 4	97%	99%	98%
Amostra 5	99%	100%	99%
Amostra 6	100%	100%	100%

Fonte: Própria autora.

As quantidades de matérias-primas obtida por Cromatografia Gasosa (GC) e Cromatografia Líquida (HPLC) estão nas Tabelas 8, 9 e 10.

Tabela 8 - Resultados dos ensaios de cromatografia para a batelada I.

Amostra	M₁ (%)	B (%)	C (%)
Amostra 1	23,90	7,68	3,20
Amostra 2	22,30	5,33	2,03
Amostra 3	3,18	0,99	2,79
Amostra 4	Não detectável	0,26	0,13
Amostra 5	Não detectável	0,19	0,17
Amostra 6	Não detectável	0,11	0,10

Fonte: Própria autora.

Tabela 9 - Resultados dos ensaios de cromatografia para a batelada II.

Amostra	M₁ (%)	B (%)	C (%)
Amostra 1	19,40	3,29	1,22
Amostra 2	13,49	3,06	1,12
Amostra 3	2,16	1,21	1,04
Amostra 4	Não detectável	0,06	0,05
Amostra 5	Não detectável	0,13	0,12
Amostra 6	Não detectável	0,03	0,03

Fonte: Própria autora.

Tabela 10 - Resultados dos ensaios de cromatografia para a batelada III.

Amostra	M₁ (%)	B (%)	C (%)
Amostra 1	13,53	2,95	1,26
Amostra 2	3,06	0,09	0,03
Amostra 3	2,66	1,76	1,63
Amostra 4	Não detectável	0,25	0,21
Amostra 5	Não detectável	0,19	0,18
Amostra 6	Não detectável	0,08	0,09

Fonte: Própria autora.

Na Tabela 10 é possível observar, um aumento expressivo de glicol da segunda para a terceira amostra (analisadas por GC), podendo ter acontecido um erro na análise da segunda amostra da terceira batelada, pois os resultados divergem bastante nesse ponto dos das demais bateladas.

Para o cálculo da massa de água foi necessário utilizar o volume presente no reator que, até ponto 2, foi a soma dos volumes apresentados na Tabela 3, depois foi necessário somar a esse volume a quantidade adicionada de glicol C. Na segunda batelada ainda houve uma correção com 100 kg de glicol B no ponto 3, tendo 3 volumes diferentes. Os volumes são apresentados na Tabela 11.

Tabela 11 - Valores de volume para o cálculo da quantidade de água presente em cada ponto.

Ponto	Volume Batelada I (L)	Volume Batelada II (L)	Volume Batelada III (L)
Até Ponto 2	15063,41	15067,50	15148,45
Ponto 3	16849,12	16853,22	16934,16
A partir do ponto 4	16849,12	16940,17	16934,16

Fonte: Própria autora.

Assim, a partir dos resultados obtidos por cromatografia e usando as equações (61), (62), (65), (66), (67) e (68) obteve-se os valores apresentados nas Tabelas 12, 13 e 14. Para os valores não detectados de ácido foi considerado que ele já estava totalmente consumido.

Tabela 12 - Dados de processo calculados para a batelada I.

Ponto	M ₁ (mol/L)	B (mol/L)	C (mol/L)	p (%)	p _{ác} (%)	Água (mol/L)	M ₁ (kg)	B (kg)	C (kg)	Água (kg)
0	5,99	5,01	0,91	0,00	0,00	0	13185	4685	1450	0
1	1,64	1,24	0,30	73,34	72,70	8,71	4596	1477	615	2361
2	1,53	0,86	0,19	78,37	74,52	8,93	4126	986	376	2420
3	0,22	0,16	0,26	94,63	96,37	11,54	581	181	510	3501
4	0,00	0,04	0,01	99,55	100,00	11,98	0	45	23	3633
5	0,00	0,03	0,02	99,61	100,00	11,98	0	33	30	3633
6	0,00	0,02	0,01	99,77	100,00	11,98	0	19	17	3633

Fonte: Própria autora.

Tabela 13 - Dados de processo calculados para a batelada II.

Ponto	M ₁ (mol/L)	B (mol/L)	C (mol/L)	p (%)	p _{ác} (%)	Água (mol/L)	M ₁ (kg)	B (kg)	C (kg)	Água (kg)
0	5,92	5,16	0,91	0,00	0,00	0,00	13025	4825	1450	0
1	1,33	0,53	0,11	83,54	77,56	9,18	3744	635	236	2489
2	0,92	0,49	0,11	87,30	84,40	9,98	2487	564	207	2708
3	0,15	0,19	0,10	96,32	97,50	11,53	398	223	191	3499
4	0,00	0,01	0,00	99,88	100,00	11,83	0	10	9	3607
5	0,00	0,02	0,01	99,73	100,00	11,83	0	22	21	3607
6	0,00	0,00	0,00	99,94	100,00	11,83	0	5	5	3607

Fonte: Própria autora.

Tabela 14 - Dados de processo calculados para a batelada III.

Ponto	M ₁ (mol/L)	B (mol/L)	C (mol/L)	p (%)	p _{ác} (%)	Água (mol/L)	M ₁ (kg)	B (kg)	C (kg)	Água (kg)
0	5,87	5,25	0,90	0,00	0,00	0,00	13005	4935	1450	0
1	0,93	0,48	0,12	87,36	84,24	9,90	2602	567	242	2699
2	0,21	0,01	0,00	98,11	96,44	11,33	566	17	6	3089
3	0,18	0,28	0,15	94,85	96,90	11,38	503	333	308	3470
4	0,00	0,04	0,02	99,50	100,00	11,75	0	44	37	3581
5	0,00	0,03	0,02	99,60	100,00	11,75	0	32	31	3581
6	0,00	0,01	0,01	99,82	100,00	11,75	0	14	15	3581

Fonte: Própria autora.

Para o cálculo de M_n foi preciso determinar previamente os valores de equivalente grama de ácido (E_H), somatório do número de equivalentes grama de ácidos (N_e) e somatório dos moles totais de monômero da fórmula (n_t) para cada batelada conforme equações (59) e (60). Valores apresentados na Tabela 15.

Tabela 15 - Parâmetros obtidos para o cálculo de M_n.

Parâmetro	Batelada I	Batelada II	Batelada III
E _H (g/mol)	73,07	73,07	73,07
N _e (mol)	180441,93	178252,27	177978,56
n _t (mol)	179364,04	180524,73	182160,06

Fonte: Própria autora.

Assim, o M_n ao longo de cada produção foi calculado pela equação (69) e os resultados são apresentados na Tabela 16.

Tabela 16 - Valores de M_n por batelada.

Amostra	M_n I	M_n II	M_n III
Ponto 0	107,71	106,91	106,44
Amostra 1	878,97	1390,57	605,28
Amostra 2	1337,25	1282,18	685,81
Amostra 3	1081,81	1075,16	893,95
Amostra 4	5646,57	4851,33	2074,80
Amostra 5	-97606,37	5585,51	3115,15
Amostra 6	-18186,1942	6251,50	3676,57

Fonte: Própria autora.

Nas duas últimas amostras da batelada I, M_n deu negativo. Isso aconteceu, pois houve um erro de dosagem do ácido que foi pesado com 185 kg a mais e fazendo com que, ao contrário do esperado, os glicóis não estivessem em excesso em relação a ele. Para comparação com a simulação, esses valores serão utilizados em módulo.

Já para o cálculo do PDI conforme a equação (73), foi necessário calcular as massas de glicol e de ácido incorporadas à cadeia de polímero (equações 70 e 71) e depois normalizar as massas de glicol obtidas em relação a de ácido (equação 72). Os valores obtidos podem ser observados nas Tabelas 17, 18 e 19.

Tabela 17 - Parâmetros para cálculo do PDI e o seu valor para batelada I.

Ponto	m_{M1} (kg)	m_B (kg)	m_C (kg)	μ_B	μ_C	PDI
0	0,00	0,00	0,00	-	-	-
1	8530,20	2328,49	700,78	0,27	0,08	1,50
2	8997,45	2684,72	902,13	0,30	0,10	1,46
3	12517,53	3269,09	789,35	0,26	0,06	1,53
4	13094,69	3367,53	1198,44	0,26	0,09	1,50
5	13094,69	3376,38	1192,59	0,26	0,09	1,50
6	13094,69	3386,49	1202,82	0,26	0,09	1,50

Fonte: Própria autora.

Tabela 18 - Parâmetros para cálculo do PDI e o seu valor para batelada II.

Ponto	m_{M1} (kg)	m_B (kg)	m_C (kg)	μ_B	μ_C	PDI
0	0,00	0,00	0,00	-	-	-
1	9217,23	3041,15	1019,76	0,33	0,11	1,42
2	10465,94	3092,58	1044,09	0,30	0,10	1,46
3	12540,96	3340,38	1056,74	0,27	0,08	1,50

(continuação)

Ponto	m_{M1} (kg)	m_B (kg)	m_C (kg)	μ_B	μ_C	PDI
4	12935,79	3494,46	1210,17	0,27	0,09	1,49
5	12935,79	3485,74	1200,07	0,27	0,09	1,49
6	12935,79	3498,25	1213,10	0,27	0,09	1,49

Fonte: Própria autora.

Tabela 19 - Parâmetros para cálculo do PDI e o seu valor para batelada III.

Ponto	m_{M1} (kg)	m_B (kg)	m_C (kg)	μ_B	μ_C	PDI
0	0,00	0,00	0,00	-	-	-
1	10331,25	3170,01	1013,96	0,31	0,10	1,45
2	12353,85	3569,77	1212,79	0,29	0,10	1,47
3	12416,63	3340,42	958,79	0,27	0,08	1,51
4	12915,92	3550,27	1186,76	0,27	0,09	1,49
5	12915,92	3558,39	1191,74	0,28	0,09	1,49
6	12915,92	3572,02	1204,65	0,28	0,09	1,49

Fonte: Própria autora.

4.2 Determinação da energia de ativação e do fator de frequência

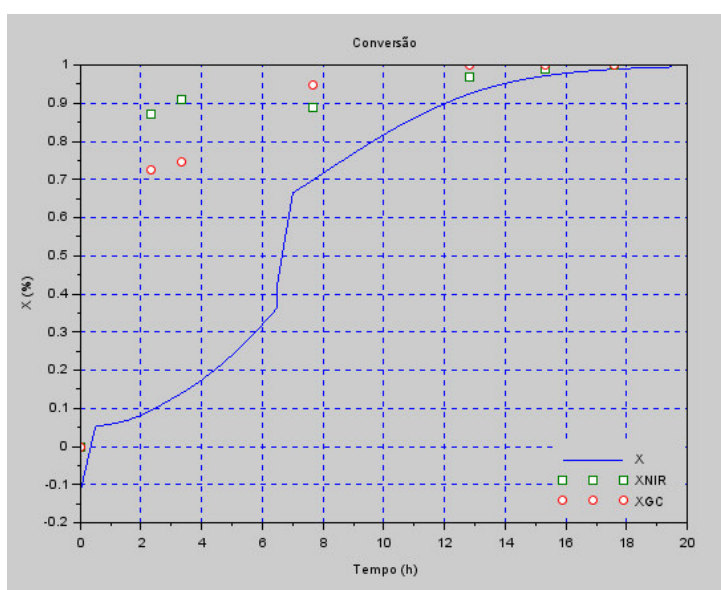
Para a determinação dos fatores pré-exponenciais, adotou-se como ponto de partida as energias de ativação entre B e M_1 e C e M_1 os valores de 56.000 J/mol (CHEN et al., 2018) e 31.800 J/mol (SAUNDERS; DOBINSON, 1976), respectivamente. Além disso, utilizou-se o programa sem variação na energia de ativação no instante de adição do catalisador para não se ter uma terceira variável. A determinação foi feita comparando-se os dados da simulação com os de conversão e M_n calculados a partir dos dados experimentais. É importante ressaltar que para essa análise, o fator principal a ser considerado é a conversão, já que seu cálculo é feito diretamente a partir dos valores obtidos por cromatografia, já M_n utilizou dados tanto da cromatografia quanto do NIR, sendo um cálculo mais complexo e dependente de diversos fatores além da concentração.

Inicialmente, foram feitas simulações para valores iguais de A_1 e A_2 . A partir de 10^5 obteve-se conversões próximas a 100%, mas a curva ainda não se aproximava dos valores reais o que só foi possível a partir de 10^6 e 10^7 . Além disso, quanto mais se aumentava A_1 , mais rápida ficava conversão e o aumento das massas (para $A_1 \geq A_2$). Quando $A_2 \geq A_1$, observou-se que a partir de $A_1 = 10^6$ e $A_2 = 10^8$, o programa já não funcionava mais. Assim, as melhores curvaturas foram obtidas para ambos fatores iguais a 10^7 ou $A_1 = 10^7$ e $A_2 = 10^6$. E, embora, no último caso, os valores de massas moleculares se encaixassem mais aos reais, essa proximidade ainda não era a ideal, sendo necessário fazer testes com diferentes

valores de energia de ativação e, possivelmente, alterar os valores dos fatores de frequência. Concluiu-se também que A_1 têm uma influência mais forte nos resultados enquanto A_2 serve como um ajuste fino.

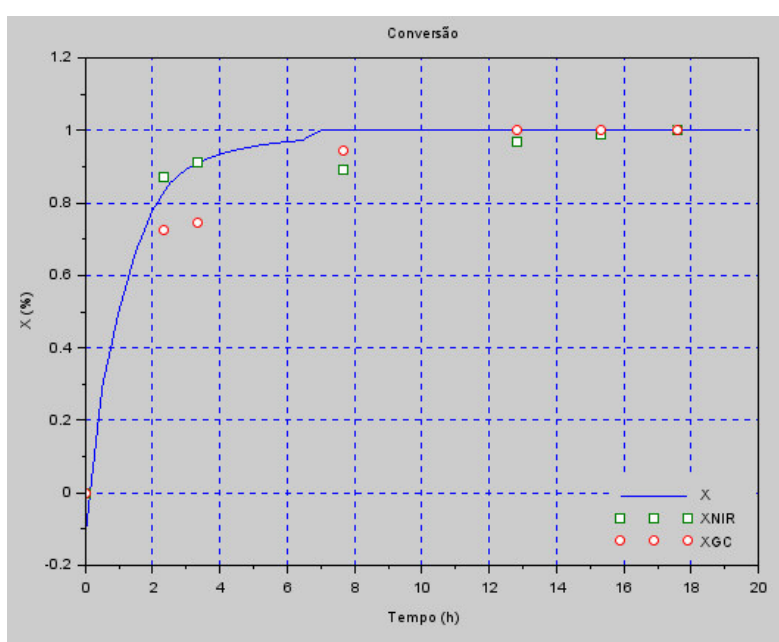
A seguir, encontram-se as simulações com dados da batelada I para se determinar os fatores de frequência.

Figura 11 - Gráfico da conversão com o tempo para A_1 e A_2 iguais a 10^5 L/mol.h.



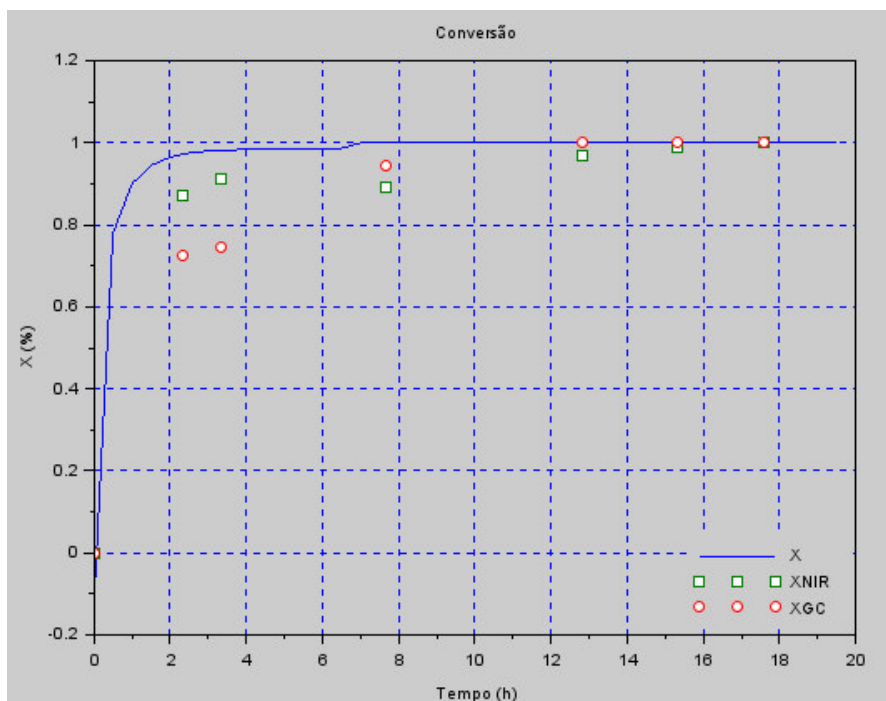
Fonte: Própria autora.

Figura 12 - Gráfico da conversão com o tempo para A_1 e A_2 iguais a 10^7 L/mol.h.



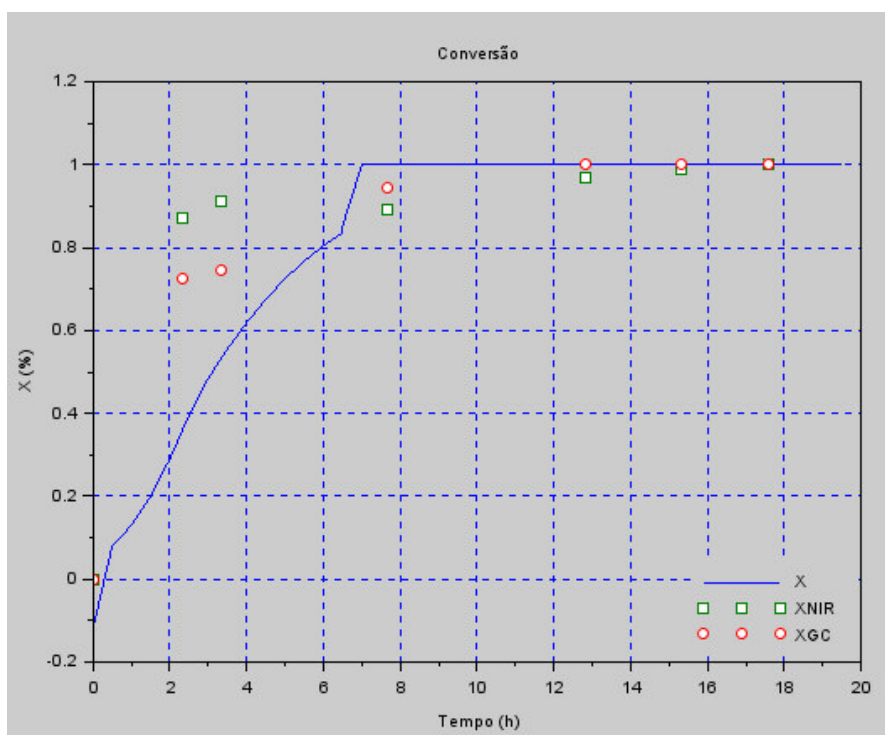
Fonte: Própria autora.

