

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA POLITÉCNICA

LUIZ EDUARDO BIAZI
VICTOR SETTE GRIPP

**Estudo do grau de não-isotermicidade de ampolas
usadas para avaliar cinética de
reações de polimerização**

São Paulo
2010

LUIZ EDUARDO BIAZI
VICTOR SETTE GRIPP

**Estudo do grau não-isotermicidade de ampolas
usadas para avaliar cinética de
reações de polimerização**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à
Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.

Área de Concentração: Laboratório de Simulação
e Controle de Processos.

Orientador: Prof. Dr. Reinaldo Giudici

São Paulo
2010

FOLHA DE APROVAÇÃO

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à
Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.

Área de Concentração: Laboratório de Simulação
e Controle de Processos.

Orientador: Prof. Dr. Reinaldo Giudici

Aprovado em:

Banca Examinadora

Prof. Dr. _____

Instituição: _____ Assinatura: _____

Prof. Dr. _____

Instituição: _____ Assinatura: _____

Prof. Dr. _____

Instituição: _____ Assinatura: _____

Alunos

Luiz Eduardo Biazi

Victor Sette Gripp

Dedicatória

Dedicamos este trabalho às nossas famílias, que nos deram total apoio e condições para que pudéssemos trilhar essa longa caminhada;

Aos nossos professores e a todos aqueles que nos orientaram, indicando e aconselhando sobre os melhores caminhos;

E aos amigos que, desde antes ou de agora, têm nos acompanhado e dividido conosco as angústias e as alegrias dessa maravilhosa jornada.

Epígrafe

“Não é um notável talento o que se exige para assegurar o êxito em qualquer empreendimento, mas sim um firme propósito.”

Thomas Atkinson

RESUMO

O projeto teve como objetivo investigar, por meio da modelagem em software de CFD, a polimerização de MMA (Metacrilato de Metila) em ampolas, para verificar se a hipótese de isothermicidade normalmente assumida nesse tipo de processo pode ser confirmada. No processo de reação, as ampolas ficam imersas em um banho de água, o qual está a uma determinada temperatura. Para a simulação do processo, utilizou-se o *software* Comsol Multiphysics. Observou-se que três principais fatores exercem influência na evolução da temperatura ao longo da reação: diâmetro da ampola, temperatura do banho e quantidade de iniciador utilizada. Quanto maiores os valores desses três fatores, mais longe da isothermicidade está o processo. Concluiu-se, portanto, que estes três fatores devem ser analisados em conjunto para que a isothermicidade (ou não) possa ser verificada.

ABSTRACT

The objective of the project was to analyze, by using a CFD modeling program, the polymerization of MMA (methyl methacrylate) in ampoules, to verify if the hypothesis of an isothermal process, which is normally assumed, could be confirmed. In this process, the ampoules stay in a bath with a certain temperature. The CFD program used was Comsol Multiphysics. Three main factors are determinant on the evolution of the temperature: the ampoule diameter, the bath temperature and the amount of initiator used. The bigger are the values of these three factors, the further from isothermality is the process. Thus, in order to verify whether the process can be considered isothermal or not, these three factors must be analyzed together.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Esquema da região da ampola que foi simulada.....	17
Figura 2 – Visualização da interface do software com a malha utilizada.	22
Figura 3 - Temperatura e conversão em função do tempo.	25
Figura 4 - Temperatura e conversão em função do tempo - início do processo.	26
Figura 5 - Temperatura e conversão em função do tempo - resultado experimental.	27
Figura 6 - Temperatura em função do tempo para ampolas de 3mm de diâmetro.	29
Figura 7 - Temperatura em função do tempo para ampolas de 4mm de diâmetro.	29
Figura 8 - Temperatura em função do tempo para ampolas de 5mm de diâmetro.	30
Figura 9 - Temperatura em função do tempo para ampolas de 7mm de diâmetro.	30
Figura 10 - Análise da influência do diâmetro na evolução da temperatura. .	32
Figura 11 - Análise influência do diâmetro na evolução da temperatura – processo experimental. Linhas cheias: banho de água. Linhas tracejadas: banho de óleo de silicone.	33
Figura 12 - Análise da influência da quantidade de iniciador na evolução da temperatura.....	34
Figura 13 - Análise da influência da quantidade de iniciador na evolução da temperatura - processo experimental.	35
Figura 14 - Evolução da temperatura em função do raio.	36
Figura 15 - Interface do software com o resultado da simulação. A evolução das cores corresponde à evolução da curva mostrada na Figura 14.....	37

LISTA DE SÍMBOLOS

I	Iniciador
M	Monômero
R_{in}	Radical de iniciador
R_n	Radical do polímero com n meros
R_m	Probabilidade de mutação
D_n	Molécula de polímero morto com n meros
P	Subscrito: Polímero
f	Eficiência do iniciador no caso de resistência difusional nula
MR	Mistura reacional
ρ	Densidade
c_p	Calor específico
Λ	Condutividade térmica
W	Subscrito: Parede
ΔH	Calor de reação de polimerização
T_a	Temperatura do banho
T	Temperatura
$k_d, k_p, k_{td}, k_i, k_{tc}, k_{fm}$	Constantes cinéticas das reações considerando efeitos difusionais
k_{to}, k_{po}, k_{tdo}	Constantes cinéticas das reações na ausência de efeitos difusionais
A_1, A_2, A_3, A_4	Coeficientes para consideração dos efeitos difusionais
B_1, B_2, B_3, B_4	
x	Conversão de monômero
t	Tempo
V	Volume
$\lambda_i, i = 0,1,2$	Momento de polímero vivo de ordem i
$\mu_i, i = 0,1,2$	Momento de polímero morto de ordem i
M_0	Número de mols inicial de monômero
I_0	Número de mols inicial de iniciador
ϕ	Fração volumétrica
h	Coeficiente de convecção natural
Nu, Gr, Pr	Adimensionais para o cálculo do coeficiente de convecção natural: Nusselt, Grashof, Prandtl
g	Aceleração da gravidade
β	Coeficiente de expansão volumétrica da água
L	Comprimento da Ampola
μ	Viscosidade dinâmica
a, m	Parâmetros geométricos da equação de convecção natural

SUMÁRIO

1) Introdução.....	11
1.1) Justificativa	11
1.2) Revisão Bibliográfica	11
2) Modelagem.....	14
2.1) Mecanismo de Polimerização.....	14
2.2) Balanços de Massa, Momento de Polímero e Energia.....	15
2.2.1) Interior da Ampola	15
2.2.2) Parede da Ampola.....	18
2.2.3) Composição Inicial	18
2.2.4) Propriedades	18
2.2.5) Troca de calor com o banho.....	19
3) Simulação.....	21
3.1) Módulos.....	21
3.2) Geometria.....	21
3.3) Malha e Solver.....	22
4) Resultados e Discussões.....	24
4.1) Temperatura x Conversão	24
4.2) Influência da Temperatura do Banho	28
4.3) Influência do Diâmetro da Ampola.....	31
4.4) Influência da Quantidade Inicial de Iniciador	33
4.5) Temperatura em função do raio	35
4.6) Comparação do resultado obtido pela simulação no software com o resultado obtido experimentalmente.	37
5) Conclusão.....	39
6) Bibliografia.....	41

1) Introdução

1.1) Justificativa

A utilização de ampolas é um método alternativo no estudo de cinética de reações. Em vez de se retirar alíquotas em diferentes instantes de um reator batelada ou semi-batelada, preparam-se diversas ampolas contendo o meio reacional, as quais são imersas em um banho para mantê-las na temperatura em que se quer estudar a reação. Cada ampola é retirada do banho em momentos diferentes e imersa em gelo. Dessa forma, a cinética pode ser investigada. Uma dúvida que existe, entretanto, é se as dimensões da ampola (basicamente um tubo de vidro ou de aço) são suficientemente pequenas para que o processo de polimerização possa ser considerado isotérmico. Dessa forma, o objetivo do projeto proposto é investigar, por meio da modelagem em software de CFD, a polimerização de MMA (Metacrilato de Metila) em ampolas para, verificar se a hipótese de isothermicidade normalmente assumida nesse tipo de processo pode ser confirmada.