Figura 13 - Gráfico da conversão com o tempo para A_1 e A_2 iguais a 10^8 L/mol.h.



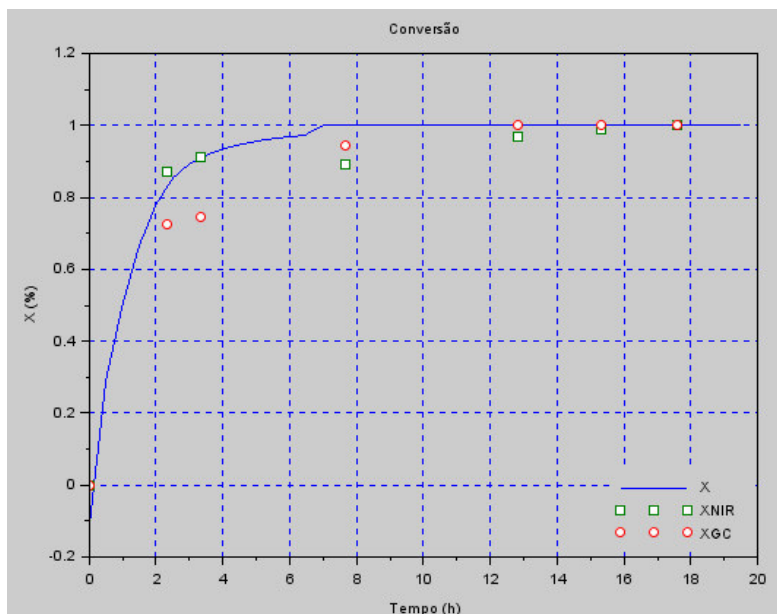
Fonte: Própria autora.

Figura 14 - Gráfico da conversão com o tempo para $A_1 = 10^6$ L/mol.h e $A_2 = 10^7$ L/mol.h.



Fonte: Própria autora

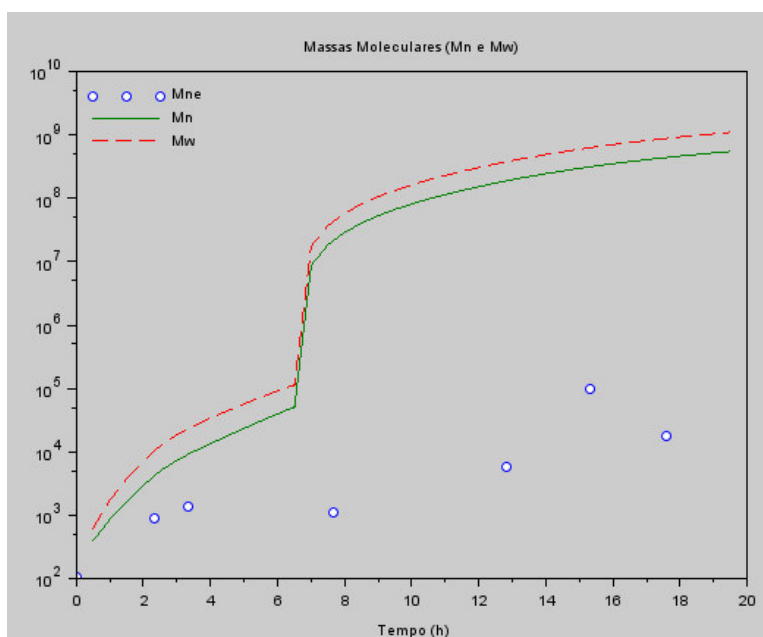
Figura 15 - Gráfico da conversão com o tempo para $A_1 = 10^7$ L/mol.h e $A_2 = 10^6$ L/mol.h.



Fonte: Própria autora.

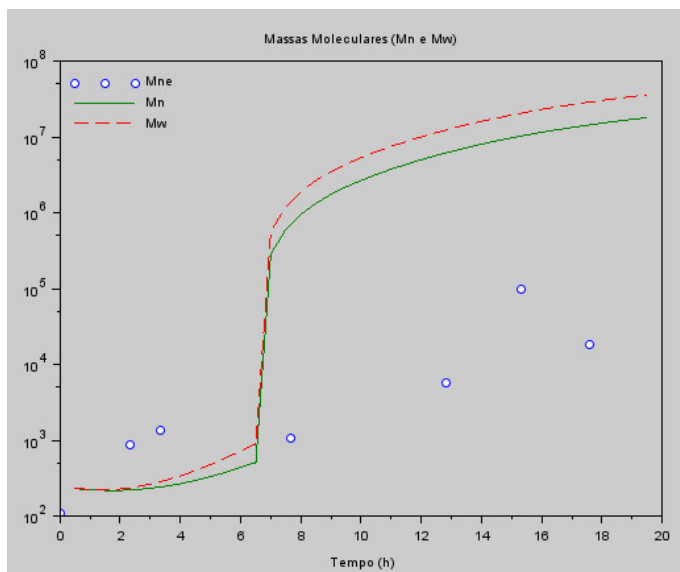
As massas moleculares obtidas para as 3 últimas simulações encontram-se nas Figuras 16, 17 e 18 em escala logarítmica para facilitar a comparação dos dados.

Figura 16 - Gráfico das massas moleculares com o tempo para A_1 e A_2 iguais a 10^8 L/mol.h.



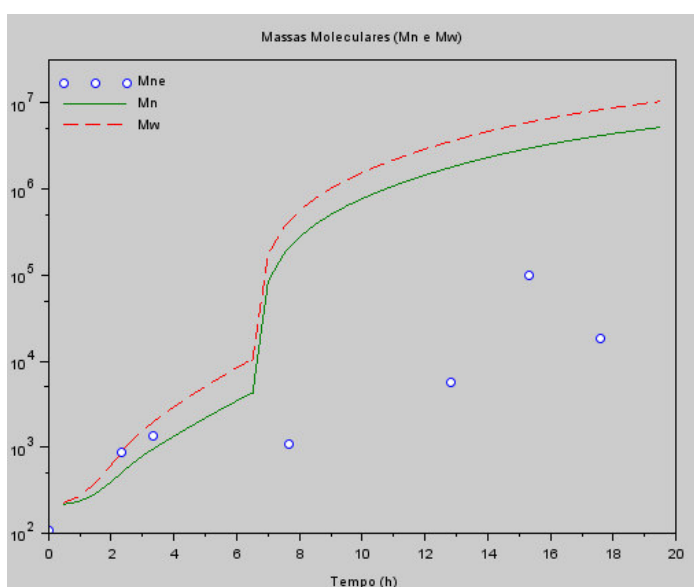
Fonte: Própria autora.

Figura 17 - Gráfico das massas moleculares com o tempo para $A_1 = 10^6$ L/mol.h e $A_2 = 10^7$ L/mol.h.



Fonte: Própria autora.

Figura 18 - Gráfico das massas moleculares com o tempo para $A_1 = 10^7$ L/mol.h e $A_2 = 10^6$ L/mol.h.

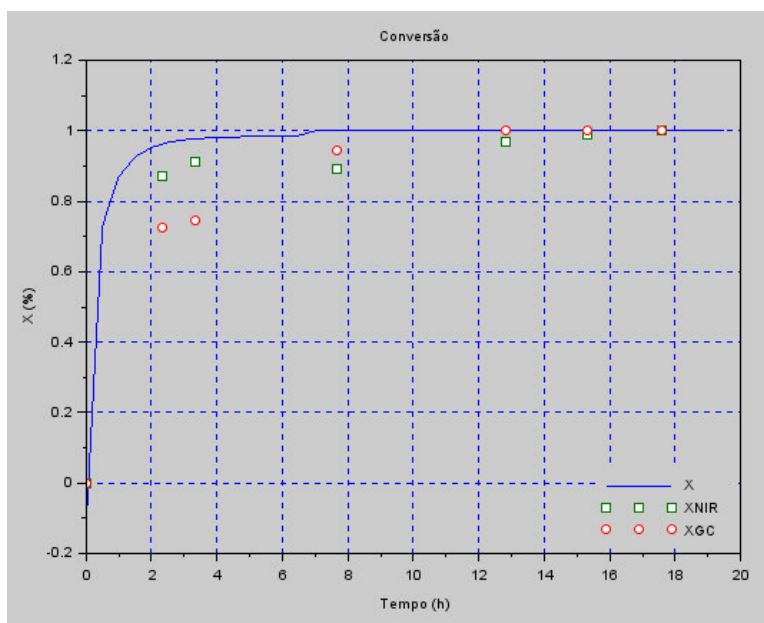


Fonte: Própria autora.

Para diminuir o valor das massas moleculares, aproximá-las dos valores calculados e, ainda assim, manter a curva de conversão próxima aos valores reais foram feitos alguns outros testes com mudança na energia de ativação. Como a curva de conversão já estava adequada ao modelo, uma diminuição de E_1 acarretaria uma conversão muito rápida, assim como um aumento considerável na

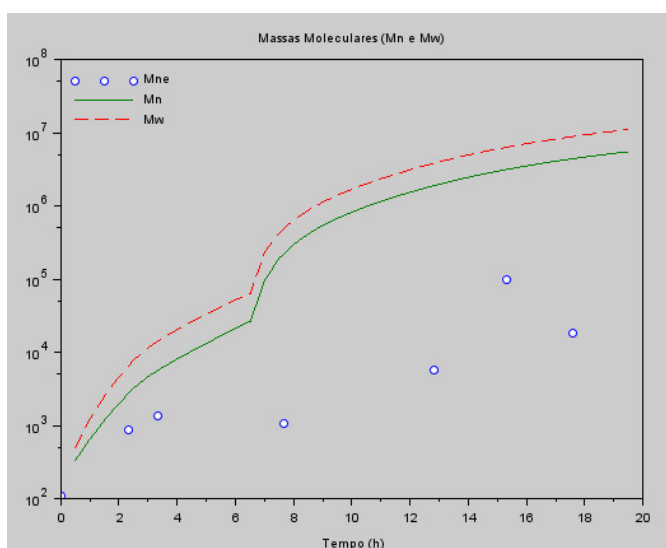
massa molar, já que como visto a reação entre B e M_1 exerce uma grande influência na cinética da reação dessa policondensação. Isso pode ser observado nas Figuras 19 e 20 em que E_1 passou de 56.000 J/mol (Figura 15) para 50.000 J/mol, mantendo $E_2 = 31.800$ J/mol $A_1 = 10^7$ L/mol.h e $A_2 = 10^6$ L/mol.h.

Figura 19 - Conversão para $E_1 = 50.000$ J/mol, mantendo-se $A_1 = 10^7$ L/mol.h e $A_2 = 10^6$ L/mol.h.



Fonte: Própria autora.

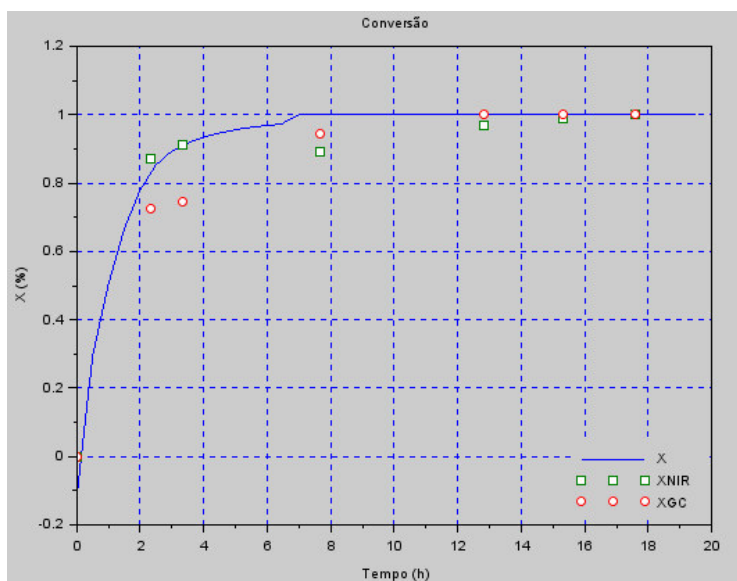
Figura 20 - Massas moleculares para $E_1 = 50.000$ J/mol, mantendo-se $A_1 = 10^7$ L/mol.h e $A_2 = 10^6$ L/mol.h.



Fonte: Própria autora.

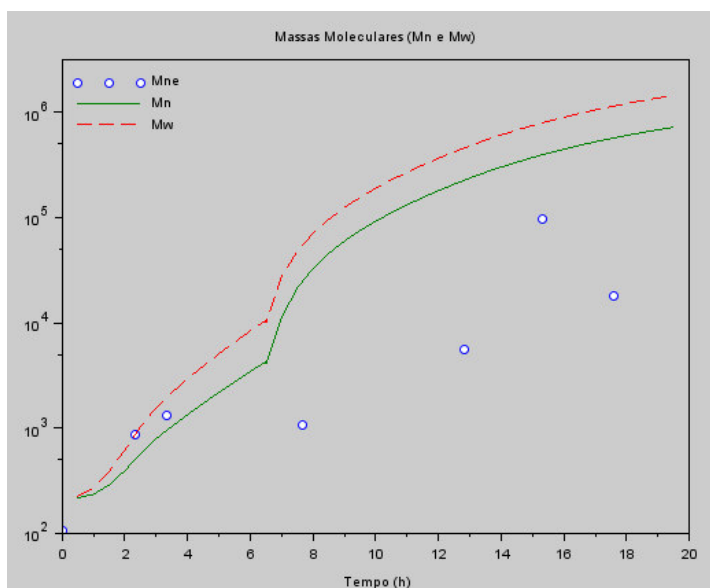
Assim, para não causar mudanças bruscas na conversão optou-se por aumentar o valor de E_2 . Inicialmente, elevou-se para 40.000 J/mol, mantendo $E_2 < E_1$. A curva de conversão manteve-se boa e M_n se aproximou do experimental, conforme Figuras 21 e 22.

Figura 21 - Conversão com o tempo para $E_2 = 40.000$ J/mol, mantendo-se $A_1 = 10^7$ L/mol.h e $A_2 = 10^6$ L/mol.h.



Fonte: Própria autora.

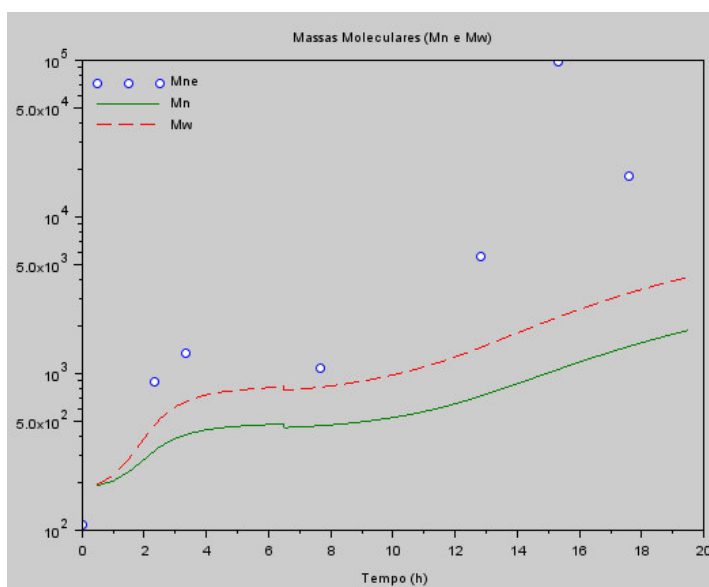
Figura 22 - Massas moleculares com o tempo para $E_2 = 40.000$ J/mol, mantendo-se $A_1 = 10^7$ L/mol.h e $A_2 = 10^6$ L/mol.h.



Fonte: Própria autora.

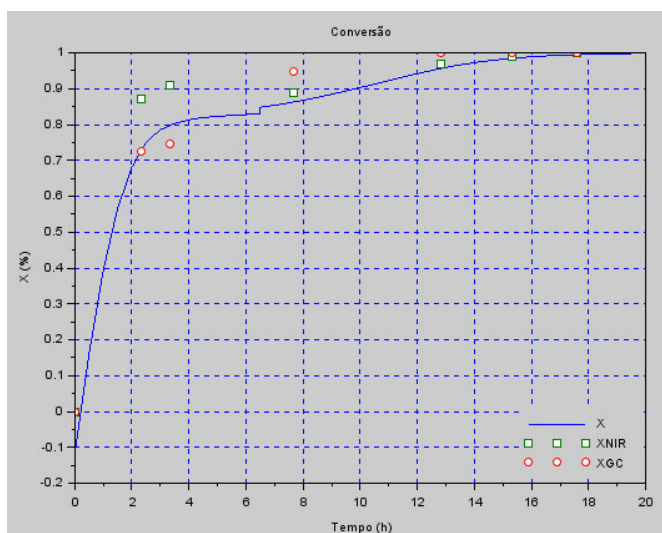
Ainda assim, os resultados para as massas não foram satisfatórios. Então, optou-se por uma outra abordagem na qual $E_2 > E_1$, sendo $E_2 = 65.000 \text{ J/mol}$. No entanto, as massas diminuíram muito, não se aproximando dos valores experimentais. A conversão também se tornou mais lenta. Esses resultados podem ser observados nas Figuras 23 e 24.

Figura 23 - Massas moleculares com o tempo para $E_2 = 65.000 \text{ J/mol}$, mantendo-se $A_1 = 10^7 \text{ L/mol.h}$ e $A_2 = 10^6 \text{ L/mol.h}$.



Fonte: Própria autora.

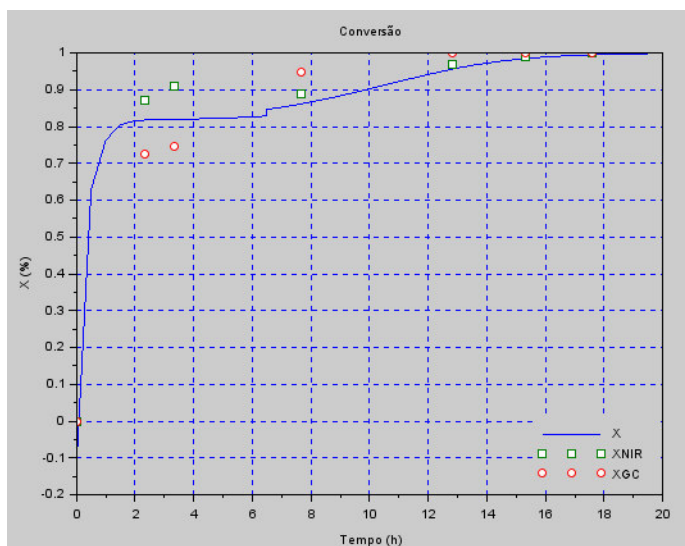
Figura 24 - Conversão com o tempo para $E_2 = 65.000 \text{ J/mol}$, mantendo-se $A_1 = 10^7 \text{ L/mol.h}$ e $A_2 = 10^6 \text{ L/mol.h}$.



Fonte: Própria autora.

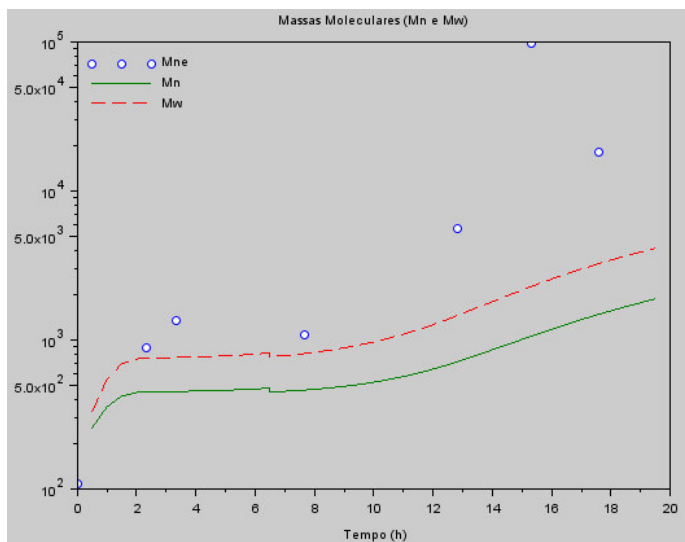
Assim, para aumentar um pouco a velocidade de conversão e, conseqüentemente, das massas retornou-se para $E_1 = 50.000 \text{ J/mol}$. Os resultados encontram-se nas Figuras 25 e 26.

Figura 25 - Conversão com o tempo para $E_1 = 50.000 \text{ J/mol}$, $E_2 = 65.000 \text{ J/mol}$, $A_1 = 10^7 \text{ mol/L.h}$ e $A_2 = 10^6 \text{ mol/L.h}$.



Fonte: Própria autora.

Figura 26 - Massas moleculares com o tempo para $E_1 = 50.000 \text{ J/mol}$, $E_2 = 65.000 \text{ J/mol}$, $A_1 = 10^7 \text{ mol/L.h}$ e $A_2 = 10^6 \text{ mol/L.h}$.

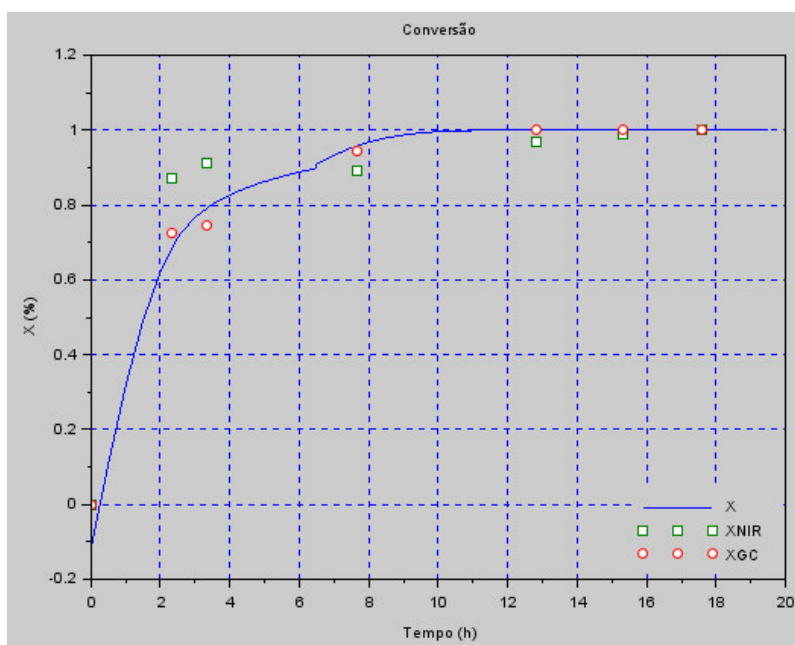


Fonte: Própria autora.

Embora a conversão obtida pela simulação tenha se tornado mais rápida, com uma curva média entre os valores experimentais do NIR e da HPLC, as massas moleculares permaneceram baixas quando comparadas as calculadas.

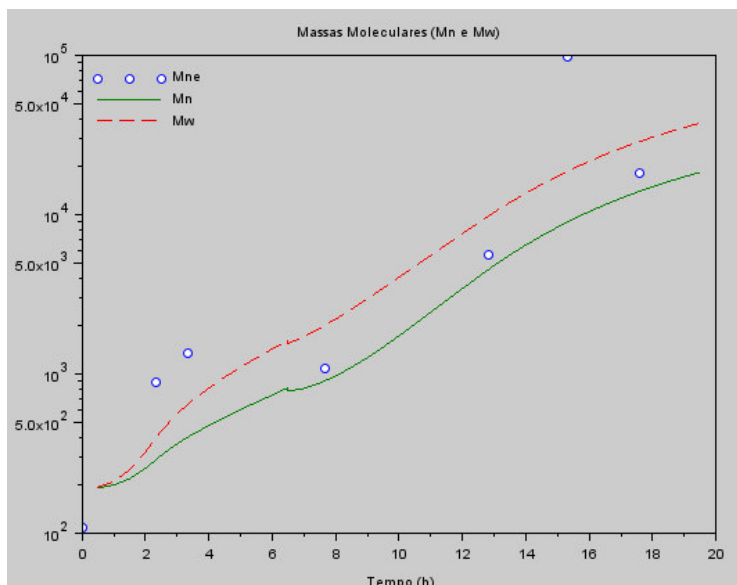
Dessa forma, optou-se por inverter os valores de A_1 e A_2 . Com um valor menor de A_1 , a conversão não aumentaria tão significativamente a ponto de fazer as massas também aumentarem bruscamente e A_2 faria o ajuste fino necessário para que as massas entrassem nos valores calculados. Dessa forma, obteve-se a configuração final desses parâmetros que garantiram uma adequação do modelo a realidade. Os resultados encontram-se nas Figuras 27 e 28.

Figura 27 - Conversão com o tempo para $E_1 = 50.000$ J/mol, $E_2 = 65.000$ J/mol, $A_1 = 10^6$ mol/L.h e $A_2 = 10^7$ mol/L.h.



Fonte: Própria autora.

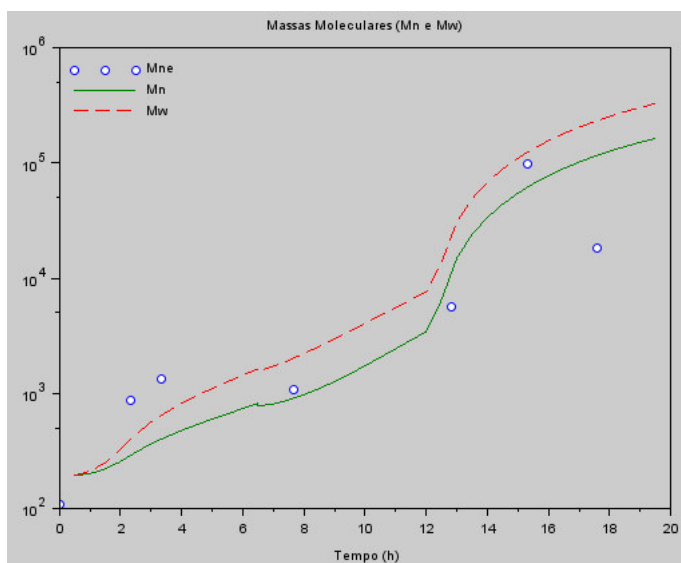
Figura 28 - Massas moleculares com o tempo para $E_1 = 50.000 \text{ J/mol}$, $E_2 = 65.000 \text{ J/mol}$, $A_1 = 10^6 \text{ mol/L.h}$ e $A_2 = 10^7 \text{ mol/L.h}$.



Fonte: Própria autora.

Para o caso em que ocorre diminuição da energia de ativação devido a adição de catalisador foi adotado, a partir do instante da dosagem, o valor de 33.560 J/mol para E_1 (CHEN et al., 2018). Já para E_2 testou-se valores como 55.000 J/mol , porém, embora a velocidade de conversão permanecesse a mesma, o resultado para massa molar mostrou-se insatisfatório, como mostra a Figura 29.

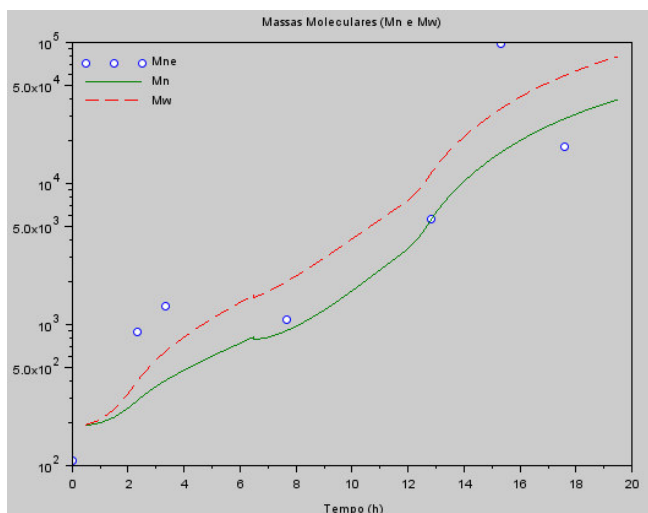
Figura 29 - Massas moleculares com o tempo quando E_1 é reduzido para 33.560 J/mol e E_2 para 55.000 J/mol .



Fonte: Própria autora.

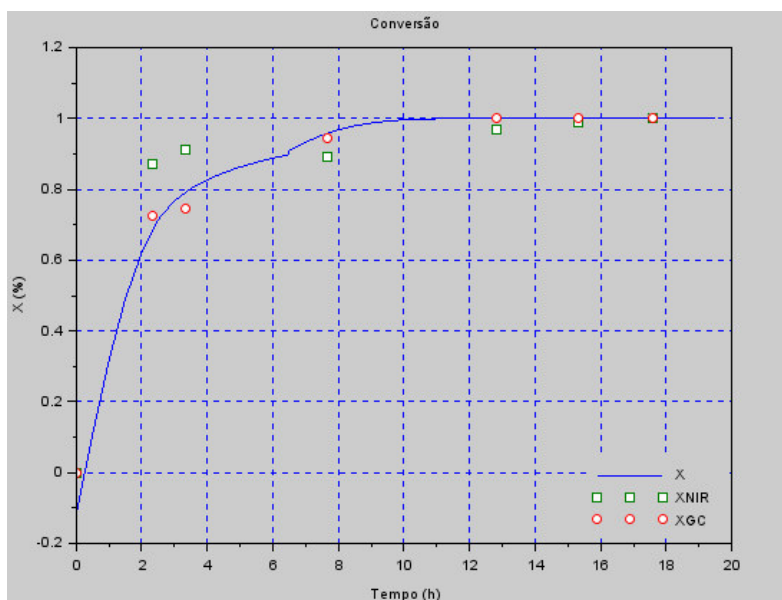
Assim, através de diversos testes do programa, chegou-se ao valor de 61.750 J/mol para E_2 que se enquadrou melhor ao obtido experimentalmente, conforme Figuras 30 e 31.

Figura 30 - Massas moleculares com o tempo quando E_1 é reduzido para 33.560 J/mol e E_2 para 61.750 J/mol.



Fonte: Própria autora.

Figura 31 - Conversão com o tempo quando E_1 é reduzido para 33.560 J/mol e E_2 para 61.750 J/mol.



Fonte: Própria autora.

Assim, os parâmetros finais para o cálculo das constantes cinéticas encontram-se na Tabela 20.

Tabela 20 - Parâmetros para cálculo das constantes cinéticas.

A ₁ (L/mol.h)	A ₂ (L/mol.h)	E ₁ (J/mol)	E ₂ (J/mol)	E ₁ (J/mol) (adição de catalisador)	E ₂ (J/mol) (adição de catalisador)
106	107	50.000	65.000	33.560	61.750

Fonte: Própria autora.

Com essa análise de parâmetros, foi possível concluir que a reação entre B e M₁ influencia significativamente a velocidade de reação e o crescimento da cadeia. Já a reação entre C e M₁, embora não influencie tanto a velocidade total da reação ela é importante para o crescimento da cadeia do polímero.

4.3 Resultados das simulações

Para cada batelada foram feitas duas simulações, uma considerando e outra desconsiderando a redução da energia de ativação ao de adicionar o catalisador. Além disso, na batelada II houve correção do produto com glicol B em determinado instante para reduzir o índice de acidez e ele entrar na especificação. A quantidade de álcool dosada foi pequena, mas duas simulações adicionais foram feitas para verificar o quanto o processo foi afetado por essa variável. É importante destacar que o processo de produção de resinas poliéster só termina quando as especificações são alcançadas (CHANG; KARALIS, 1993).

4.3.1 Simulações da batelada I

Para essa batelada as condições iniciais foram:

$$M_{1_0} = 5,99 \text{ mol/L}$$

$$C_{B_0} = 5,01 \text{ mol/L}$$

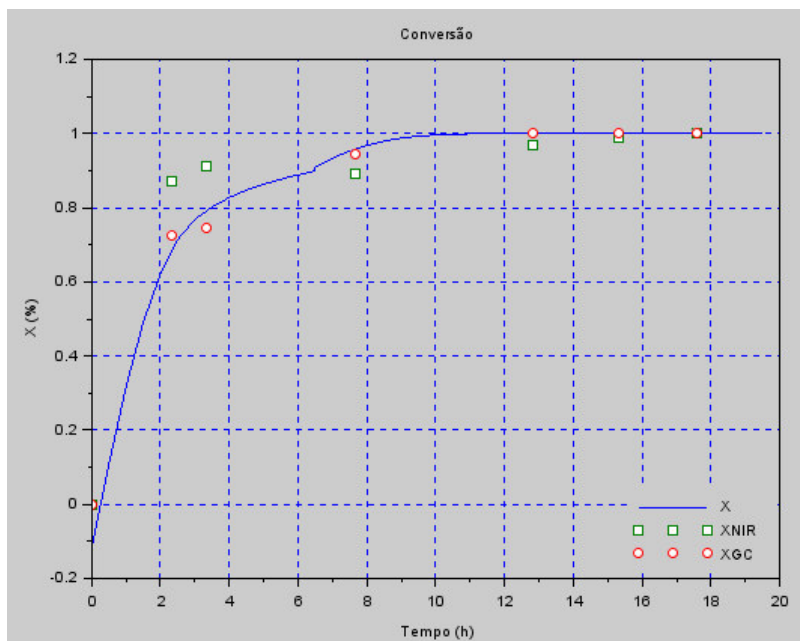
$$C_{C_0} = 0,91 \text{ mol/L}$$

Já o ponto de adição de glicol C foi com 6,5 horas. Os volumes antes e depois da adição de glicol podem ser conferidos na Tabela 11.

A catálise foi adicionada em 12,33 horas.

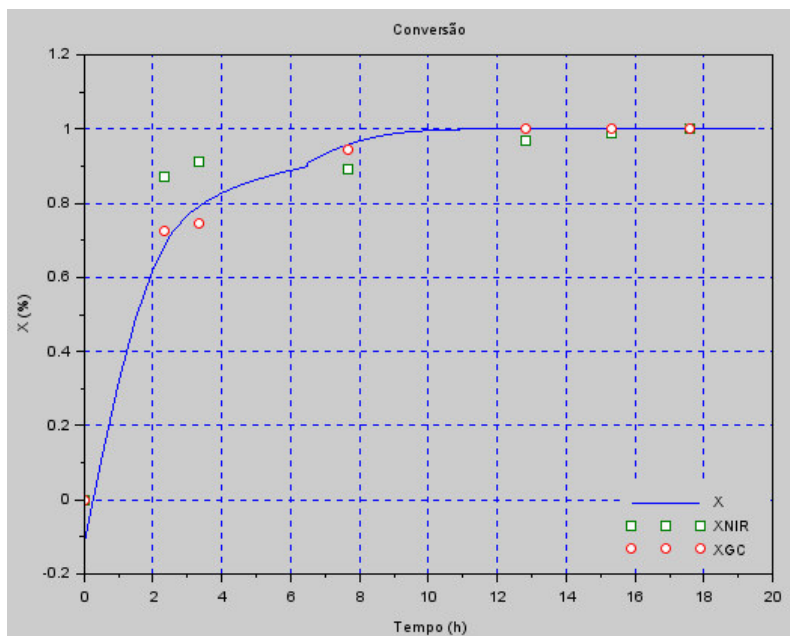
O resultado da conversão para a batelada I pode ser observada nas Figuras 32 e 33.

Figura 32 - Resultado da simulação para a conversão na batelada I sem variação na energia de ativação.



Fonte: Própria autora.

Figura 33 - Resultado da simulação para a conversão na batelada I com variação na energia de ativação.



Fonte: Própria autora.

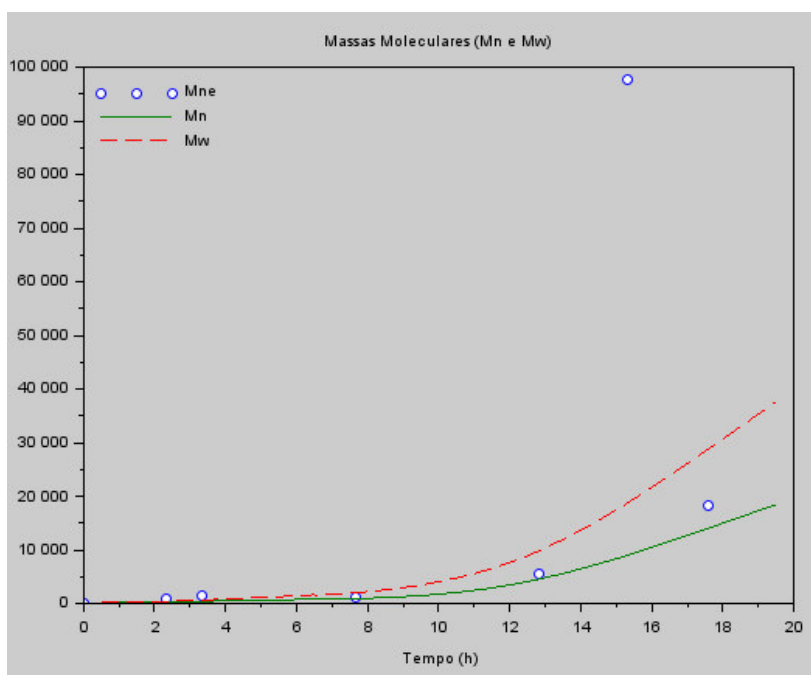
É possível observar uma boa adequação da simulação aos resultados experimentais, principalmente com relação à cromatografia. O que é justificável já que o infravermelho próximo (NIR) é calibrado para o produto, variável inexistente

no ensaio cromatográfico. Além disso, como pode ser visto na Figura 6 do trabalho de Ramkhelawan (2000), os resultados da simulação tendem a ser um pouco diferentes em relação aos experimentais no início, mas no final se adequam perfeitamente.