1.2) Revisão Bibliográfica

Conforme *Kirk-Othmer. (2007).*, o termo CFD refere-se a *Computacional Fluid Dynamics*, ou seja, Fluido Dinâmica Computacional, sendo uma ferramenta que contempla soluções numéricas de equações diferenciais envolvendo transporte de massa, de momento e de energia em fluidos que se movem. Atualmente, o CFD é amplamente utilizado em pesquisas básicas e

aplicadas, *design* de equipamentos de engenharia (como trocadores de calor, torres de resfriamento, turbinas e bombas hidráulicas, etc), otimização de processos e no cálculo de fenômenos ambientais e geológicos.

O principal objetivo da ferramenta CFD é resolver as equações mencionadas anteriormente com condições de contorno apropriadas sobre um domínio específico de interesse. As soluções geram distribuições de vetores de velocidade e um grande número de escalares dependentes da aplicação sobre o domínio.

Ainda conforme *Kirk-Othmer (2007)*, os principais passos envolvidos na determinação de soluções numéricas para as equações fundamentais de movimento e transferência de energia são:

- 1) Definir o espaço físico, isto é, o domínio de cálculo, para identificação da posição e do tipo das fronteiras do domínio.
- 2) Selecionar as equações de transporte com leis de fonte e difusão apropriadas. Definir as condições de contorno para cada tipo de fronteira do domínio.
- 3) Selecionar pontos (nós) no interior do domínio para mapeá-lo com uma grade (malha) e construir volumes de controle em torno de cada nó.
- 4) Discretizar as equações de transporte integrando-as sobre os volumes de controle.
- 5) Escolher um método numérico para a resolução das equações algébricas resultantes para cada nó.
- 6) Escolher um *solver* para o grande conjunto de equações algébricas simultâneas.

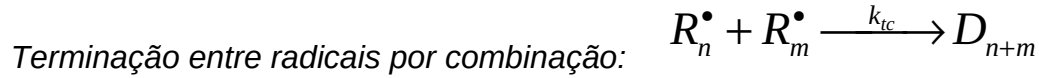
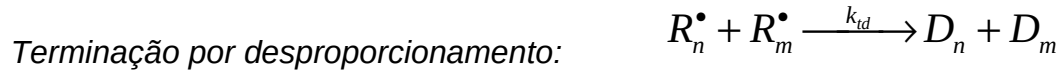
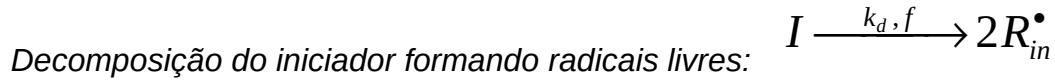
- 7) Escolher um *software* para implementar o método numérico e gerar as soluções.
- 8) Exibir e interpretar as soluções numéricas.

Para o equacionamento das reações, utilizou-se o artigo de *Sangwai et al. (2005)*, o qual faz um estudo teórico das variáveis envolvidas nesse processo de polimerização. Da mesma forma que o projeto propõe a avaliação através da ferramenta CFD, o artigo de *Zhu e Hamielec (1991)* faz um estudo experimental do processo de polimerização em ampola como comentado anteriormente. Nesse artigo, avalia-se principalmente a relação temperatura vs. conversão de MMA em função do tempo, para diferentes temperaturas de banho e diâmetros de ampola. Sendo assim, é possível fazer uma comparação entre os resultados da simulação e os resultados experimentais.

2) Modelagem

2.1) Mecanismo de Polimerização

O mecanismo de polimerização do MMA pode ser descrito pelas seguintes reações, conforme descrito por Sangwai et al. (2005):



Como uma simplificação, foi considerada no modelo apenas a terminação por desproporcionamento, sendo desprezadas as reações de transferência de cadeia para o monômero e de terminação entre radicais por combinação. Para o cálculo dos parâmetros cinéticos, as seguintes equações foram utilizadas:

$$k_d (s^{-1}) = 1.053 \times 10^{15} \exp[-128.45 \times 10^3 / (8.314.T(K))] \quad (\text{Eq.1a})$$

$$k_{po} (m^3 mol^{-1} s^{-1}) = 4.917 \times 10^2 \exp[-18.22 \times 10^3 / (8.314.T(K))] \quad (\text{Eq.1b})$$

$$k_{tdo} (m^3 mol^{-1} s^{-1}) = 9.800 \times 10^4 \exp[-2.937 \times 10^3 / (8.314.T(K))] \quad (\text{Eq.1c})$$

E também as seguintes considerações:

$$k_{tc} = 0 \quad k_{to} = k_{tdo} \quad k_i = k_p \quad k_{fm} = 0$$

Para que os efeitos difusionais (efeito “gel” e efeito vítreo) fossem levados em conta na cinética da reação, foram utilizadas as equações descritas no trabalho de *Sangwai et al* (2005), para as etapas de propagação e de terminação:

$$k_t = k_{to} \exp[A_1 + A_2x + A_3x^2 + A_4x^3] \quad (\text{Eq.2a})$$

$$A_1 = 0.8151 - 0.0224(T - 273.15) \quad (\text{Eq.2b})$$

$$A_2 = 9.4254 - 0.2530(T - 273.15) \quad (\text{Eq.2c})$$

$$A_3 = -36.5561 + 0.1213(T - 273.15) \quad (\text{Eq.2d})$$

$$A_4 = 3.4043 - 0.0012(T - 273.15) \quad (\text{Eq.2e})$$

$$k_p = k_{po} \exp[B_1 + B_2x + B_3x^2 + B_4x^3] \quad (\text{Eq.3a})$$

$$B_1 = 0.1211 - 0.0049(T - 273.15) \quad (\text{Eq.3b})$$

$$B_2 = 9.4639 - 0.2782(T - 273.15) \quad (\text{Eq.3c})$$

$$B_3 = 8.6194 + 0.1641(T - 273.15) \quad (\text{Eq.3d})$$

$$B_4 = -40.9781 + 0.2767(T - 273.15) \quad (\text{Eq.3e})$$

x = conversão do monômero T = Temperatura em K

2.2) Balanços de Massa, Momento de Polímero e Energia

2.2.1) Interior da Ampola

O volume de controle considerado para a aplicação dos balanços seria um volume infinitesimal no interior da ampola, mas como a simetria do problema permite que ele seja resolvido apenas em um semi-plano partindo do centro da ampola e cortando-a radialmente, o volume de controle corresponde na verdade a uma área infinitesimal nesse plano de corte.

Nesta abordagem, foi desprezada a difusão de qualquer espécie química devido a gradientes de concentração, dessa forma, os balanços de massa de monômero, iniciador, e radical de iniciador, bem como os balanços de momento (de ordem $k = 0,1,2$) de polímero vivo (λ) e morto (μ) foram descritos pelas equações a seguir:

$$\frac{dM}{dt} = -k_p \cdot \frac{\lambda_0 \cdot M}{V} - k_i \cdot \frac{R_{in} \cdot M}{V} \quad (\text{Eq.4})$$

$$\frac{dI}{dt} = -k_d \cdot I \quad (\text{Eq.5})$$

$$\frac{dR_{in}}{dt} = -2 \cdot f \cdot k_d \cdot I - k_i \cdot \frac{R_{in} \cdot M}{V} \quad (f = 0,58) \quad (\text{Eq.6})$$

$$\frac{d\lambda_0}{dt} = k_i \cdot \frac{R_{in} \cdot M}{V} - k_t \cdot \frac{\lambda_0^2}{V} \quad (\text{Eq.7})$$

$$\frac{d\lambda_1}{dt} = k_i \cdot \frac{R_{in} \cdot M}{V} + k_p \cdot \frac{M \cdot \lambda_0}{V} - k_t \cdot \frac{\lambda_0 \cdot \lambda_1}{V} \quad (\text{Eq.8})$$

$$\frac{d\lambda_2}{dt} = k_i \cdot \frac{R_{in} \cdot M}{V} + k_p \cdot M \cdot \frac{(\lambda_0 + 2\lambda_1)}{V} - k_t \cdot \frac{\lambda_0 \cdot \lambda_2}{V} \quad (\text{Eq.10})$$

$$\frac{d\mu_0}{dt} = k_t \cdot \frac{\lambda_0^2}{V} \quad (\text{Eq.11})$$

$$\frac{d\mu_1}{dt} = k_t \cdot \frac{\lambda_0 \cdot \lambda_1}{V} \quad (\text{Eq.12})$$

$$\frac{d\mu_2}{dt} = k_t \cdot \frac{\lambda_0 \cdot \lambda_2}{V} \quad (\text{Eq.13})$$