No entanto, aparentemente a inclusão do catalisador não alterou os resultados de conversão. O que mostra algo já observado nos resultados experimentais, já que no instante em que o catalisador é adicionado (12,33 horas) o ácido já foi quase que inteiramente consumido. Com isso, pode ser que o catalisador no processo produtivo apenas funcione como uma forma de colaborar para concluir a cadeia polimérica até porque uma quantidade muito pequena de catalisador é dosada (260 mg).

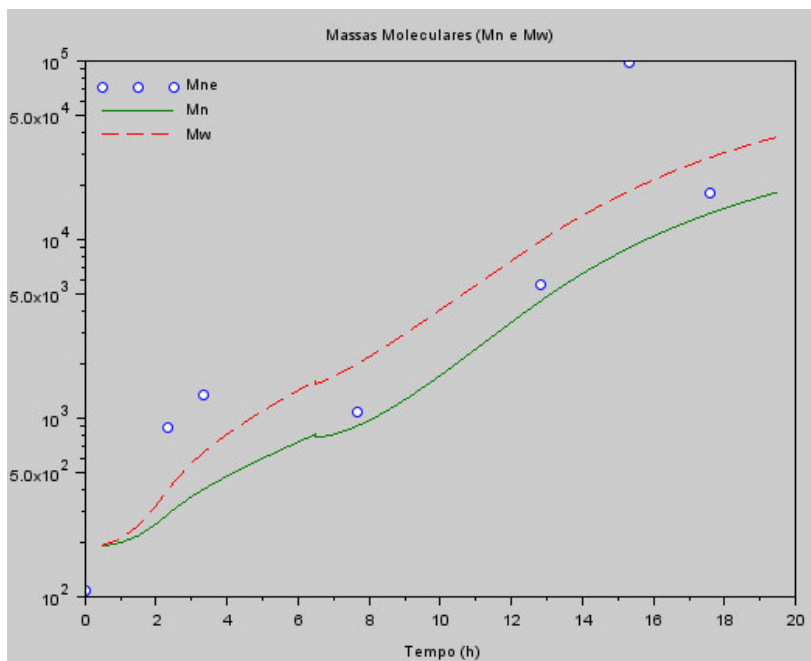
Quanto às massas moleculares a simulação também gerou resultados semelhantes aos calculados, conforme Figuras 34, 35, 36 e 37.

Figura 34 - Resultado da simulação para as massas moleculares na batelada I sem variação na energia de ativação.



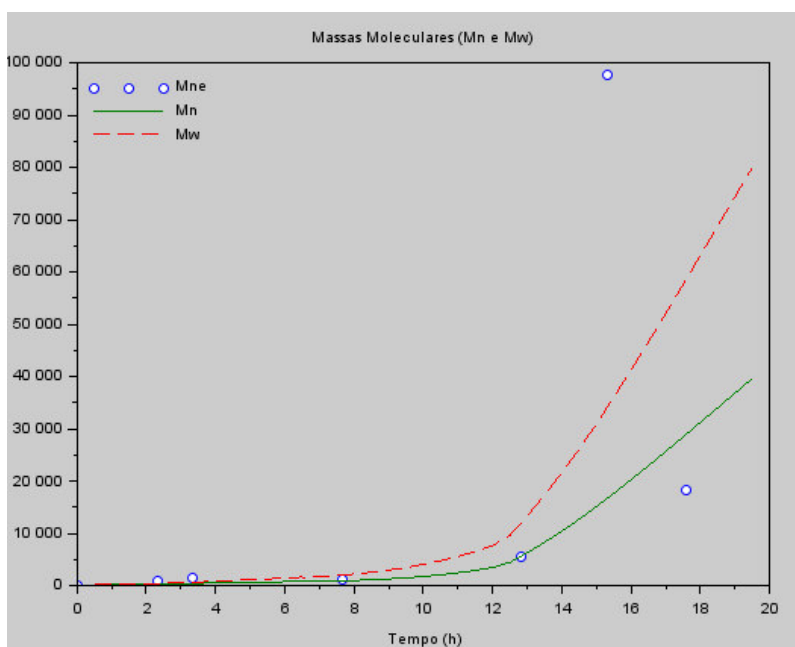
Fonte: Própria autora.

Figura 35 - Resultado da simulação para as massas moleculares na batelada I em escala logarítmica sem variação na energia de ativação.



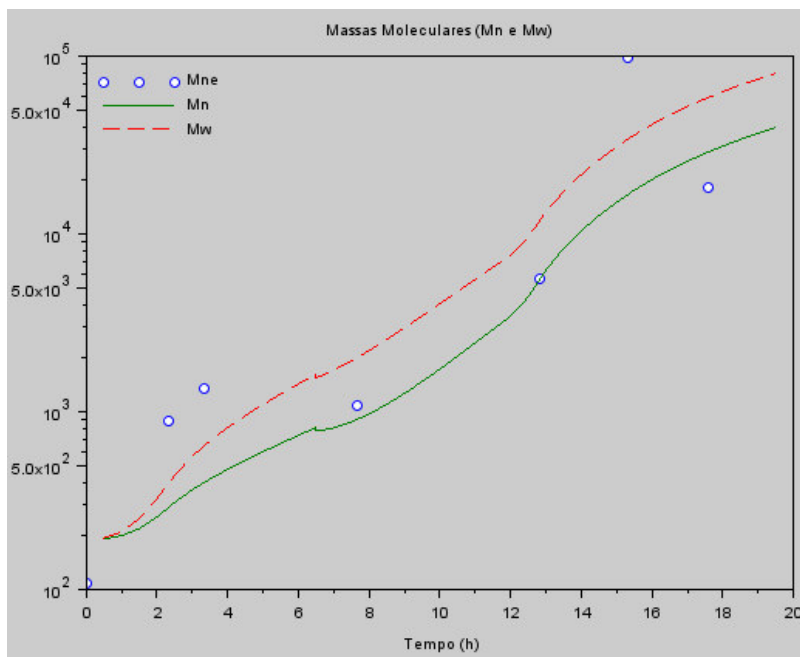
Fonte: Própria autora.

Figura 36 - Resultado da simulação para as massas moleculares na batelada I com variação na energia de ativação.



Fonte: Própria autora.

Figura 37 - Resultado da simulação para as massas moleculares na batelada I com variação na energia de ativação em escala logarítmica.



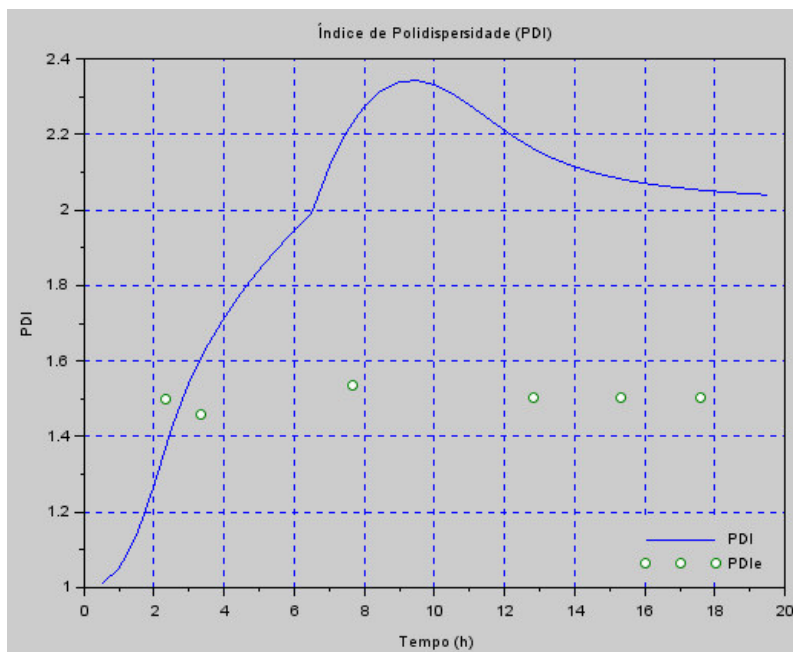
Fonte: Própria autora.

Comparando as massas moleculares obtidas com e sem variação de energia de ativação, conclui-se que a adição do catalisador contribui para um maior crescimento da cadeia, confirmando o que foi mencionado anteriormente, que ele auxilia na finalização das cadeias poliméricas, já que quando ele é adicionado a conversão já está quase em 100%.

Além disso, percebe-se que M_w é muito próximo a M_n no início do processo, porém essa distância aumenta significativamente conforme a reação ocorre. Isso é devido ao aumento de temperatura. Segundo Matos (2010), entre 190°C e 200°C os poliésteres têm M_w baixo, porém acima disso os valores são cada vez maiores.

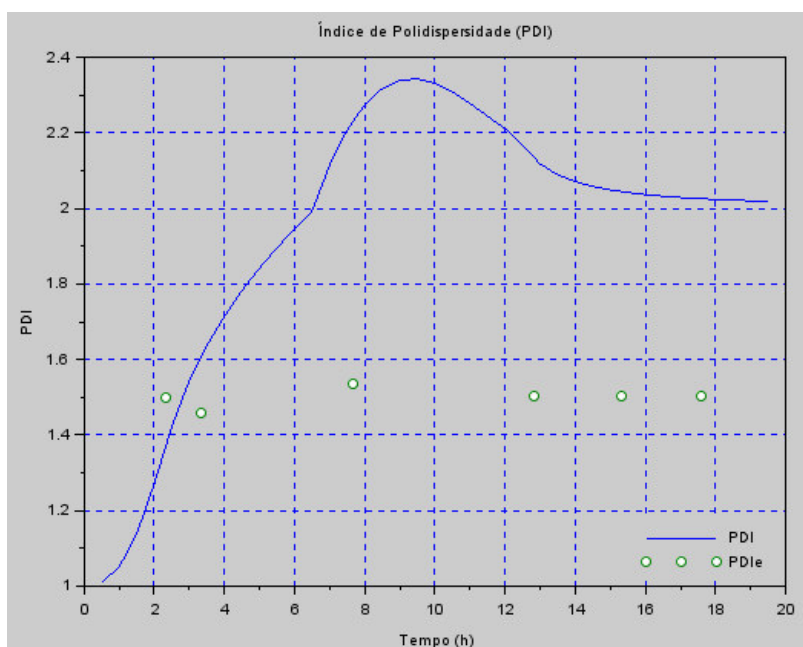
O resultado para o índice de polidispersidade encontra-se nas Figuras 38 e 39.

Figura 38 - Resultado da simulação para o índice de polidispersidade na batelada I sem variação na energia de ativação.



Fonte: Própria autora.

Figura 39 - Resultado da simulação para o índice de polidispersidade na batelada I com variação na energia de ativação.



Fonte: Própria autora.

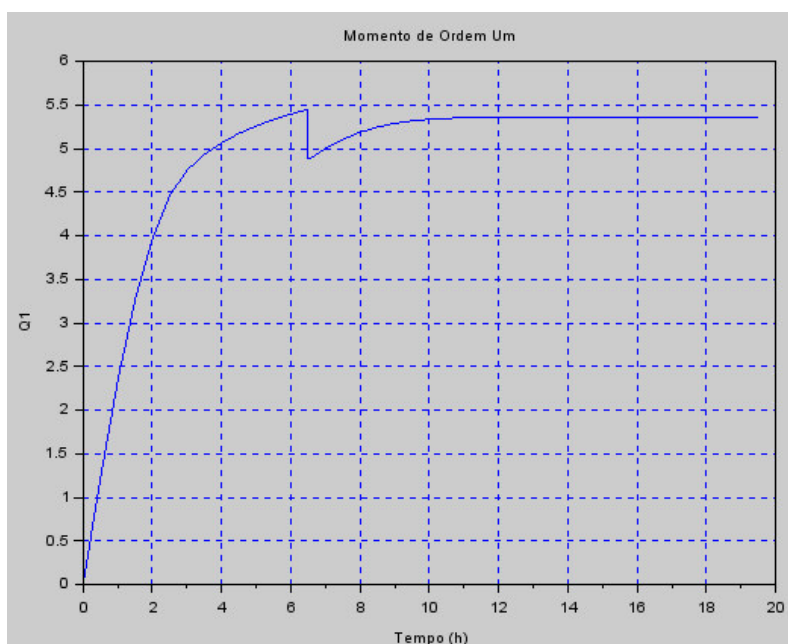
Nesse caso percebe-se uma distância significativa entre os resultados calculados (aproximadamente 1,50) e os simulados (aproximadamente 2). Isso pode ser justificado, pois o método de cálculo do PDI envolve as massas de cada

matéria-prima que foi incorporada à cadeia. Essas massas foram previstas de forma teórica, experimentalmente não foi possível obter esses valores. No entanto, o resultado da simulação é bastante semelhante a 1,98, valor previsto na literatura para o caso em que dois grupos funcionais não estão presentes de forma estequiométrica (ODIAN, 2004).

Comparando a simulação com e sem variação na energia de variação, não é possível observar tanta diferença entre uma e outra, apenas que no caso com variação de energia o resultado ficou mais próximo de 2, ou seja, as cadeias teriam tamanhos mais uniformes. Observando-se o ponto 12,3 horas é possível ver uma queda mais intensa no PDI devido a adição do catalisador.

Além disso, a simulação também apresenta o gráfico para o momento de ordem 1, que representa a concentração de unidades monoméricas em todas as moléculas de polímero. Considerando que os glicóis e o ácido estão presentes, inicialmente, em uma concentração de aproximadamente 6 mol/L cada um é esperado que o resultado seja um número próximo a esse. Esse comportamento pode ser observado na Figura 40 em que o valor final de Q_1 foi 5,35. O resultado foi o mesmo tanto para o caso com variação de energia de ativação quanto sem.

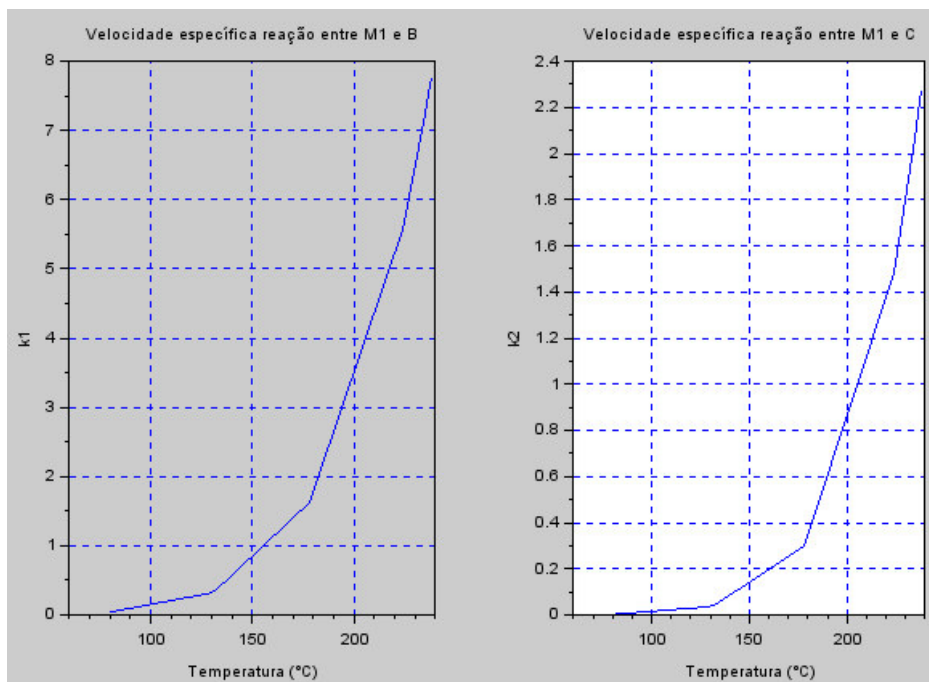
Figura 40 - Resultado da simulação para o momento de ordem um na batelada I com e sem variação na energia de ativação.



Fonte: Própria autora.

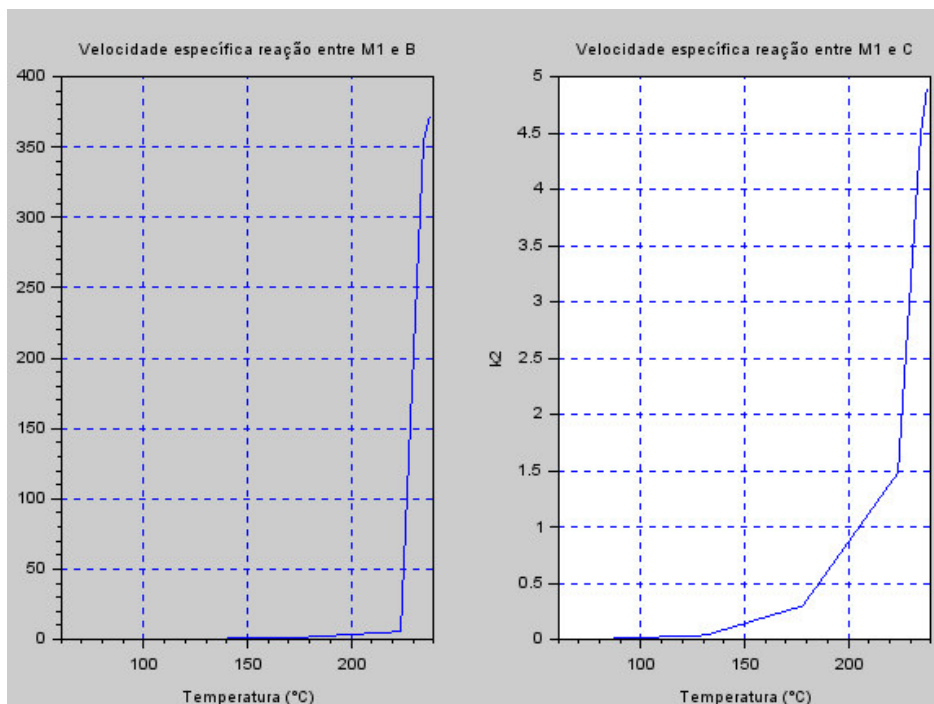
Já as constantes de reação (k_1 e k_2) foram obtidas com a temperatura, conforme os gráficos representados na Figuras 41 e 42.