Onde:

$$\lambda_k = \sum_{n=1}^{\infty} n^k [R_n^\bullet] \quad (\text{Eq.14})$$

$$\mu_k = \sum_{n=1}^{\infty} n^k [D_n] \quad (\text{Eq.15})$$

Com condições iniciais:

$$t = 0 \Rightarrow \begin{cases} M = M_0; \\ I = I_0; \\ R_{in} = \lambda_0 = \lambda_1 = \lambda_2 = \mu_0 = \mu_1 = \mu_2 = 0; \end{cases}$$

O balanço de energia para uma área infinitesimal no interior da ampola é dado por:

$$\rho_{MR} \cdot c_{pMR} \cdot \frac{dT}{dt} - \nabla(\Lambda_{MR} \nabla T) = (-\Delta H) \cdot k_p \cdot [M] \cdot \lambda_0 \quad (\text{Eq.16})$$

$$\Delta H = -55500 \text{ J/mol (Zhu e Hamielec, 1991).}$$

Para simular que a ampola está inicialmente à temperatura ambiente e que simultaneamente à adição de iniciador ela é imersa no banho, a condição inicial usada foi de:

$$t = 0 \Rightarrow T = T_0 = 298K$$

A Figura 1 mostra um esquema da ampola simulada. As condições de contorno consideradas foram:

Em 1 e 2 (Figura 1) $\rightarrow$ isolamento térmico $\rightarrow \nabla T = 0$

Em 3 e 4 (Figura 1) $\rightarrow$ igualdade de fluxos $\rightarrow \Lambda_{MR} \cdot \nabla T|_A = \Lambda_w \cdot \nabla T|_P$

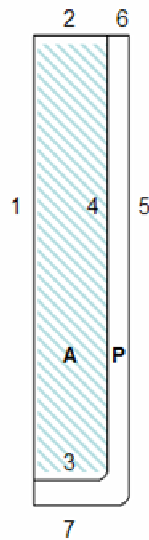


Figura 1 - Esquema da região da ampola que foi simulada

2.2.2) Parede da Ampola

Para a parede da ampola só é relevante o balanço de energia, que é dado pela seguinte equação:

$$\rho_w \cdot c_{p_w} \cdot \frac{dT}{dt} - \nabla(\Lambda_w \nabla T) = 0 \quad (\text{Eq.17})$$

Com as seguintes condições de contorno:

Em 3 e 4 (Figura 1) $\rightarrow$ igualdade de temperatura $\rightarrow T|_A = T|_P$

Em 5 e 7 (Figura 1) $\rightarrow$ igualdade de fluxo $\rightarrow \Lambda_w \cdot \nabla T|_P = \Lambda_{banho} \cdot \nabla T|_{banho}$

Em 1 e 6 (Figura 1) $\rightarrow$ isolamento térmico $\rightarrow \nabla T = 0$

E com a condição inicial: $t = 0 \Rightarrow T = T_0 = 298K$

2.2.3) Composição Inicial

Para a composição inicial da mistura reacional foi calculada a concentração de monômero a partir do volume da ampola e da densidade do monômero. E de acordo com a simulação, a quantidade de iniciador era calculada para se obter a porcentagem mássica desejada.

2.2.4) Propriedades

As propriedades do monômero foram retiradas de *Lide (2005-2006)*, as do polímero, de *Brandrup e Immergut (1989)* e as da parede, de pyrex, foram obtidas de *Incropera e DeWitt (2002)*. Seus valores são mostrados na Tabela 1:

Tabela 1 - Propriedades do monômero, do polímero e da parede (pyrex).

ρ_M	966,5-1,1 (T-273,15) kg.m ⁻¹
ρ_P	1200 kg.m ⁻¹
ρ_W	2225 kg/m ³
$c_{p,m}$	1910 J.kg ⁻¹ .K ⁻¹
$c_{p,p}$	1620 J.kg ⁻¹ .K ⁻¹
$c_{p,w}$	835 J.kg ⁻¹ .K ⁻¹
Λ_w	1,4 W.m ⁻¹ .K ⁻¹
Λ_M	0,127 W.m ⁻¹ .K ⁻¹ (a 75°C)
Λ_P	0,2215 W.m ⁻¹ .K ⁻¹ (a 75°C)

As propriedades da mistura reacional foram calculadas por meio de uma ponderação volumétrica das propriedades de monômero e de polímero.

$$\rho_{MR} = \phi_m \cdot \rho_m + \phi_p \cdot \rho_p; \quad (\text{Eq.18a})$$

$$\rho_M (\text{kg} / \text{m}^3) = 966,5 - 1,1 \cdot (T - 273,15) \quad (\text{Eq.18b})$$

$$c_{p,MR} = \phi_m \cdot c_{p,m} + \phi_p \cdot c_{p,p} \quad (\text{Eq.19})$$

$$\Lambda_{MR} = \phi_m \cdot \Lambda_m + \phi_p \cdot \Lambda_p \quad (\text{Eq.20})$$

$$\phi_m = \frac{(MW_m \cdot M / \rho_m)}{(MW_m \cdot M / \rho_m) + (M_0 - M) \cdot (MW_m / \rho_p)} \quad (\text{Eq.21a})$$

$$\phi_p = 1 - \phi_m \quad (\text{Eq.21b})$$

A ponderação mássica não é muito diferente da ponderação volumétrica, pois polímero e monômero possuem densidades próximas uma da outra.

2.2.5) Troca de calor com o banho

A troca de calor com o banho foi modelada como convecção de natural, de acordo com Perry (1997):

$$\frac{h \cdot L}{\Lambda} = Nu = a \cdot (Gr \cdot Pr)^m = a \cdot \left(\frac{L^3 \cdot \rho^2 \cdot g \cdot \beta \cdot \Delta T}{\mu^2} \cdot \frac{c_p \cdot \mu}{\Lambda} \right)^m \quad (\text{Eq.22})$$

Onde, para $L < 3 \text{ ft}$; e $\text{Gr.Pr} > 10^9 \rightarrow a = 0,13$ e $m = \frac{1}{3}$.

O banho considerado nas simulações foi sempre em água. O cálculo do parâmetro β foi feito a partir da construção de uma curva de densidade em função da temperatura, a qual foi aproximada por um polinômio. A partir da derivada desse polinômio pôde ser calculado o valor de β numa dada temperatura a partir da seguinte equação:

$$\beta = -\frac{1}{\rho} \frac{d\rho}{dT} \quad (\text{Eq.23})$$

As outras propriedades necessárias para o cálculo também foram retiradas de Perry (1997). Foi adotado um valor constante para cada propriedade, igual ao seu valor na temperatura do banho, sendo que durante a simulação o único parâmetro que fazia com que o coeficiente de troca térmica variasse ao longo do tempo era a diferença de temperatura entre a parede externa da ampola e a temperatura do banho. As propriedades da água, em cada uma das temperaturas de banho são mostradas na Tabela 2:

Tabela 2 - Propriedade da água nas diferentes temperaturas de banho.

Propriedades da água			
Temperatura (°C)	50	70	90
ρ (kg/m ³)	988	977,8	965,3
β (K ⁻¹)	0,0024	0,0030	0,0037
c_p (J/mol.K)	75,2	75,4	75,8
Λ (W/m.K)	0,63	0,65	0,67
μ (Pa.s)	0,00055	0,00040	0,00032
Pr	3,65	2,6	1,99
a	0,13		
m	0,33		

3) Simulação

3.1) Módulos

Para a simulação em Comsol foram utilizados os modelos já fornecidos no pacote “Chemical Engineering Module”. Para cada um os balanços de massa e momento de polímero, foi utilizada uma equação referente ao modelo de Difusão, em regime transiente. Enquanto que para o balanço de energia, tanto no interior da ampola como na parede, foi utilizada a mesma equação do modelo de Transporte de Calor em regime transiente.

Cada um desses modelos possui uma equação pronta, com alguns parâmetros a serem substituídos, de acordo com o equacionamento descrito no item 2, para que software simule de maneira satisfatória o problema proposto.

3.2) Geometria

Para a simulação no Comsol foi considerado apenas um semi-plano partindo do centro da ampola e cortando-a radialmente. A geometria em duas dimensões foi escolhida pois apenas esse corte já representa completamente a ampola, devido à sua simetria.

A ampola foi representada em duas regiões, uma representando o seu interior e outra representando a sua parede. Um esquema representativo é mostrado na Figura 1. Cada uma dessas regiões é um subdomínio, onde os balanços pertinentes são resolvidos para se tentar prever o comportamento do sistema.

A ampola é um cilindro bastante delgado e poderia ser bem representada também por um cilindro infinito. No entanto, optou-se por simulá-la com uma continuação da parede no fundo, pois essa pequena complicação não prejudica o bom desempenho do software e, dessa forma, pôde-se observar também o quanto isso influencia os perfis de temperatura no interior da ampola, e que essa influência de fato não é significativa na região próxima do meio da ampola.

3.3) Malha e Solver

Como a ampola é muito maior axialmente do que radialmente (comprimento pelo menos 25 vezes maior do que o diâmetro externo da parede), a malha que melhor se ajusta à sua geometria, visualmente, aparenta estar um pouco deformada, esticada na direção axial, conforme mostra a Figura 2.

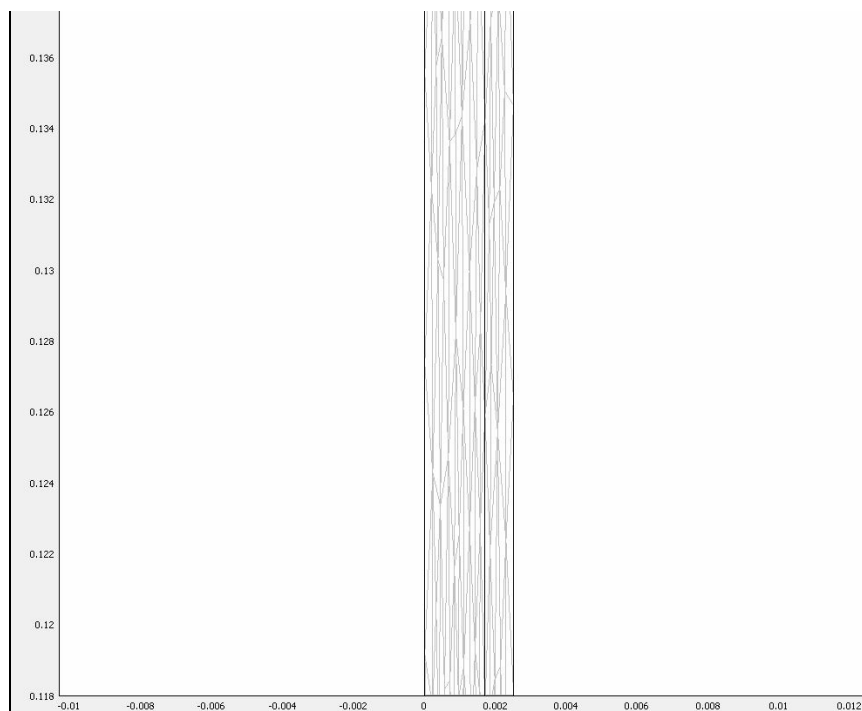


Figura 2 – Visualização da interface do software com a malha utilizada.

Foi utilizada para as simulações, uma malha com cerca de 1700 elementos e qualidade mínima de elemento da ordem de 0,03, o que correspondia a um tempo simulação de aproximadamente cinco minutos.

O solver utilizado foi a opção dada como default para os modelos utilizados.

Um solver direto para problemas em regime transiente chamado UMFPACK.

4) Resultados e Discussões

Esta seção do relatório tem por objetivo mostrar os principais resultados obtidos através da simulação e compará-los com os resultados experimentais descritos no artigo de *Zhu e Hamielec (1991)*. Sendo assim, os seguintes aspectos foram avaliados nas simulações:

- Relação entre temperatura e conversão em função do tempo
- Influência da temperatura do banho na evolução da temperatura e da conversão ao longo do tempo;
- Influência do diâmetro da ampola na evolução da temperatura e da conversão ao longo do tempo;
- Influência da quantidade inicial de iniciador na evolução da temperatura e da conversão ao longo do tempo;
- Temperatura em função do raio da ampola;

4.1) Temperatura x Conversão

Antes de qualquer análise dos fatores que podem influenciar no processo de polimerização, estudou-se o comportamento da conversão e da temperatura ao longo do tempo, sendo possível fazer uma relação entre as duas curvas. Para esta análise, simulou-se o processo com as mesmas características de uma das curvas fornecidas pelo artigo de *Zhu e Hamielec (1991)*, ou seja:

- Diâmetro externo da ampola: 5mm;

- Temperatura do banho: 70°C;
- Quantidade de iniciador: 0,3% em massa.

Sendo assim, a seguinte curva pôde ser obtida:

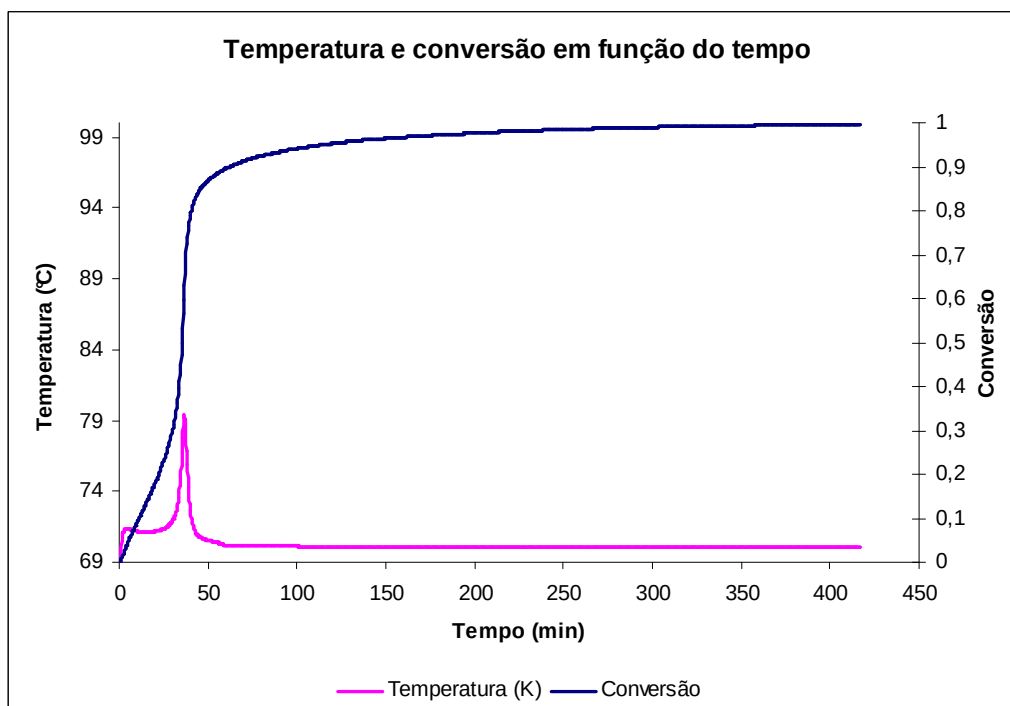


Figura 3 - Temperatura e conversão em função do tempo.

Pode-se observar que, logo no início do processo, a temperatura sobe rapidamente de 25°C para em torno de 71,3°C. Isto ocorre pelo rápido aquecimento decorrente da temperatura do banho de 70°C e pelo fato de a reação ser exotérmica, o que explica a diferença de 1,3°C entre o centro da ampola e o banho. A Figura 4 mostra uma ampliação desta parte inicial do processo, facilitando a visualização.