Figura 41 - Resultado da simulação para as constantes de velocidade k_1 e k_2 na batelada I sem variação na energia de ativação



Fonte: Própria autora.

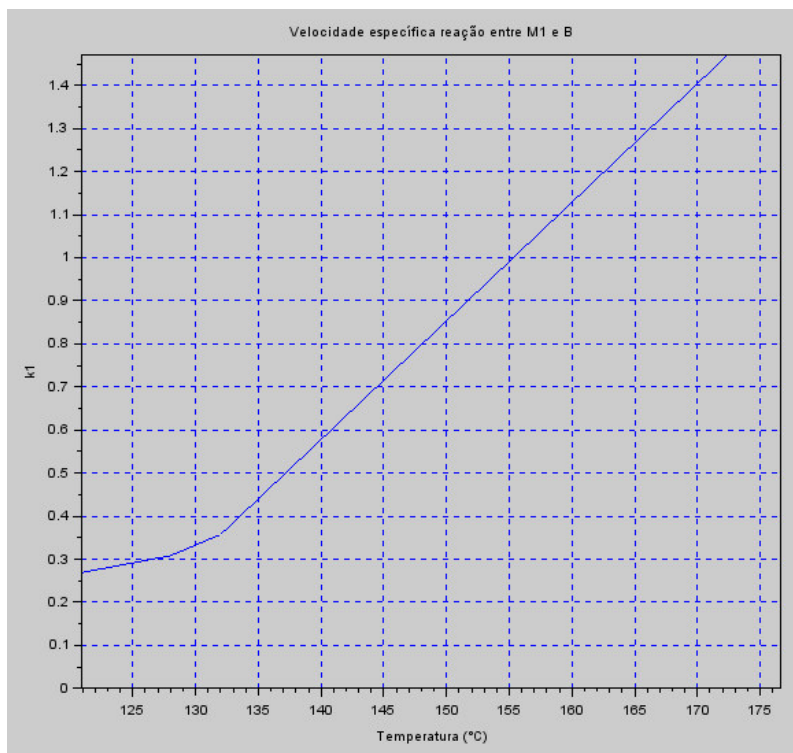
Figura 42 - Resultado da simulação para as constantes de velocidade k_1 e k_2 na batelada I com variação na energia de ativação



Fonte: Própria autora.

Assim, fica claro maior influência da velocidade da reação entre M_1 e B na reação como um todo e como o momento de inclusão do catalisador contribui significativamente para o aumento das velocidades específicas, possibilitando assim a finalização das cadeias. Além disso, uma comparação é apresentada na Tabela 21 entre os valores simulados e os da literatura conforme resultados obtidos por Chen et al., 2018. A Figura 43 mostra os resultados de k_1 entre 125°C e 175°C.

Figura 43 - aproximação do resultado para a constante de velocidade da reação entre M_1 e B entre 125°C e 175°C.



Fonte: Própria autora.

Tabela 21 - comparação entre os resultados da simulação da batelada I e os valores da literatura.

Temperatura (°C)	$k_{1\text{simulação sem variação na } E_a}$ (L/mol.h)	$k_{1\text{simulação com variação na } E_a}$ (L/mol.h)	$k_{1\text{literatura}}$ (L/mol.h)	$k_{12\text{literatura}}$ (L/mol.h)
130	0,34	0,34	0,32	0,47
140	0,58	0,58	0,42	0,57
150	0,85	0,85	0,52	0,65
160	1,13	1,13	0,64	0,75

Fonte: Adaptado de Chen et al., 2018 com inclusão de valores desse trabalho.

Chen et al., 2018, obteve os resultados para as constantes de velocidade para a uma reação que, numa primeira etapa ($k_{1\text{literatura}}$), seria semelhante a reação entre M_1 e B e, numa segunda etapa ($k_{12\text{literatura}}$), seria o produto dessa primeira com B novamente. É possível observar que os valores simulados se aproximam dos encontrados na literatura.

4.3.2 Simulações da batelada II

Na batelada II foi necessário adicionar 100 kg de glicol B com 13,5 horas de processo para diminuir o índice de acidez do material. Assim, foram feitas duas simulações a mais para verificar como esse procedimento afetou o processo.

Para essa batelada as condições iniciais foram:

$$M_{1_0} = 5,92 \text{ mol/L}$$

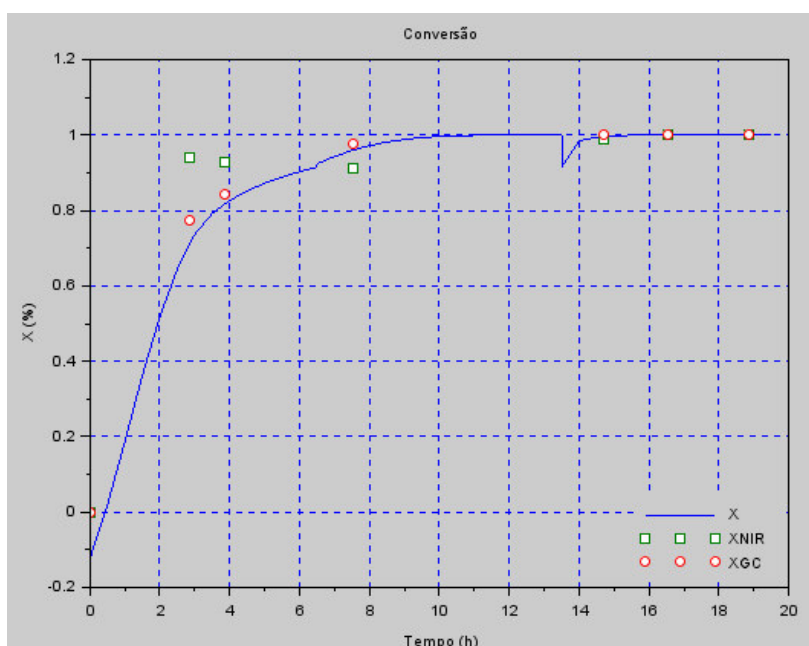
$$C_{B_0} = 5,16 \text{ mol/L}$$

$$C_{C_0} = 0,91 \text{ mol/L}$$

Já o ponto de adição de glicol C foi com 6,5 horas. Os volumes antes e depois da adição dos glicóis B e C podem ser conferidos na Tabela 11.

Na Figura 44 é apresentada a conversão com o tempo para a simulação com a correção. O resultado foi o mesmo com e sem variação da energia de ativação. No primeiro caso o catalisador foi adicionado no ponto 13,53 horas.

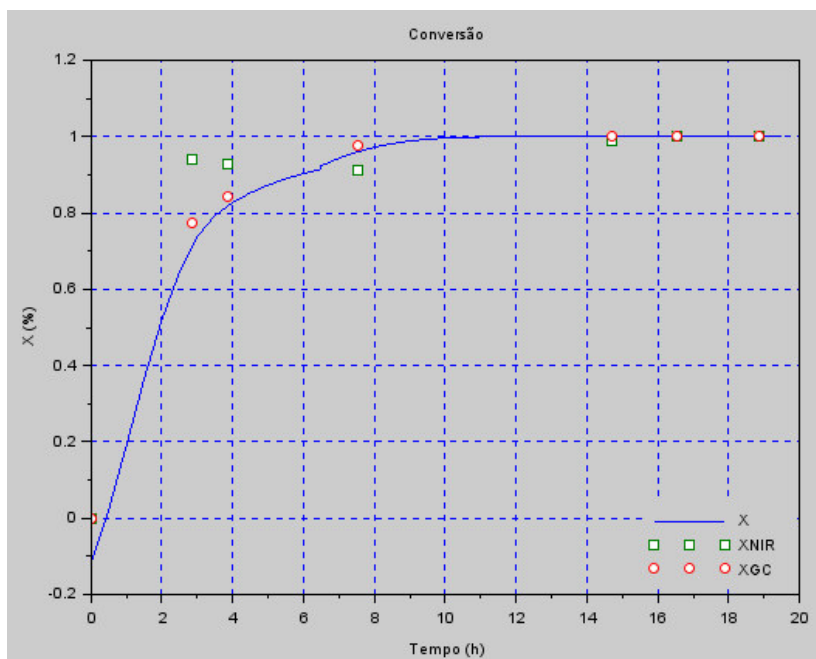
Figura 44 – Resultado da simulação para a conversão na batelada II com e sem variação na energia de ativação.



Fonte: Própria autora.

Já na Figura 45 é apresentada a conversão com o tempo para a simulação sem a correção. O resultado também foi o mesmo com e sem variação da energia de ativação.

Figura 45 - Resultado da simulação para a conversão na batelada II com e sem variação na energia de ativação, desconsiderando a correção.



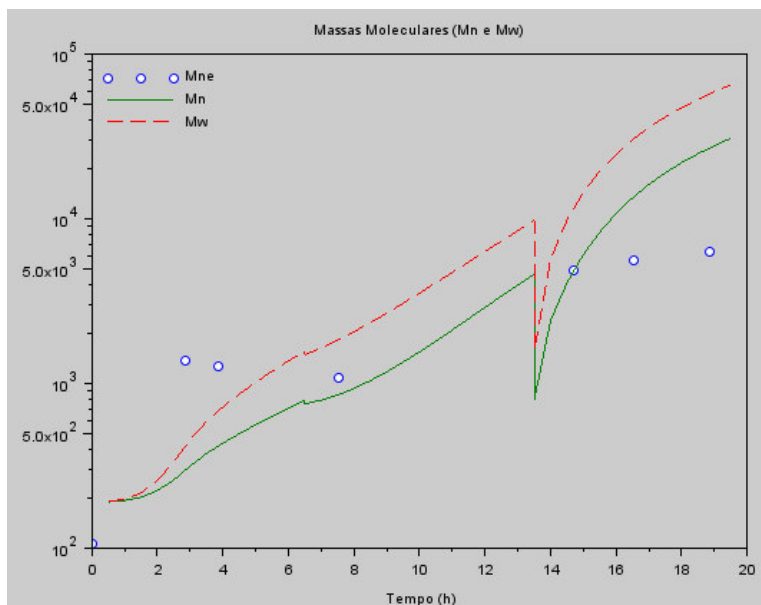
Fonte: Própria autora.

Incluindo ou não o procedimento de correção o resultado foi o mesmo. Houve apenas um ponto *outlier* representado na Figura 44 no instante de adição do glicol B, mas isso não afetou a tempo de conversão ou o seu valor final.

Já quanto a comparação com os resultados experimentais, as simulações se comportaram de forma parecida com a batelada I, adequando-se melhor aos resultados da cromatografia e não sendo afetadas pela adição do catalisador.

Quanto as massas moleculares o resultado para a simulação com correção foi o mesmo com ou sem variação na energia de ativação. Como pode ser visto na Figura 46.

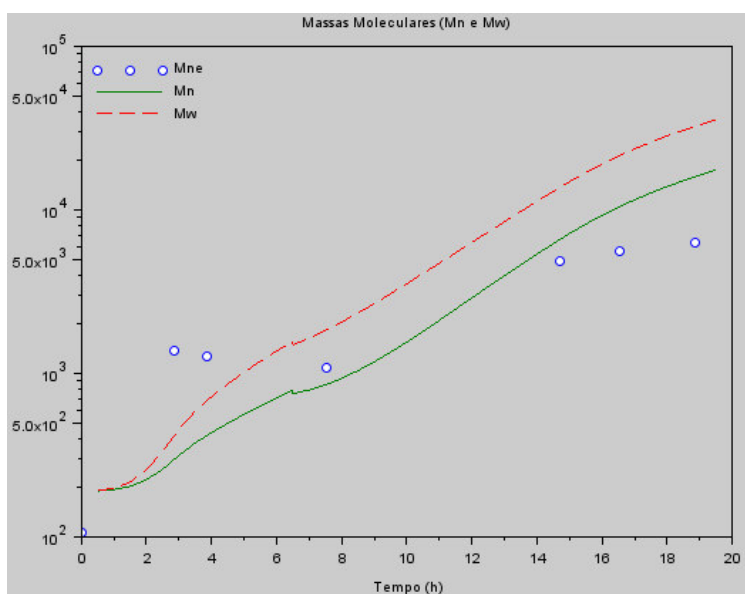
Figura 46 - Resultado da simulação para as massas moleculares na batelada II com e sem variação na energia de ativação em escala logarítmica.



Fonte: Própria autora.

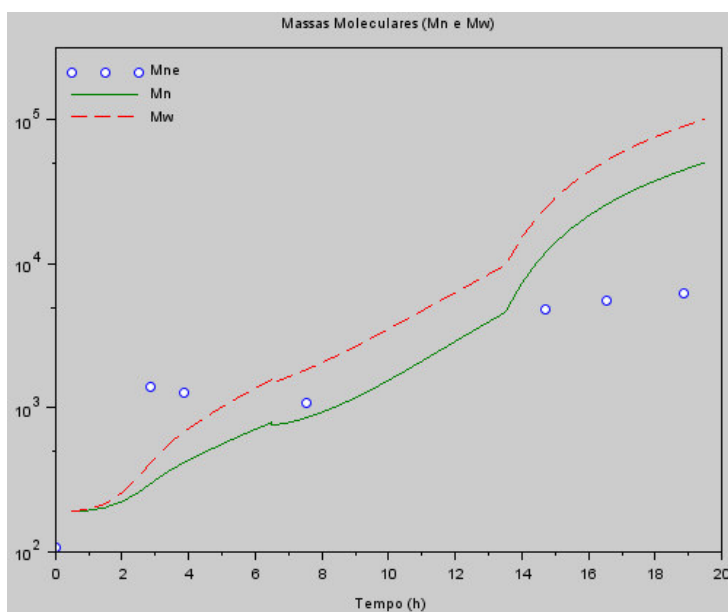
Já desconsiderando a correção é possível perceber novamente a contribuição do catalisador para o crescimento da cadeia, embora o resultado calculado ainda se aproxime mais do modelo sem variação na energia de ativação. Essa comparação pode ser feita através das Figuras 47 e 48.

Figura 47 - Resultado da simulação para as massas moleculares na batelada II sem variação na energia de ativação em escala logarítmica, desconsiderando a correção.



Fonte: própria autora.

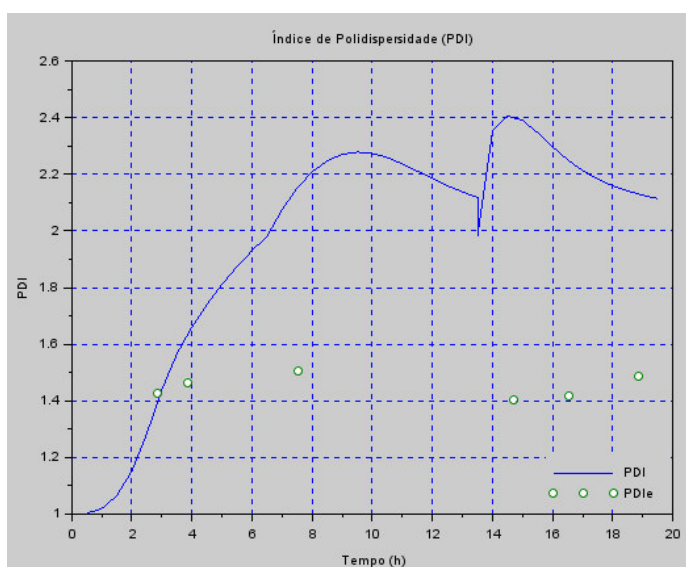
Figura 48 - Resultado da simulação para as massas moleculares na batelada II com variação na energia de ativação em escala logarítmica, desconsiderando a correção.



Fonte: Própria autora.

De acordo com a Figura 49, para o índice de polidispersidade novamente o resultado com e sem energia de ativação foi o mesmo (em torno de 2,15 no final).

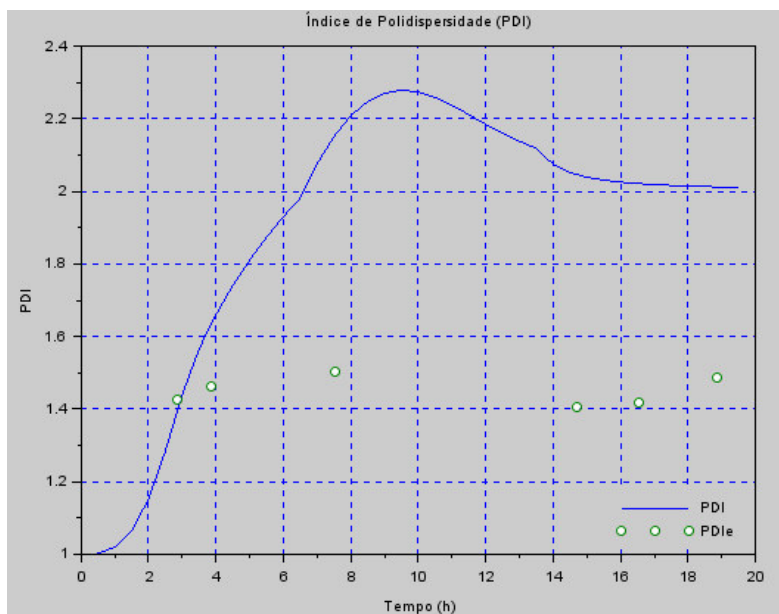
Figura 49 - Resultado da simulação para o índice de polidispersidade na batelada II com e sem variação na energia de ativação.



Fonte: Própria autora.