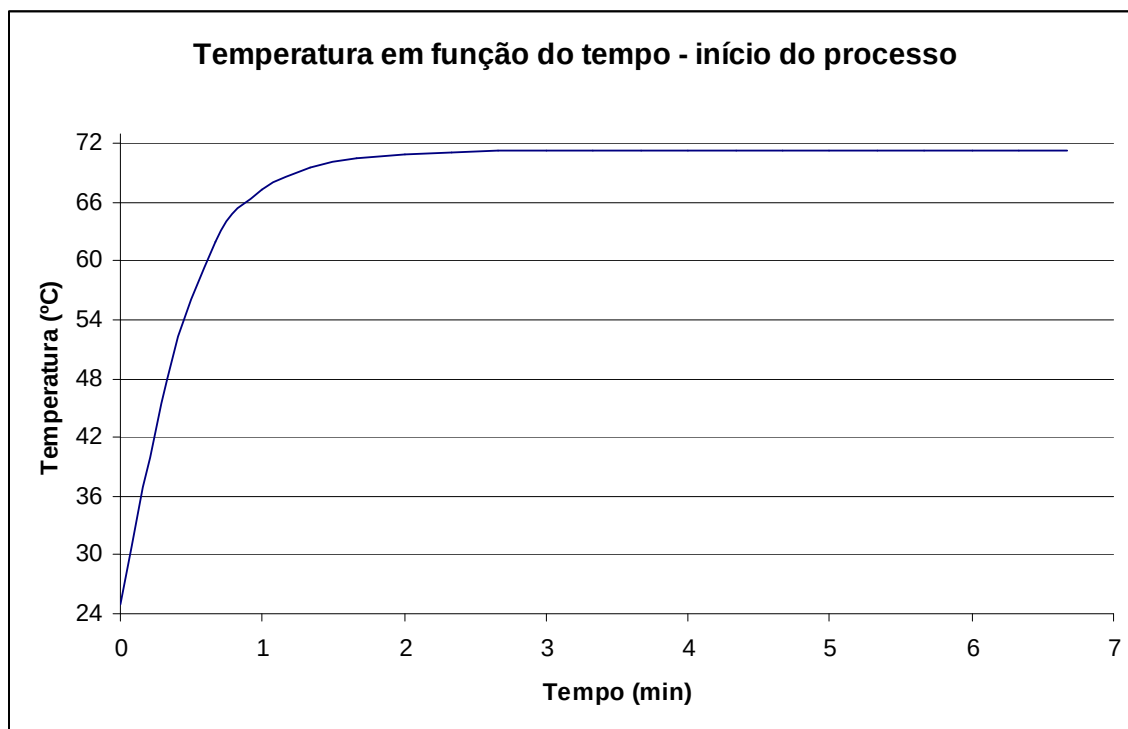


Figura 4 - Temperatura e conversão em função do tempo - início do processo.

Após essa fase inicial, a temperatura é controlada pela temperatura do banho e a conversão aumenta suavemente. A partir de 24 minutos, a conversão começa a aumentar de forma brusca, apresentando-se um grande salto até o tempo de 37 minutos. Ao mesmo tempo em que há esse aumento brusco de conversão, verifica-se o mesmo comportamento para a temperatura. Entre os tempos mencionados anteriormente, há um aumento de 8°C na temperatura. Após o tempo de 37 minutos, a conversão praticamente se estabiliza, variando pouco até o final do processo. Sendo assim, o aumento brusco da temperatura também é interrompido, a qual começa a diminuir controlada pelo banho a 70°C. Esse comportamento pode ser verificado pelo “pico” que se forma no gráfico da temperatura. Após essa fase, a temperatura está bem controlada e fica em torno de 70°C.

Este comportamento ocorre devido à grande exotermicidade da reação (calor de polimerização de 55500 J/mol). Quando a conversão sobe rapidamente, a

concentração dos radicais livres também aumenta de forma brusca. Analisando-se o balanço de energia (Eq.16), observa-se que, com o grande aumento da concentração de radicais livres, o termo de geração de calor segue o mesmo comportamento, apesar da diminuição da concentração de monômero. Com uma grande geração de calor, a temperatura mostra o comportamento descrito anteriormente. Quando a conversão está estabilizada, o termo de geração de calor não mostra uma grande variação, o que torna mais fácil controle da temperatura do meio reacional pelo banho. Foi possível comparar o resultado simulado em CFD com o resultado experimental, uma vez que os processos foram feitos com as mesmas condições de operação. A Figura 5 mostra o resultado obtido experimentalmente.

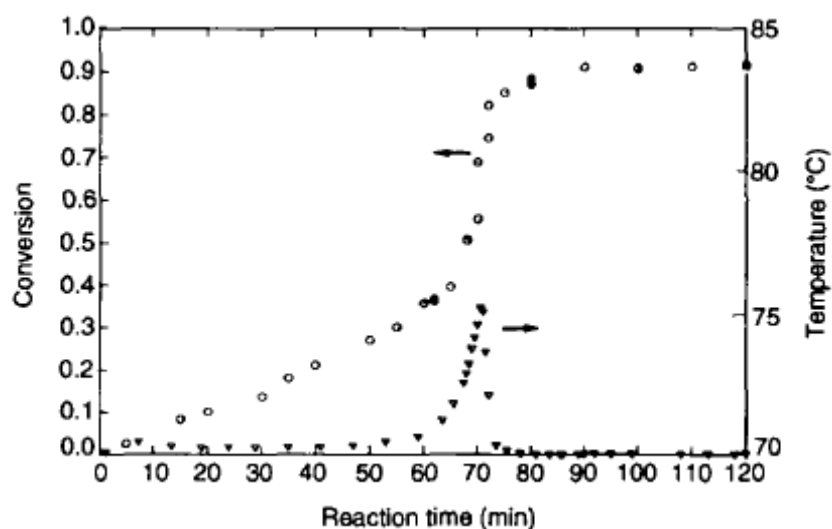


Figura 5 - Temperatura e conversão em função do tempo - resultado experimental.

Pode-se observar que, qualitativamente, os dois processos apresentam o mesmo resultado. Entretanto, analisando mais a fundo, observa-se que o pico da temperatura tem seu início em um tempo inferior para o processo

simulado em CFD (24 minutos contra 58 minutos). Além disso, observa-se que, para o resultado simulado em CFD, há um aumento de temperatura de 8°C, enquanto que, experimentalmente, há um aumento de 5°C.

4.2) Influência da Temperatura do Banho

Para esta análise, simulou-se o processo para as seguintes condições:

- Temperaturas de banho: 50, 70 e 90°C;
- Diâmetros externos da ampola: 3, 4, 5 e 7mm;
- Quantidade de iniciador: 0,1% em massa.

Dessa forma, foi possível obter os gráficos de temperatura do centro da ampola em função do tempo, para as diferentes combinações de temperatura e diâmetro. Os gráficos a seguir mostram os resultados.

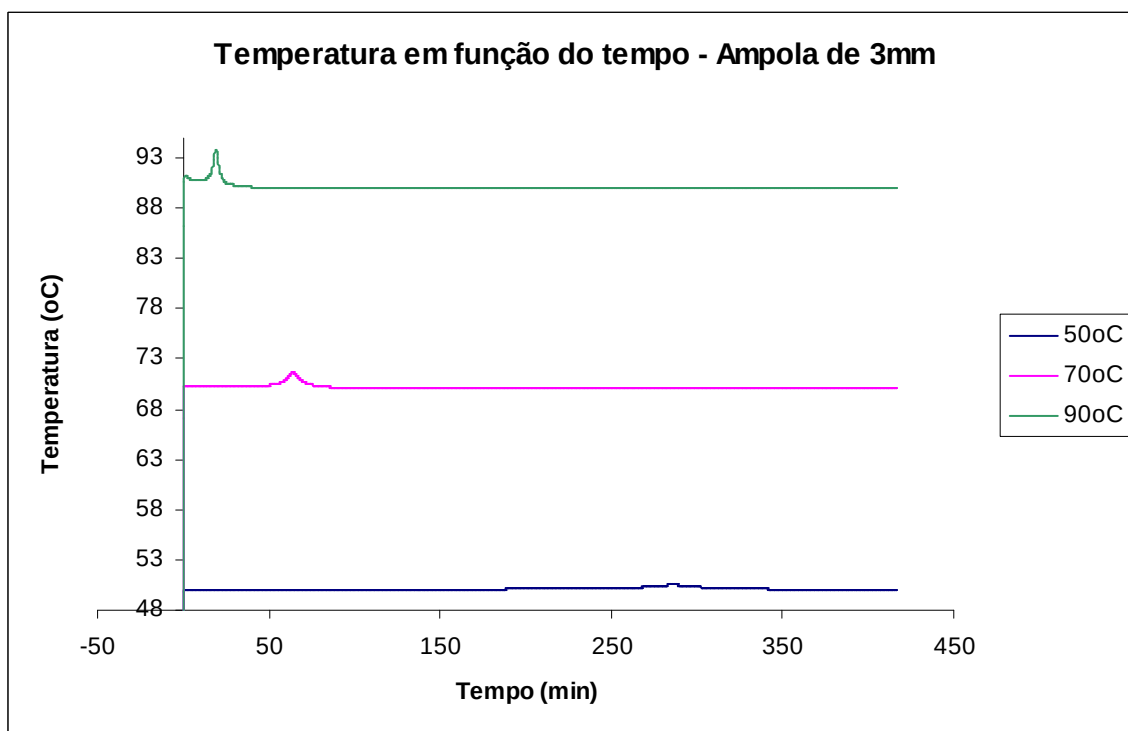


Figura 6 - Temperatura em função do tempo para ampolas de 3mm de diâmetro.