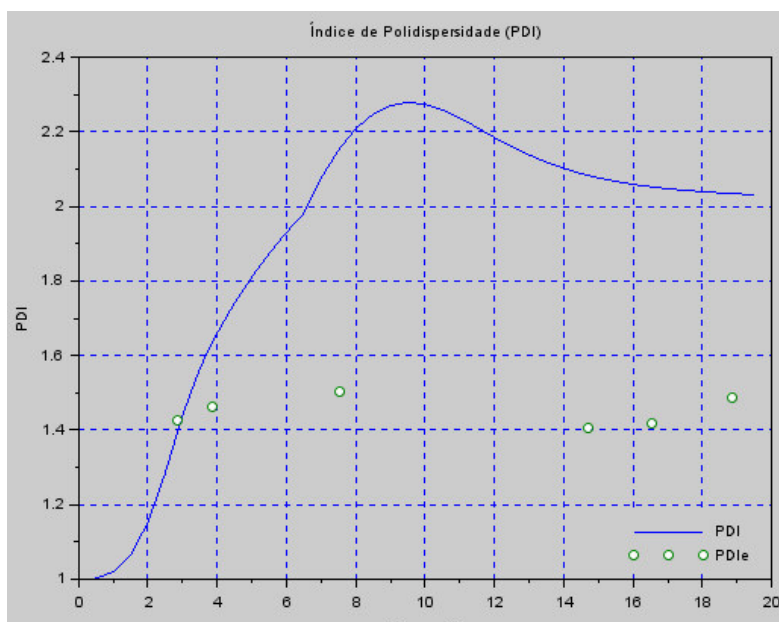
Já desconsiderando a correção, conforme Figuras 50 e 51, existe uma pequena diferença entre a simulação com e sem energia de ativação, sendo o PDI final da primeira um pouco menor que o da segunda.

Figura 50 - Resultado da simulação para o índice de polidispersidade na batelada II com variação na energia de ativação, desconsiderando a correção.



Fonte: Própria autora.

Figura 51 - Resultado da simulação para o índice de polidispersidade na batelada II sem variação na energia de ativação, desconsiderando a correção.

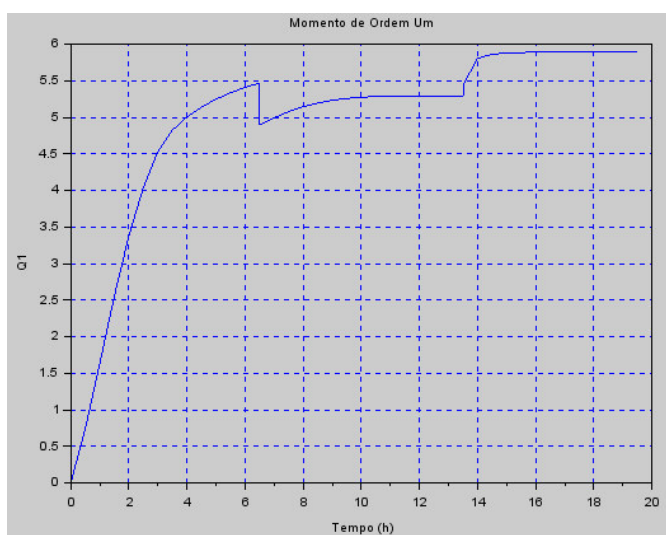


Fonte: Própria autora.

O PDI para o caso da correção apareceu levemente maior, o que é esperado, já que mais glicol foi adicionado ao processo, mesmo assim o resultado foi próximo a 1,98 (resultado esperado pela literatura).

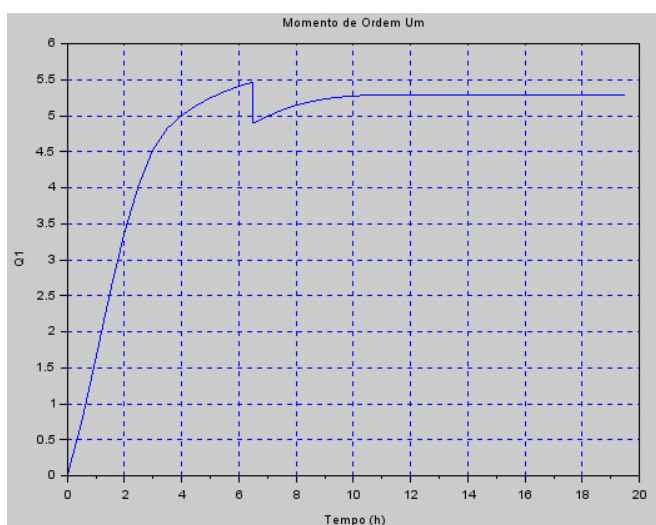
Já o momento de ordem um para a simulação com correção também se aproximou mais do valor 6 mol/L e da mesma forma que a simulação sem a correção, não apresentou variação nos resultados para a adição de catalisador. Os gráficos encontram-se nas Figuras 52 e 53.

Figura 52 - Resultado da simulação para o momento de ordem um na batelada II com e sem variação na energia de ativação.



Fonte: Própria autora

Figura 53 - Resultado da simulação para o momento de ordem um na batelada II com e sem variação na energia de ativação, desconsiderando a correção.

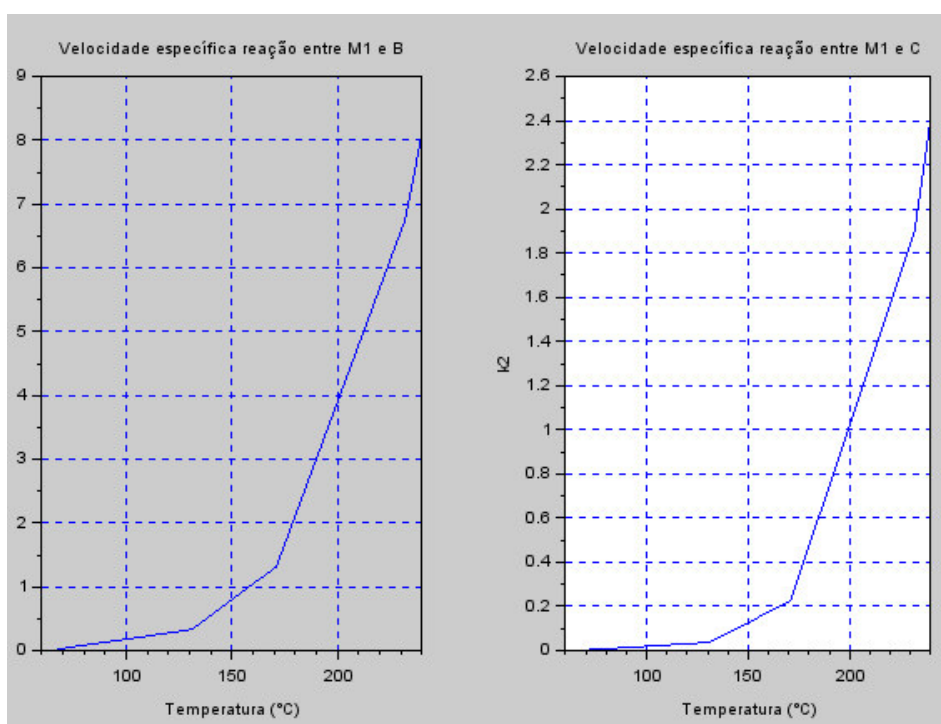


Fonte: Própria autora.

O aumento no valor do momento de ordem um para a simulação com correção faz sentido já que mais glicol foi adicionado, aumentando consequentemente a concentração de unidade monoméricas.

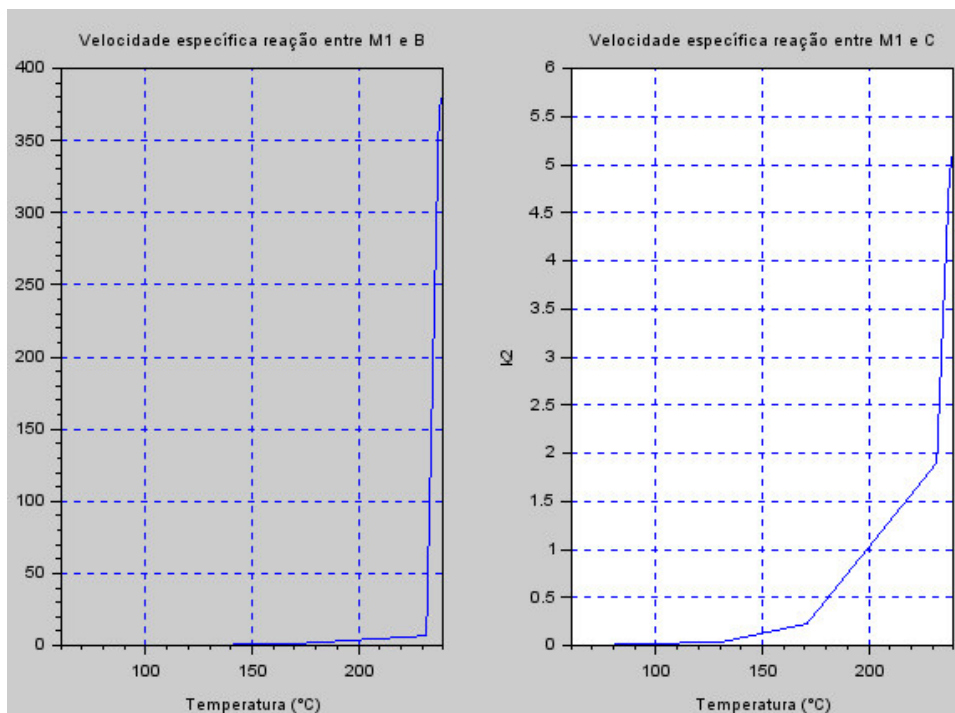
Os valores das constantes de velocidade foram exatamente os mesmos tanto para a simulação com correção quanto sem. Os resultados de todas as simulações podem ser vistos nos gráficos da Figuras 54 e 55.

Figura 54 - Resultado da simulação para as constantes de velocidade k_1 e k_2 na batelada II sem variação na energia de ativação.



Fonte: Própria autora.

Figura 55 - Resultado da simulação para as constantes de velocidade k_1 e k_2 na batelada II com variação na energia de ativação.



Fonte: Própria autora.

4.3.3 Simulações da batelada III

Para essa batelada as condições iniciais foram:

$$M_{1_0} = 5,87 \text{ mol/L}$$

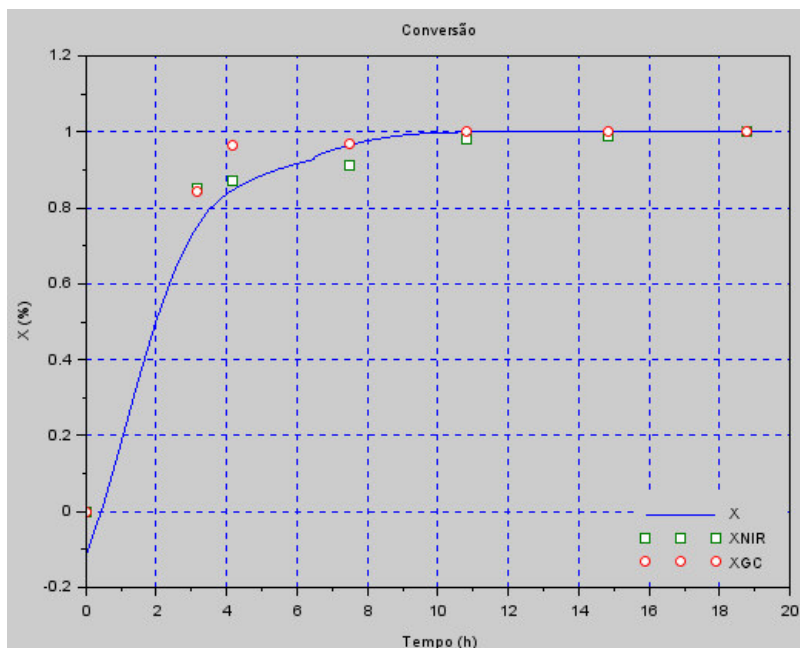
$$C_{B_0} = 5,25 \text{ mol/L}$$

$$C_{C_0} = 0,90 \text{ mol/L}$$

Já o ponto de adição de glicol C foi com 6,5 horas. Os volumes antes e depois da adição de glicol podem ser conferidos na Tabela 11. O catalisador foi adicionado no instante 11,83 horas.

Assim como nos demais lotes, o gráfico da conversão foi o mesmo para a simulação com e sem variação na energia de ativação com melhor acompanhamento dos resultados obtidos por cromatografia. A conversão para a batelada III é apresentada na Figura 56.

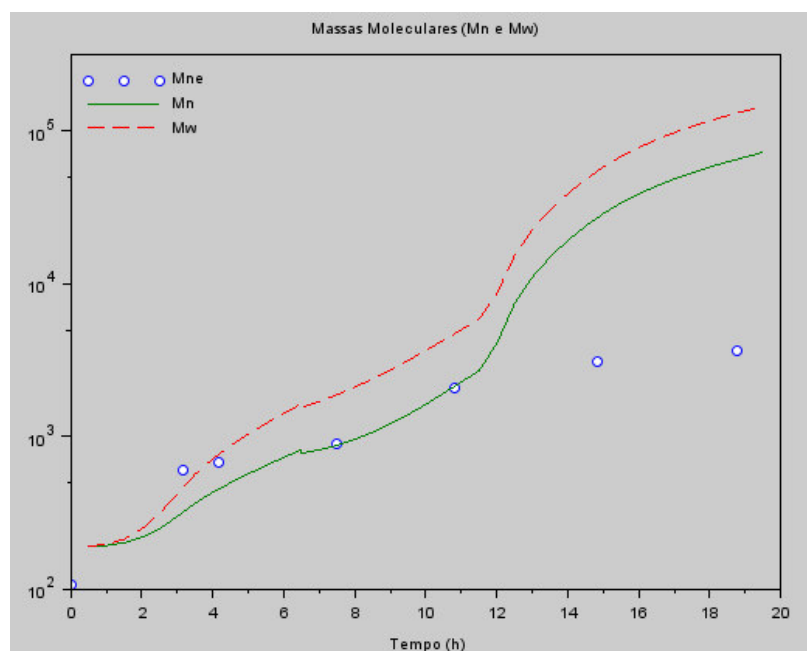
Figura 56 - Resultado da simulação para a conversão na batelada III com e sem variação na energia de ativação.



Fonte: Própria autora.

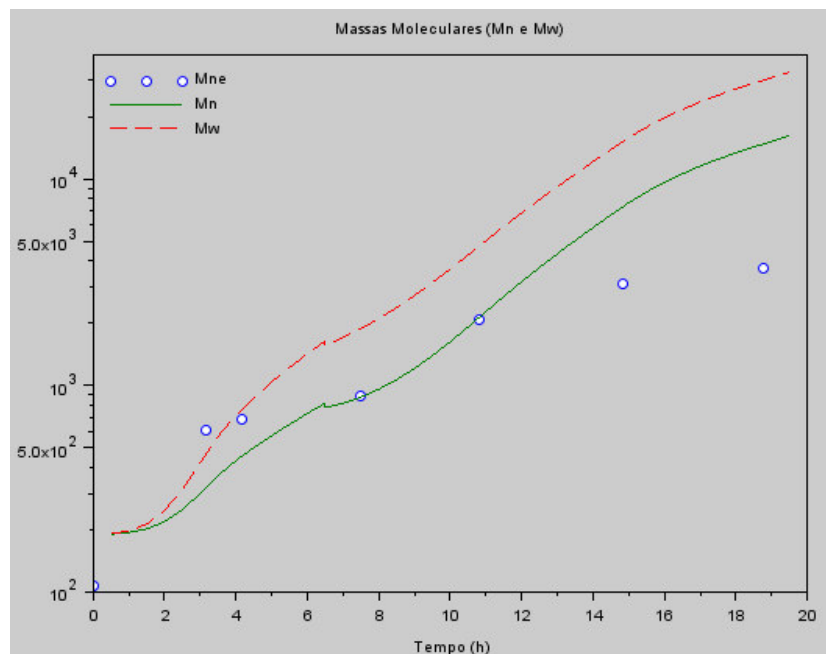
As massas moleculares para a simulação com e sem variação na energia de ativação estão nas Figuras 57 e 58.

Figura 57 - Resultado da simulação para as massas moleculares na batelada III com variação na energia de ativação em escala logarítmica.



Fonte: Própria autora.

Figura 58 - Resultado da simulação para as massas moleculares na batelada III sem variação na energia de ativação em escala logarítmica.

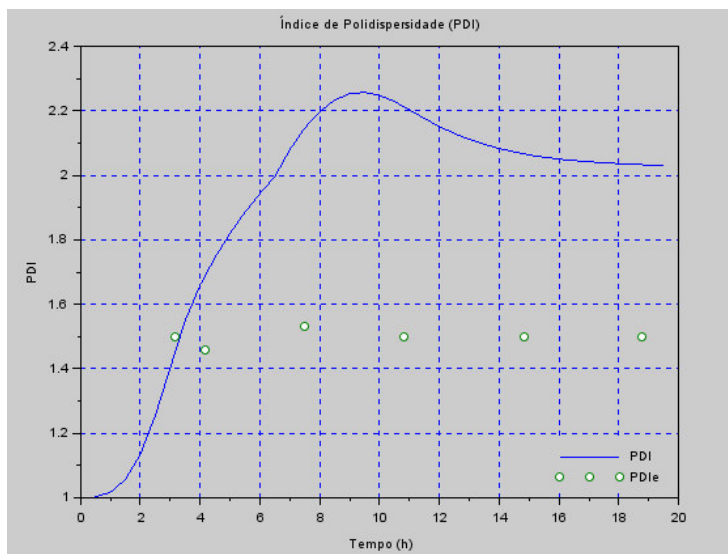


Fonte: Própria autora.

Da mesma forma que nos resultados anteriores a adição da catálise e, consequentemente, a diminuição na energia de ativação contribuiu para o aumento da massa molecular, porém a simulação desconsiderando a mudança na energia de ativação se aproxima mais dos resultados calculados.

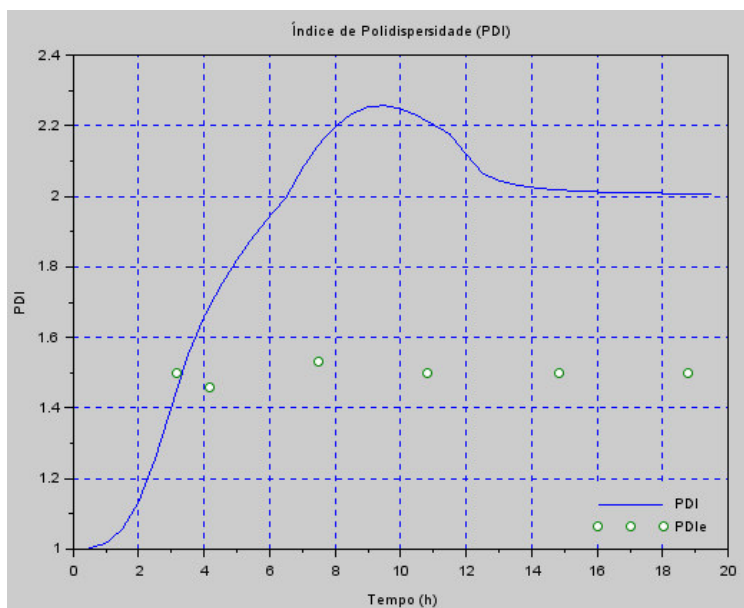
O resultado para a polidispersidade foi o mesmo que para as demais bateladas, ou seja, próximo a 2, sendo essa proximidade maior para a simulação com variação na energia de ativação, conforme Figuras 59 e 60.