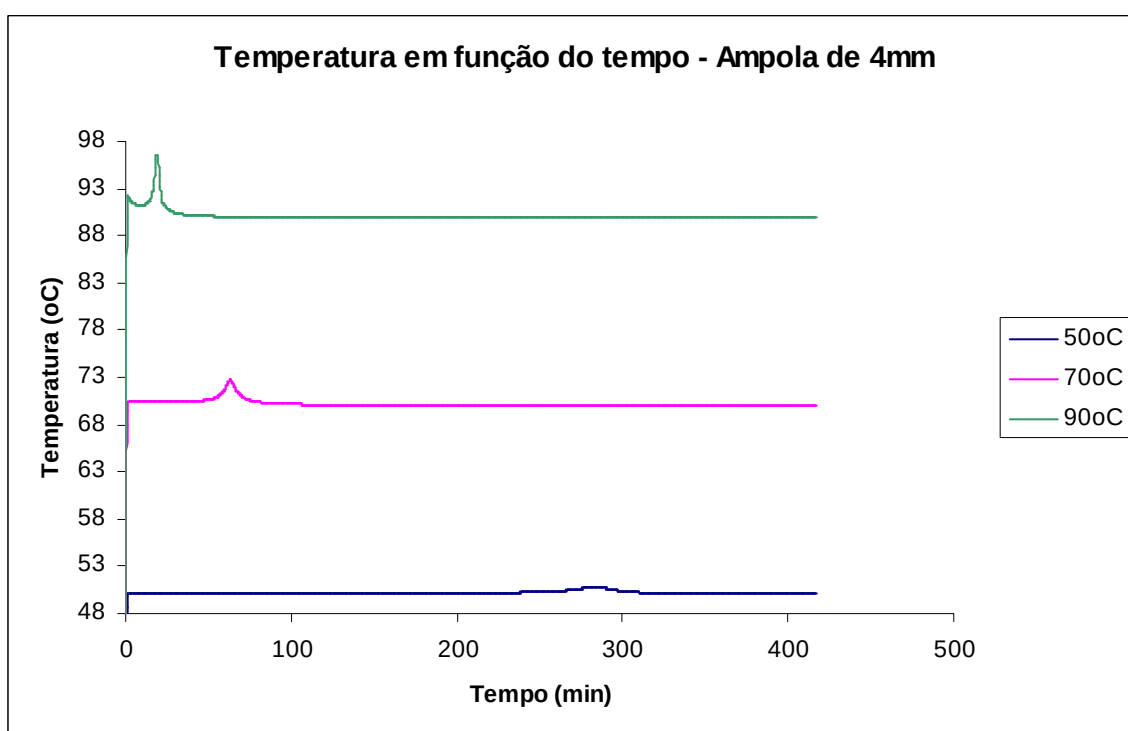


Figura 7 - Temperatura em função do tempo para ampolas de 4mm de diâmetro.

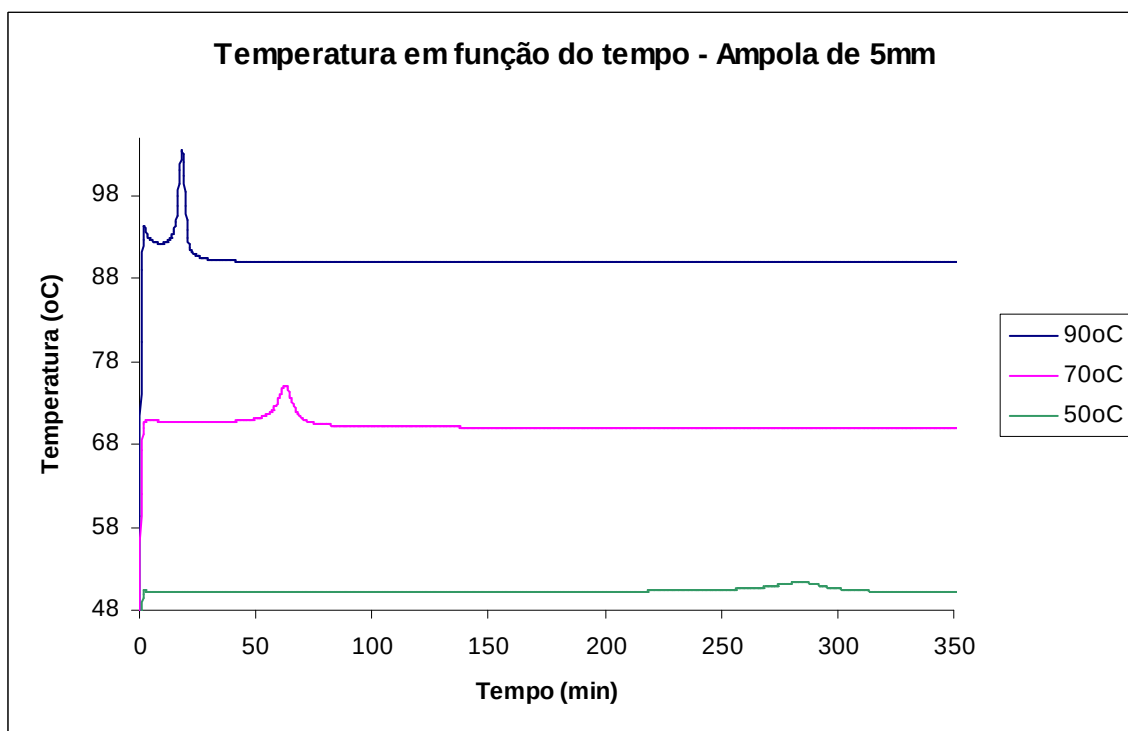


Figura 8 - Temperatura em função do tempo para ampolas de 5mm de diâmetro.

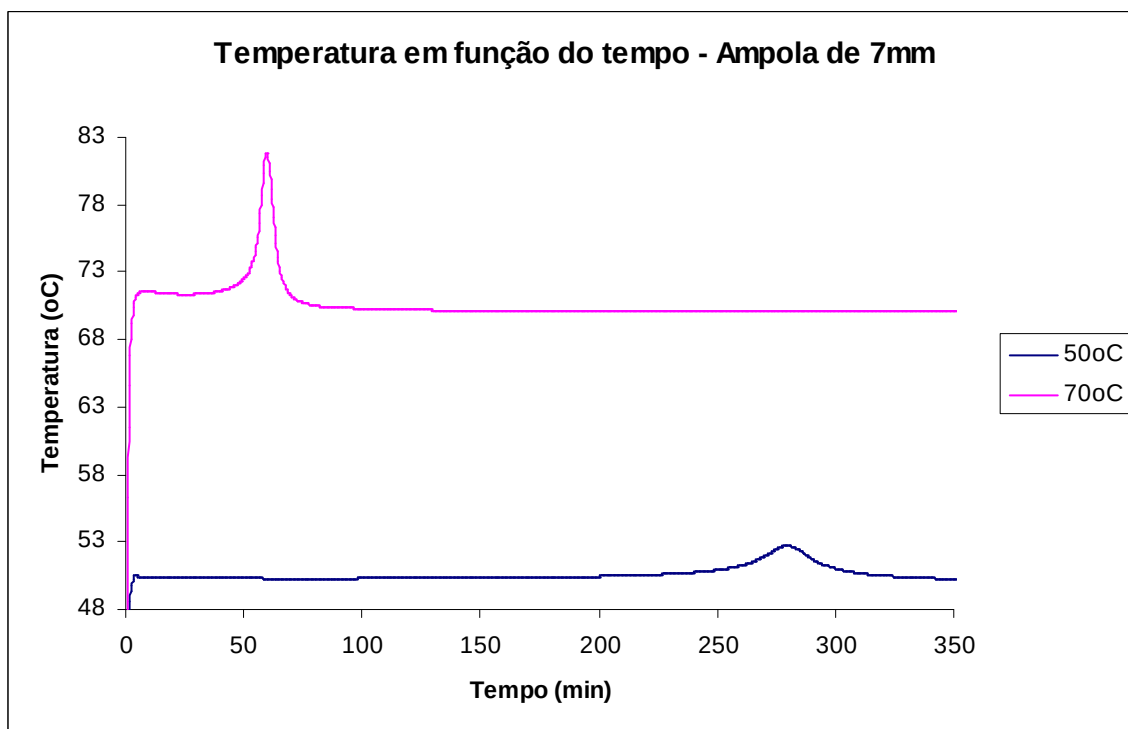


Figura 9 - Temperatura em função do tempo para ampolas de 7mm de diâmetro.

Pode-se observar que, independentemente do diâmetro da ampola, quanto maior a temperatura do banho, o pico de temperatura ocorre mais cedo e o aumento de temperatura é maior. Sendo assim, pode-se concluir que, quando a temperatura é maior, a cinética é favorecida, uma vez que o aumento repentino da conversão ocorre antes, tendo em vista o posicionamento do “pico” e análise feita no item anterior. Além disso, o aumento da temperatura no “pico” é maior, o que mostra que o aumento da conversão ocorre de forma mais brusca, isto é, mais íngreme, em temperaturas maiores.

Quando a temperatura é baixa (50°C) e o diâmetro é pequeno (3mm), o pico torna-se quase imperceptível. Para um diâmetro de 7mm, não foi possível fazer a curva para a temperatura de 90°C, pois houve um problema de convergência. Para que a resolução nessas condições fosse possível, a simulação levaria vários dias, o que não era possível nas condições de trabalho.

4.3) Influência do Diâmetro da Ampola

Uma vez determinado o efeito da temperatura do banho, estudou-se o efeito do diâmetro da ampola no processo. Para essa análise, escolheram-se as seguintes condições de processo:

- Temperatura do banho: 70°C;
- Diâmetro externo da ampola: 3, 4, 5 mm;
- Quantidade de iniciador: 0,5% em massa.

Sendo assim, o gráfico a seguir pôde ser obtido.

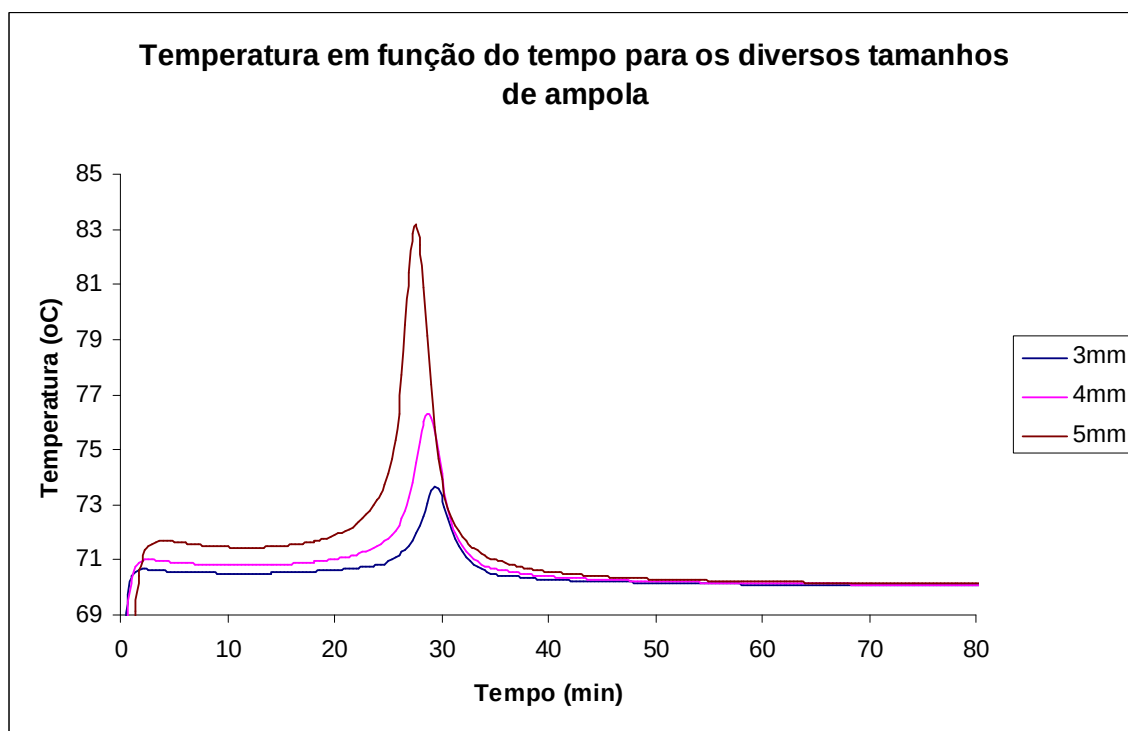


Figura 10 - Análise da influência do diâmetro na evolução da temperatura.

Da mesma forma como explicado no item anterior, não foi possível realizar a simulação para o diâmetro de 7mm, devido a um problema de convergência. Como se trata de uma mesma temperatura de banho, os “picos” ocorrem praticamente ao mesmo tempo. Entretanto, observa-se que, quanto maior o diâmetro, maior o aumento da temperatura, tanto na fase inicial (até em torno de 10 minutos) quanto na fase do pico. Isto ocorre pois, com o aumento do diâmetro, a parede externa da ampola fica mais afastada do centro. Como o controle de temperatura é feito pelo meio externo e as medições de temperatura são feitas bem no centro da ampola, quanto maior o diâmetro, mais difícil fica o trabalho de resfriamento da mistura reacional, uma vez que a reação é extremamente exotérmica.

Esse mesmo comportamento pode ser verificado nos resultados experimentais. Apesar de o comportamento ser o mesmo qualitativamente, observa-se que o aumento da temperatura ocorreu em um tempo inferior para o processo simulado no *software* (25 minutos contra 55 minutos). Além disso, observa-se que o aumento de temperatura é maior para o processo simulado no *software*.

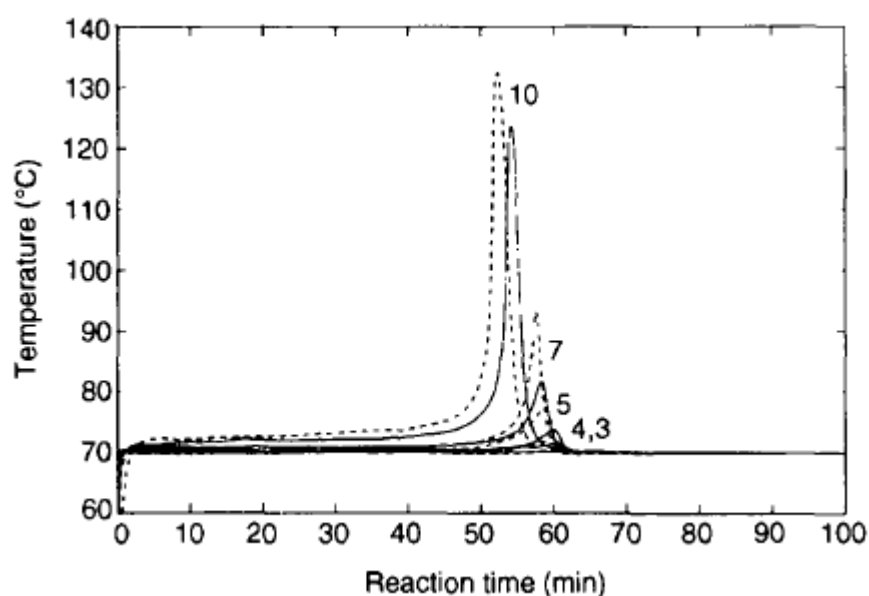


Figura 11 - Análise influência do diâmetro na evolução da temperatura – processo experimental.
Linhas cheias: banho de água. Linhas tracejadas: banho de óleo de silicone.

4.4) Influência da Quantidade Inicial de Iniciador

Para o estudo da influência da temperatura do banho e do diâmetro da ampola, utilizou-se sempre uma concentração inicial de iniciador de 0,1% em massa. Avaliou-se, portanto, o efeito que a quantidade de iniciador possui sobre o processo. Dessa forma, simulou-se o processo com as seguintes condições para que esta análise pudesse ser feita:

- Temperatura do banho: 70°C;
- Diâmetro externo da ampola: 4 mm;
- Quantidade de iniciador: 0,1%; 0,5%; 1,0% e 2,5% em massa.