Figura 59 - Resultado da simulação para o índice de polidispersidade na batelada III sem variação na energia de ativação.



Fonte: própria autora.

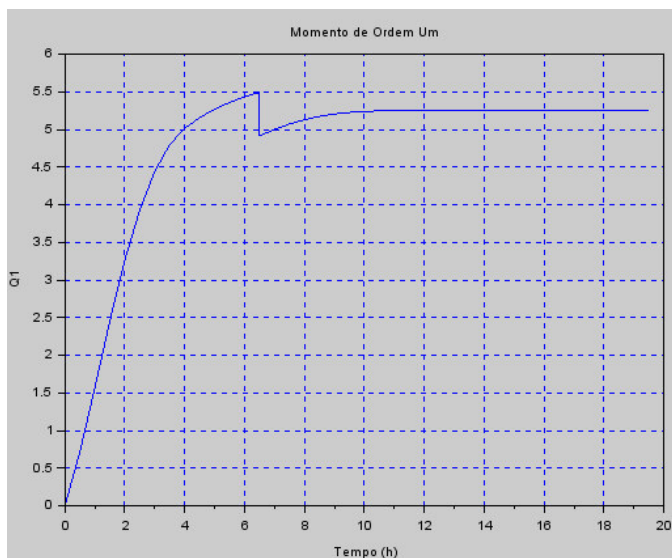
Figura 60 - Resultado da simulação para o índice de polidispersidade na batelada III com variação na energia de ativação



Fonte: Própria autora.

O gráfico para o momento de ordem um encontra-se na Figura 61. Assim como no resultado da batelada I o resultado foi próximo ao 6 esperado devido a concentração inicial de cada um dos monômeros.

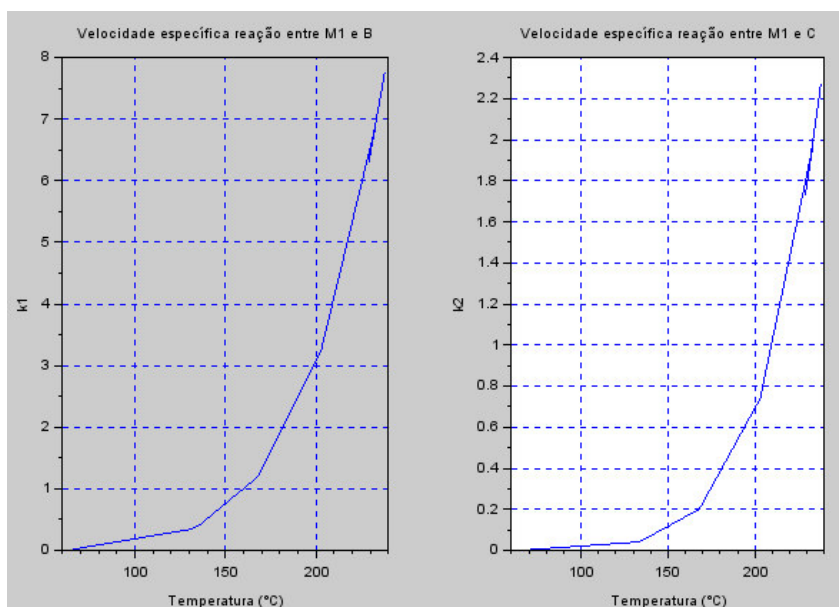
Figura 61 - Resultado da simulação para o momento de ordem um na batelada III com e sem variação na energia de ativação.



Fonte: Própria autora.

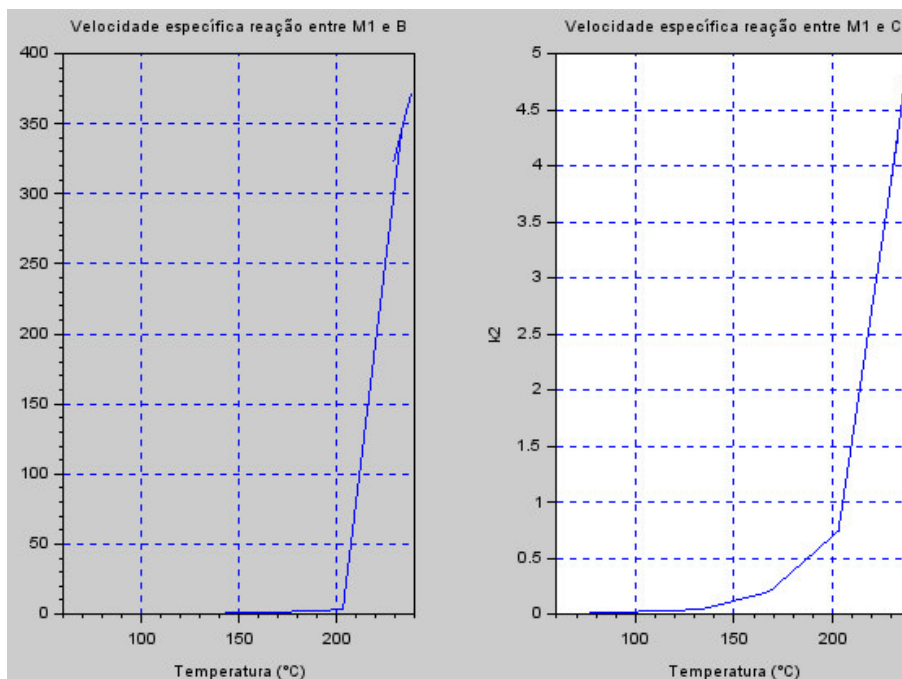
Por fim, os resultados para as constantes de velocidade são apresentados nas Figuras 62 e 63.

Figura 62 - Resultado da simulação para as constantes de velocidade k_1 e k_2 na batelada III sem variação na energia de ativação.



Fonte: Própria autora.

Figura 63 - Resultado da simulação para as constantes de velocidade k_1 e k_2 na batelada III com variação na energia de ativação.



Fonte: Própria autora.

Assim como nas demais bateladas no momento de adição do catalisador verifica-se um aumento no valor das constantes de velocidade.

Para comparação das velocidades de reação em diferentes temperaturas para cada um dos lotes foram feitas as Tabelas 22, 23, 24 e 25.

Tabela 22 - Variação de k_1 com a temperatura para cada batelada sem variação na energia de ativação por adição de catálise.

Temperatura (°C)	k_{1I} (L/mol.h)	k_{1II} (L/mol.h)	k_{1III} (L/mol.h)
80	0,09	0,09	0,09
100	0,19	0,19	0,19
130	0,34	0,34	0,34
140	0,58	0,56	0,52
150	0,85	0,80	0,76
160	1,13	1,05	1,01
170	1,40	1,29	1,32
190	2,65	3,01	2,50
200	3,51	3,90	3,09
220	5,23	5,67	5,33
238	7,77	7,77	7,77

Fonte: Própria autora.

Tabela 23 - Variação de k_1 com a temperatura para cada batelada e seus respectivos tempos de adição da catálise.

Temperatura (°C)	k_{1I} (L/mol.h) (Catal.: 12,33 horas)	k_{1II} (L/mol.h) (Catal.: 13,53 horas)	k_{1III} (L/mol.h) (Catal.: 11,83 horas)
80	0,09	0,09	0,09
100	0,19	0,19	0,19
130	0,34	0,34	0,34
140	0,58	0,56	0,52
150	0,85	0,80	0,76
160	1,13	1,05	1,01
170	1,40	1,29	1,32
190	2,65	3,01	2,50
200	3,51	3,90	3,09
220	5,23	5,68	196,32
238	371,80	371,80	371,80

Fonte: Própria autora.

Tabela 24 - Variação de k_2 com a temperatura para cada batelada sem variação na energia de ativação por adição de catálise.

Temperatura (°C)	k_{2I} (L/mol.h)	k_{2II} (L/mol.h)	k_{2III} (L/mol.h)
80	0,00	0,01	0,01
100	0,02	0,02	0,02
130	0,04	0,04	0,04
140	0,09	0,08	0,07
150	0,14	0,13	0,12
160	0,20	0,17	0,16
170	0,25	0,22	0,23
190	0,61	0,75	0,54
200	0,86	1,02	0,69
220	1,38	1,57	1,43
238	2,28	2,28	2,28

Fonte: Própria autora.

Tabela 25 - Variação de k_2 com a temperatura para cada batelada e seus respectivos tempos de adição da catálise.

Temperatura (°C)	k_{2I} (L/mol.h) (Catal.: 12,33 horas)	k_{2II} (L/mol.h) (Catal.: 13,53 horas)	k_{2III} (L/mol.h) (Catal.: 11,83 horas)
80	0,00	0,01	0,01
100	0,02	0,02	0,02
130	0,04	0,04	0,04
140	0,09	0,08	0,07
150	0,14	0,13	0,12
160	0,20	0,17	0,16
170	0,25	0,22	0,23
190	0,61	0,75	0,54
200	0,86	1,02	0,69
220	1,38	1,57	2,72
238	4,89	4,89	4,89

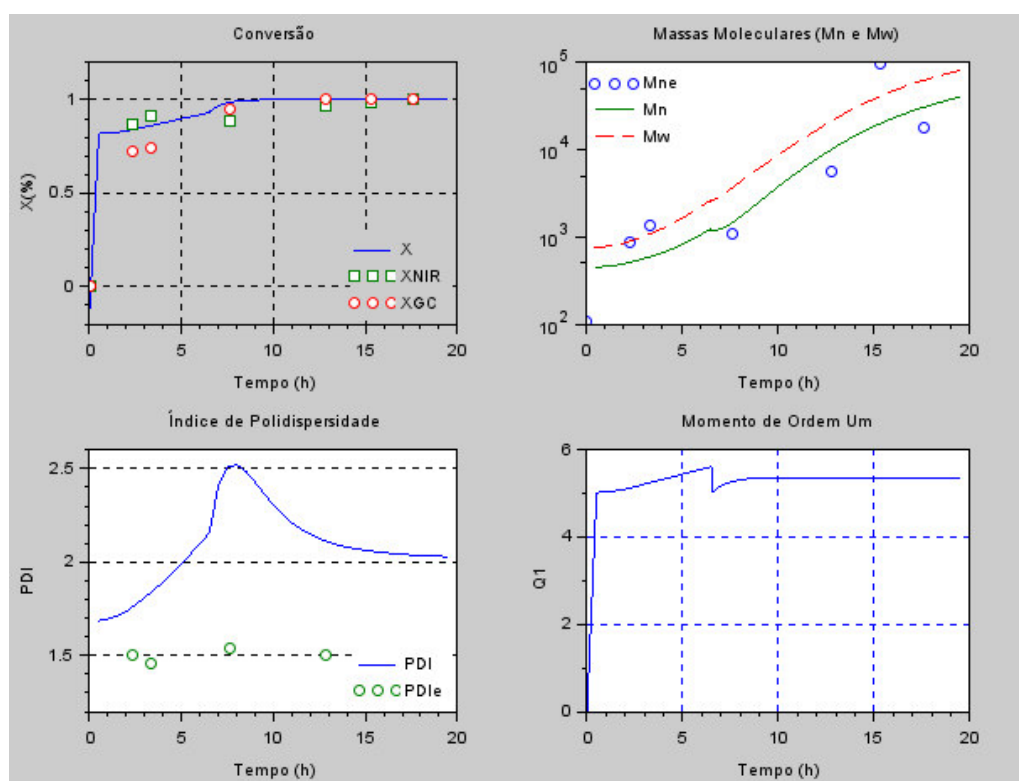
Fonte: Própria autora.

Analisando as tabelas, os primeiros 3 pontos são iguais e com valores pequenos. Esse resultado condiz com o trabalho de Matos (2010) que afirma que entre 120°C e 140°C as velocidades de reação são extremamente baixas, mas seguem aumentando devido à elevação de temperatura. Também é possível perceber que as velocidades são bastante próximas e que tendem para um valor comum ao final. Além disso, na batelada III, identifica-se um aumento mais rápido nas velocidades específicas em que há variação de energia de ativação, pois o catalisador é adicionado antes.

4.4 Análises adicionais feitas através das simulações

Em todas as bateladas o catalisador foi adicionado em um instante em que a conversão já estava bastante elevada e não foi possível verificar como a mudança em seu ponto de adição poderia afetar o processo. Assim, fez-se um teste para o caso de o catalisador ser adicionado desde o início da batelada I. Os resultados são apresentados na Figura 64.

Figura 64 – Resumo dos resultados obtidos para a batelada I quando o catalisador é carregado desde o início.



Fonte: Própria autora

Comparando a conversão com a da Figura 32, é possível perceber que a conversão cresce de maneira muito mais rápida e que, aproximadamente, um valor de 82% é alcançado em menos de 1 hora enquanto no processo atual esses 82% são alcançados em 4 horas. No entanto, para se ter aplicação prática o polímero precisa ter uma conversão entre 98% e 99% (ODIAN, 2004) o que no processo atual ocorre em torno de 8,5 horas de processo enquanto se o catalisador fosse adicionado desde o início, 98% seria alcançado já com 7,4 horas de processo. Já as massas moleculares (comparando com a Figura 37), o crescimento da cadeia seria mais rápido, porém o tamanho final seria o mesmo. O índice de polidispersidade pode ser comparado a Figura 39. Com a catálise desde o início, o índice alcança um máximo de 2,5 (na primeira simulação esse máximo foi em torno de 2,3) e decresce mais rapidamente até aproximadamente 2. Quanto ao momento de ordem um, o mesmo valor final (5,35) é alcançado, porém de forma mais rápida (9 horas com a catálise desde o início e 11 horas com a catálise no meio do processo).

Para comparar a mudança nas constantes de reação foi feita a Tabela 26.

Tabela 26 - Comparação entre as constantes de velocidade quando o catalisador é carregado no início do processo e quando é carregado no meio.

Temperatura (°C)	k_{11} (Catal.: 0,00 horas)	k_{11} (Catal.: 12,33 hora)	k_{21} (Catal.: 0,00 horas)	k_{21} (Catal.: 12,33 horas)
80	11,00	0,09	0,008	0,00
100	24,20	0,19	0,043	0,02
130	44,90	0,34	0,100	0,04
140	61,50	0,58	0,213	0,09
150	79,60	0,85	0,344	0,14
160	97,60	1,13	0,474	0,20
170	115,60	1,40	0,604	0,25
190	173,70	2,65	1,371	0,61
200	210,20	3,51	1,924	0,86
220	283,10	5,23	3,028	1,38
238	371,80	371,80	4,89	4,89

Fonte: Própria autora.

Pelos dados da Tabela 26, conclui-se que a presença do catalisador desde o início aumenta significativamente a velocidade específica, principalmente entre B e M₁, durante todo o processo e não apenas ao final como é o caso em que o catalisador é adicionado de forma intermediária.

Também foi testado o resultado da simulação caso fosse o glicol C fosse adicionado por completo desde o início da batelada I, havendo variação na energia de ativação por adição de catálise em 12,33 horas. Nesse caso as concentrações iniciais passariam a ser:

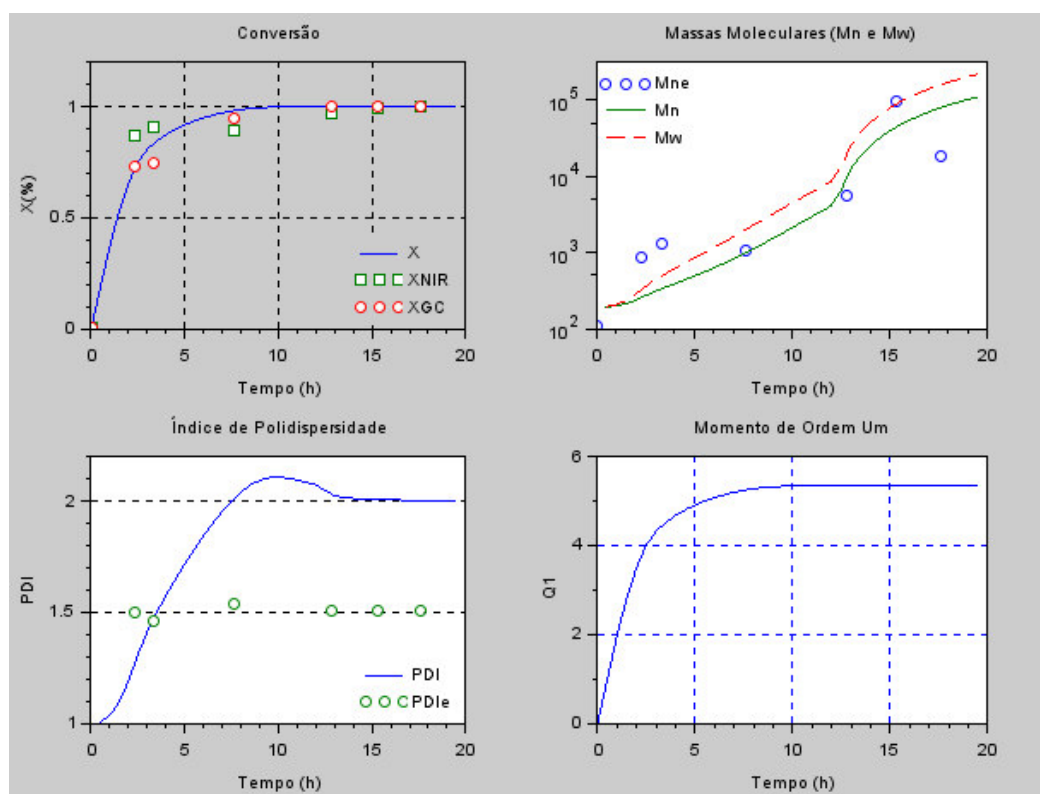
$$M_{1_0} = 5,35 \text{ mol/L}$$

$$C_{B_0} = 4,48 \text{ mol/L}$$

$$C_{C_0} = 1,93 \text{ mol/L}$$

Na Figura 65 é apresentada a simulação para caso o glicol fosse adicionado desde o início.

Figura 65 - Resumo dos resultados obtidos para a batelada I quando o glicol C é adicionado desde o início.



Fonte: Própria autora.

Com todo o glicol C presente desde o início da reação, a conversão também se torna mais rápida, alcançando 98% com 7,5 horas de processo. Já quanto as massas moleculares, o tamanho alcançado pelas cadeias é maior, porém a diferença entre M_n e M_w é mais estreita o que implica em um PDI com um pico

menor (2,1) e consequentemente o valor final também menor (mais próximo a 2). Logo, a cadeia de polímero é mais uniforme. Esse resultado se assemelha ao obtido por Tobita e Ohtani (1992) que demonstraram que a adição intermediária de monômero aumenta o PDI do polímero. Já o momento de ordem um resultou em exatamente 5,35 valor equivalente a concentração de ácido no início da reação e, que, portanto, foi incorporado a cadeia como unidade monomérica.

A variação das constantes de velocidade é apresentada na Tabela 27. Mesmo com a adição de glicol no início da reação os valores das constantes não foram alterados.

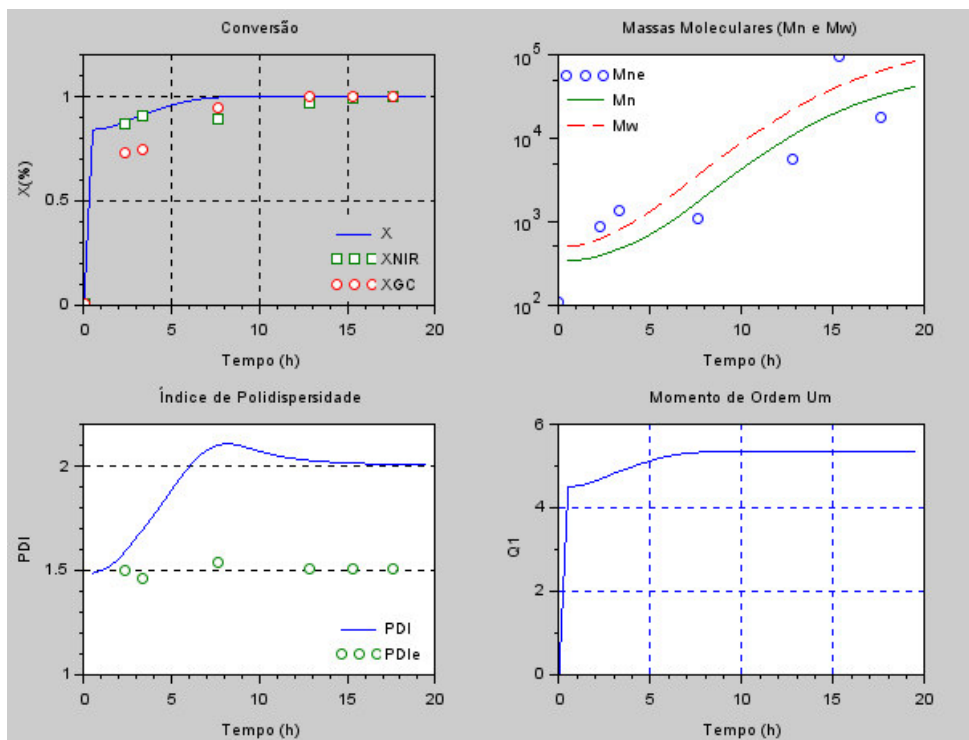
Tabela 27 - Comparação entre as constantes de velocidade quando o glicol C é carregado no início do processo e quando é carregado no meio.

Temperatura (°C)	k_{11} ($C_{C0} = 1,93$ mol/L)	k_{11} ($C_{C0} = 0,91$ mol/L)	k_{21} ($C_{C0} = 1,93$ mol/L)	k_{21} ($C_{C0} = 0,91$ mol/L)
80	0,04	0,04	0,00	0,00
100	0,15	0,15	0,02	0,02
130	0,33	0,33	0,04	0,04
140	0,58	0,58	0,09	0,09
150	0,85	0,85	0,14	0,14
160	1,13	1,13	0,20	0,20
170	1,40	1,40	0,25	0,25
190	2,65	2,65	0,61	0,61
200	3,51	3,51	0,86	0,86
220	5,23	5,23	1,38	1,38
238	371,80	371,80	4,89	4,89

Fonte: Própria autora.

Por fim, foi feita uma simulação que considerou tanto todo o glicol C carregado desde o início quanto a adição do catalisador. Portanto, com energias de ativação constantes e iguais a $E_1=33.560$ J/mol $E_2=61.750$ J/mol. O resultado encontra-se na Figura 66.

Figura 66 - Resumo dos resultados obtidos para a batelada I quando glicol C e catalisador são adicionados desde o início.



Fonte: Própria autora.

O que se pode observar foi o atingimento de 98% mais rápido que em todas as outras simulações com um tempo de 6 horas de reação. Já as massas moleculares foram maiores quando comparadas a Figura 37, porém ao final o índice de polidispersidade manteve-se 2,0. Provavelmente o valor de 1,5 para esse mesmo parâmetro no início se deve a reação mais rápida no início por causa da presença de catalisador, com um crescimento mais rápido e brusco do tamanho das cadeias.

Novamente, para comparação das constantes de reação nessa nova condição é apresentada a Tabela 28 comparado com resultado da simulação sob as condições atuais de processo.

Tabela 28 - Comparação entre as constantes de velocidade para a batelada I quando glicol C e catalisador são adicionados desde o início.

Temperatura (°C)	k_{11} ($C_{C0} = 1,93$ mol/L e Catal. em 0,00 horas)	k_{11} ($C_{C0} = 0,91$ mol/L e Catal. em 12,33 horas)	k_{21} ($C_{C0} = 1,93$ mol/L e Catal. em 0,00 horas)	k_{21} ($C_{C0} = 0,91$ mol/L e Catal. em 12,33 horas)
80	11,00	0,09	0,008	0,00
100	24,20	0,19	0,043	0,02

(continuação)

Temperatura (°C)	k_{11} ($C_{C0} = 1,93$ mol/L e Catal. em 0,00 horas)	k_{11} ($C_{C0} = 0,91$ mol/L e Catal. em 12,33 horas)	k_{21} ($C_{C0} = 1,93$ mol/L e Catal. em 0,00 horas)	k_{21} ($C_{C0} = 0,91$ mol/L e Catal. em 12,33 horas)
130	44,90	0,34	0,100	0,04
140	61,50	0,58	0,213	0,09
150	79,60	0,85	0,344	0,14
160	97,60	1,13	0,474	0,20
170	115,60	1,40	0,604	0,25
190	173,70	2,65	1,371	0,61
200	210,20	3,51	1,924	0,86
220	283,10	5,23	3,028	1,38
238	371,80	371,80	4,89	4,89

Fonte: Própria autora.

De fato, o processo é mais rápido com adição de catalisador desde o início. Porém as velocidades específicas permanecem as mesmas que quando comparada ao processo em que a segunda parte de glicol C é incorporada no meio do processo com catalisador desde o início. No entanto, a presença de glicol C desde o início garante uma conversão mais rápida (6 horas para atingir 98% de conversão).

5. Conclusão

Nesse trabalho foi possível simular a reação de policondensação que ocorre no processo produtivo de resina poliéster da BASF Guaratinguetá. Com ele, verificou-se como a reação entre B e M_1 influencia significativamente a velocidade da reação como um todo, enquanto a reação entre C e M_1 é importante para o crescimento da cadeia. Na conversão, o início da simulação se aproxima dos valores experimentais, porém só ao final que eles se encaixam perfeitamente. Quanto as massas moleculares, M_n e M_w são bastantes próximos no começo, mas seus valores se afastam com o tempo, acarretando um PDI próximo a 2. Os valores de M_n se aproximaram aos calculados, porém o PDI não, o que pode ter ocorrido pois seu cálculo envolve as massas de cada matéria-prima que foram incorporadas à cadeia e que foram previstas de forma teórica e não experimental.

Através do programa também se obteve o momento de ordem 1, cujo valor esperado era 6, já que esse parâmetro representa a concentração de unidades

monoméricas de todos os polímeros. O valor resultante em todas as simulações foi próximo ou igual a este, indicando mais uma vez a adequação do modelo.

Comparando-se as velocidades de reação das 3 bateladas, resultados próximos foram obtidos com velocidades baixas no início, mas que aumentaram com o avanço da reação devido ao aumento de temperatura, conforme previsto no trabalho de Matos (2010).

Já a adição do catalisador no meio do processo não parece alterar significativamente os resultados, o que faz sentido já que em seu ponto de dosagem o ácido já foi quase inteiramente consumido. Logo, pode ser que o catalisador entre como um auxílio para a conclusão das cadeias poliméricas, já que nas simulações em que ocorria sua inclusão os valores de M_n e M_w eram maiores. Assim, apesar de não haver grandes diferenças entre os resultados com e sem variação na energia de ativação, o modelo mostra-se capaz de absorver essa mudança no processo.

Quanto a batelada em que houve correção, o processo também não aparentou ser significativamente afetado por essa etapa adicional. Porém o lote analisado teve uma duração semelhante aos sem correção o que não ocorre com frequência na realidade. Seria necessário estudar os casos em que a duração é mais longa devido a uma terceira adição de glicol.

Por fim, testou-se o programa como se o catalisador e o glicol C fossem adicionados por completo desde o início. Essa condição resultaria em um processo mais rápido, alcançando 98% de conversão em 6 horas contra 8,5 horas no processo atual.

REFERÊNCIAS

- ATKINS, P. W.; JONES, L. *Princípios de Química: Questionando a Vida Moderna e o Meio Ambiente*. [s.l.] Bookman, 2001.
- BAMFORD, C. H.; TOMPA, H. On the calculation of molecular weight distributions from kinetic schemes. *Journal of Polymer Science*, v. 10, n. 3, p. 345–350, Mar. 1953. Disponível em: <<http://doi.wiley.com/10.1002/pol.1953.120100306>>.
- BAMFORD, C. H.; TOMPA, H. The calculation of molecular weight distributions from kinetic schemes. *Transactions of the Faraday Society*, v. 50, p. 1097, 1954. Disponível em: <<http://xlink.rsc.org/?DOI=tf9545001097>>.
- BASF. Polyurethanes for Everyday Life. Disponível em: <http://www.polyurethanes.basf.com/pu/solutions/en/content/group/Arbeitsgebiete_und_Produkte/index>. Acesso em: 12 mai. 2019.
- BATISTA, M. A. SÍNTESE DE POLIÉSTERES E CARACTERIZAÇÃO DE REVESTIMENTOS POLIÉSTER/MELAMINA APÓS DEGRADAÇÃO EM INTEMPERISMO ACELERADO. 2004. Universidade de São Paulo, 2004.
- CANEVAROLO JR, S, V. *Ciência dos polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiros*. 2. ed. São Carlos - SP: Artliber Editora Ltda., 2006. v. 1
- CHANG, W. L.; KARALIS, T. Polyesterification reactions of adipic acid-based polyesters. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, v. 31, n. 2, p. 493–504, Fev. 1993. Disponível em: <<http://doi.wiley.com/10.1002/pola.1993.080310221>>.
- CHEN, L. et al. Mechanism and kinetics of esterification of adipic acid and ethylene glycol by tetrabutyl titanate catalyst. *Korean Journal of Chemical Engineering*, v. 35, n. 1, p. 82–88, 2018.
- COLOMBI, B. L. Polimerização da Poliamida 6,6: Uma Breve Revisão. *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*, v. 11, 2016. Disponível em: <<http://www2.ufcg.edu.br/revista-remap/index.php/REMAP/article/view/580/402>>.
- FERNANDES, F. A. N.; LONA, L. M. F. *Introdução à modelagem de sistemas de polimerização*. 1. ed. São Carlos - SP: Booklink, 2004.
- FLORY, P. J. *Principles of Polymer Chemistry*. 1. ed. [s.l.] Cornell University Pres, 1953.
- IAL, C. *Polyurethane Chemicals and Products in South America - Raw Materials*. [s.l.: s.n.].
- JACOBSEN, L. L.; RAY, W. H. Unified Modeling for Polycondensation Kinetics. *Journal of Macromolecular Science, Part C: Polymer Reviews*, v. 32, n. 3–4, p. 407–519, Ago. 1992. Disponível em: <<http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/15321799208021430>>.
- JR., F. W. B. *Textbook of polymer science*. 3ª ed. [s.l.] John Wiley & Sons, Inc., 1984.

L.T. BRANDÃO, A. et al. Modeling and parameter estimation of step-growth polymerization of poly(ethylene-2,5-furandicarboxylate). *Polymer Engineering & Science*, v. 58, n. 5, p. 729–741, Mai. 2018. Disponível em: <<http://doi.wiley.com/10.1002/pen.24605>>.

MANO, E. B.; MENDES, L. C. *Introdução a Polímeros*. 2ª ed. São Paulo: Edgard Blucher LTDA, 1999.

MASTAN, E.; ZHU, S. Method of moments: A versatile tool for deterministic modeling of polymerization kinetics. *European Polymer Journal*, v. 68, p. 139–160, Jul. 2015. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0014305715002347>>.

MATOS, S. F. dos S. Study of the production of polyesters for polyurethanes at pilot plant scale. *Study of the production of polyesters for polyurethanes at pilot plant scale*, v. 1, p. 12–14, 2010.

ODIAN, G. *Principles of Polymerization*. 4. ed. [s.l.] John Wiley & Sons, Inc., 2004.

OZIZMIR, E.; ODIAN, G. Effect of unequal functional group reactivity and monomer masses on the polydispersity index in linear step polymerization. *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition*, v. 18, n. 7, p. 2281–2291, Jul. 1980. Disponível em: <<http://doi.wiley.com/10.1002/pol.1980.170180722>>.

PASSATORE, C. R. *Química dos Polímeros* São Paulo, 2013. . Disponível em: <[http://www.profjuarezdenadai.yolasite.com/resources/APOSTILA QUÍMICA DOS POLÍMEROS 2011.pdf](http://www.profjuarezdenadai.yolasite.com/resources/APOSTILA_QUÍMICA_DOS_POLÍMEROS_2011.pdf)>.

RAMKHELAWAN, P. *Modelling and Estimation of Polycondensation Processes*. 2000. Department of Chemical Engineering and Applied Chemistry, University of Toronto, 2000.

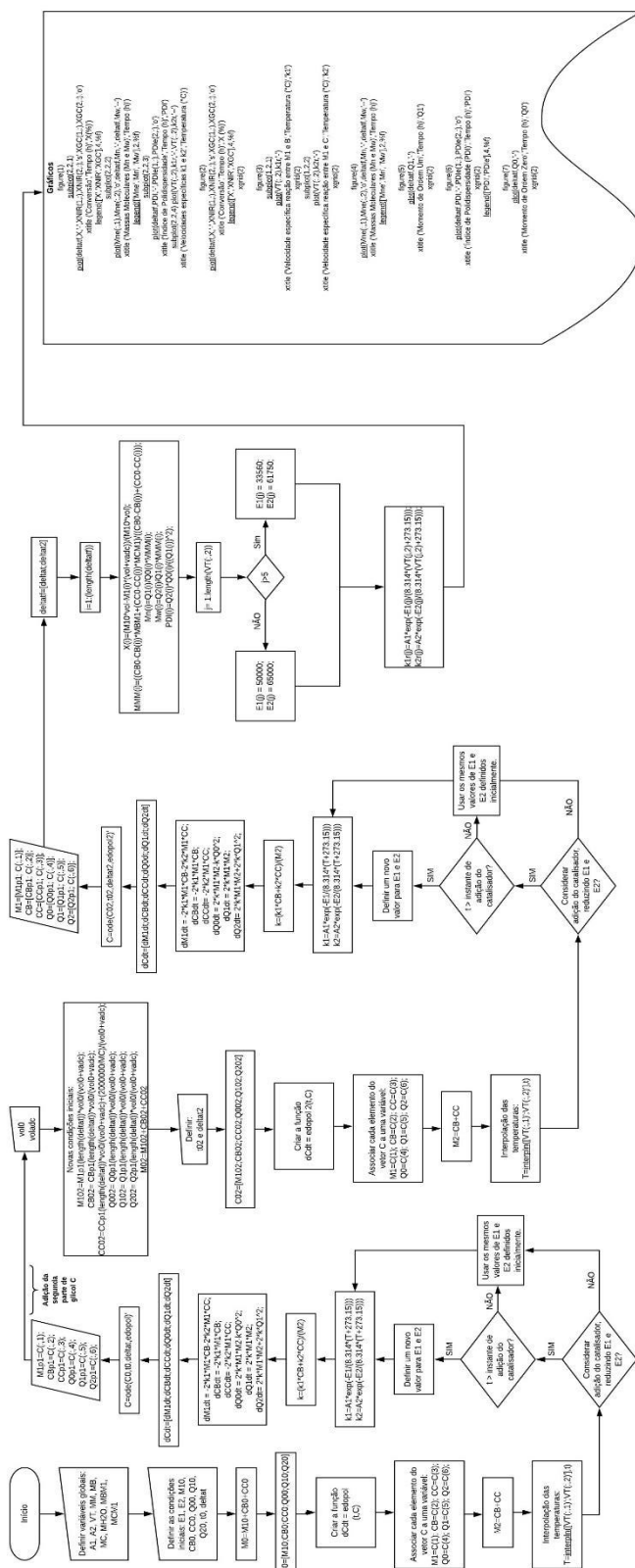
SAUNDERS, J. H.; DOBINSON, F. Chapter 7 The Kinetics of Polycondensation Reactions. Em: [s.l.: s.n.]p. 473–581.

SCHEIRS, J.; LONG, T. E. *Modern Polyesters: Chemistry and Technology of Polyesters and Copolyesters*. Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd, 2004.

TOBITA, H.; ITO, K. R&D Note: On the Calculation of Molecular Weight Distribution from the Moments Using Laguerre Polynomials. *Polymer Reaction Engineering*, v. 1, n. 3, p. 407–425, Mar. 1993. Disponível em: <<http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/10543414.1992.10744437>>.

TOBITA, H.; OHTANI, Y. Control of molecular weight distribution in step-growth polymerization by an intermediate monomer feed method: effect of interchange reactions. *Polymer*, v. 33, n. 10, p. 2194–2202, Jan. 1992. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0032386192908884>>.

APÊNDICE A – DIAGRAMA DE BLOCOS DA LÓGICA DE PROGRAMAÇÃO DO MODELO



ANEXO A – TERMO DE PERMISSÃO DE USO DE INFORMAÇÕES**TERMO DE PERMISSÃO DE USO DE INFORMAÇÕES**

Através deste termo, nós da BASF S.A, declaramos que estamos de acordo com a utilização das informações desta empresa no Trabalho de Conclusão de Curso intitulado “MODELAGEM DE REAÇÃO DE POLIESTERIFICAÇÃO EM PROCESSO INDUSTRIAL UTILIZANDO MÉTODO DOS MOMENTOS” desenvolvido pelo aluno Carolina da Silva Melo, a ser apresentado à Escola de Engenharia de Lorena no segundo semestre de 2019.

Guaratinguetá, 17 de maio de 2019

NOME: João Victor Brena de Souza

CARGO: Engenheiro de processos