Sendo assim, o seguinte gráfico pôde ser obtido:

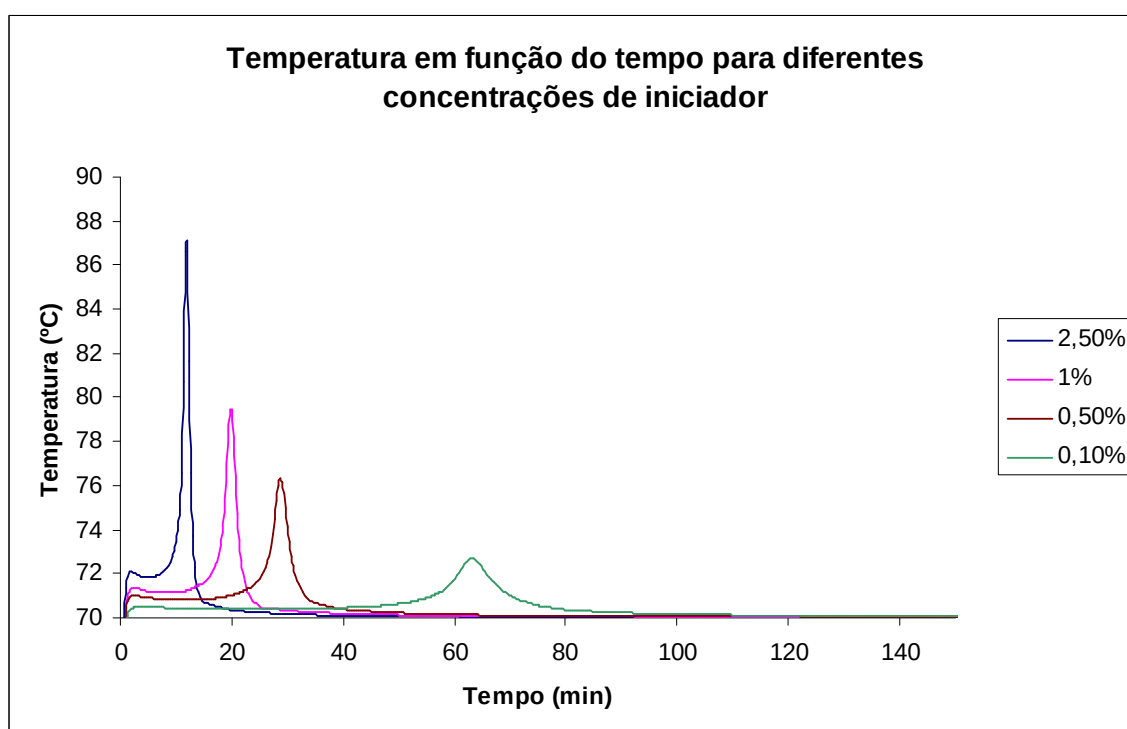


Figura 12 - Análise da influência da quantidade de iniciador na evolução da temperatura.

Através das curvas obtidas, observa-se que, quanto maior a quantidade de iniciador, mais rápido a conversão atinge a fase de aumento brusco. Além disso, quanto mais iniciador maior a temperatura máxima obtida. Esse comportamento pode ser comprovado pelos resultados obtidos experimentalmente, como mostrados no gráfico a seguir. O processo experimental em questão foi conduzido a uma temperatura de banho de 90°C e com uma ampola de 5mm de diâmetro externo.

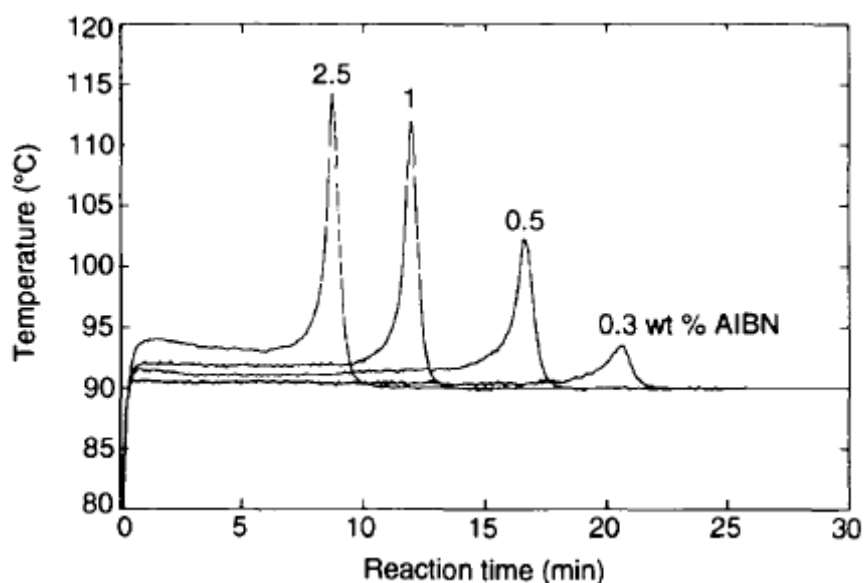


Figura 13 - Análise da influência da quantidade de iniciador na evolução da temperatura - processo experimental.

4.5) Temperatura em função do raio

As análises feitas anteriormente valem para o centro da ampola, conforme mostrado no item 4.2. Dessa forma, fez-se um estudo da evolução da temperatura em função do raio da ampola, incluindo a parede. Para efeito de análise, escolheu-se um processo com condições intermediárias, isto é:

- Temperatura do banho: 70°C;
- Diâmetro externo da ampola: 5 mm;
- Quantidade de iniciador: 0,1% em massa.

O gráfico a seguir mostra o resultado obtido quando se atingiu a conversão de 100%.

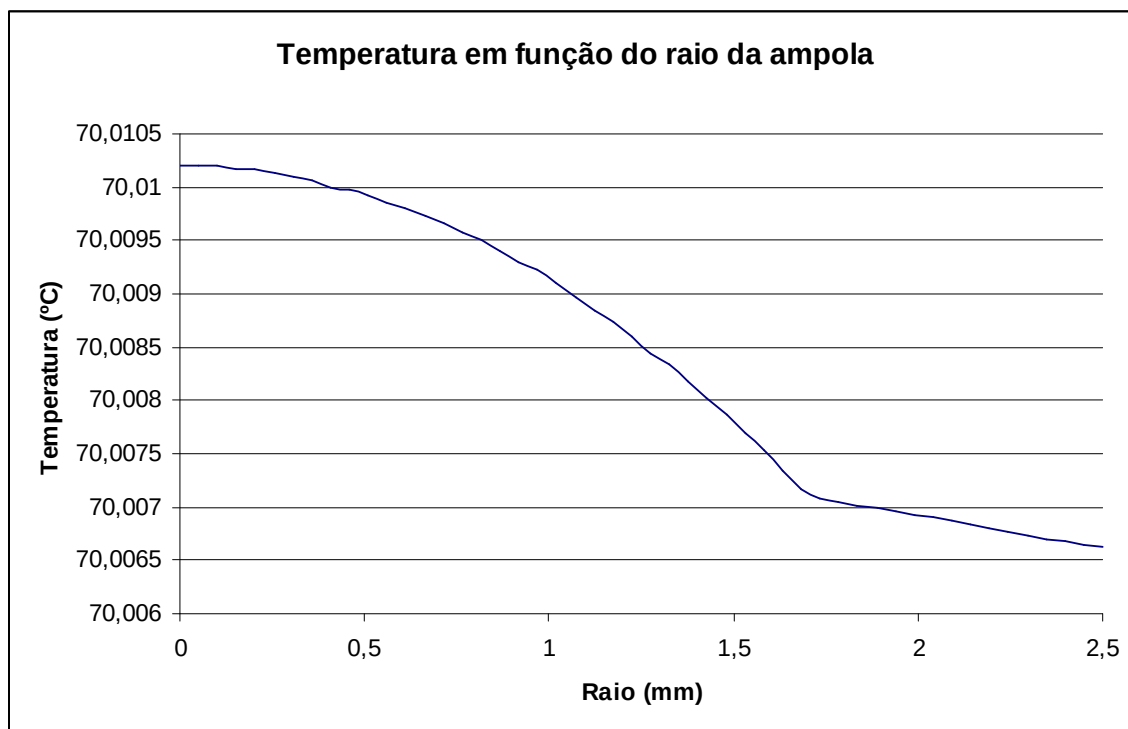


Figura 14 - Evolução da temperatura em função do raio.

A figura a seguir, retirada da interface do *software*, ilustra a distribuição da temperatura em todo o raio da ampola, conforme a curva do gráfico anterior.

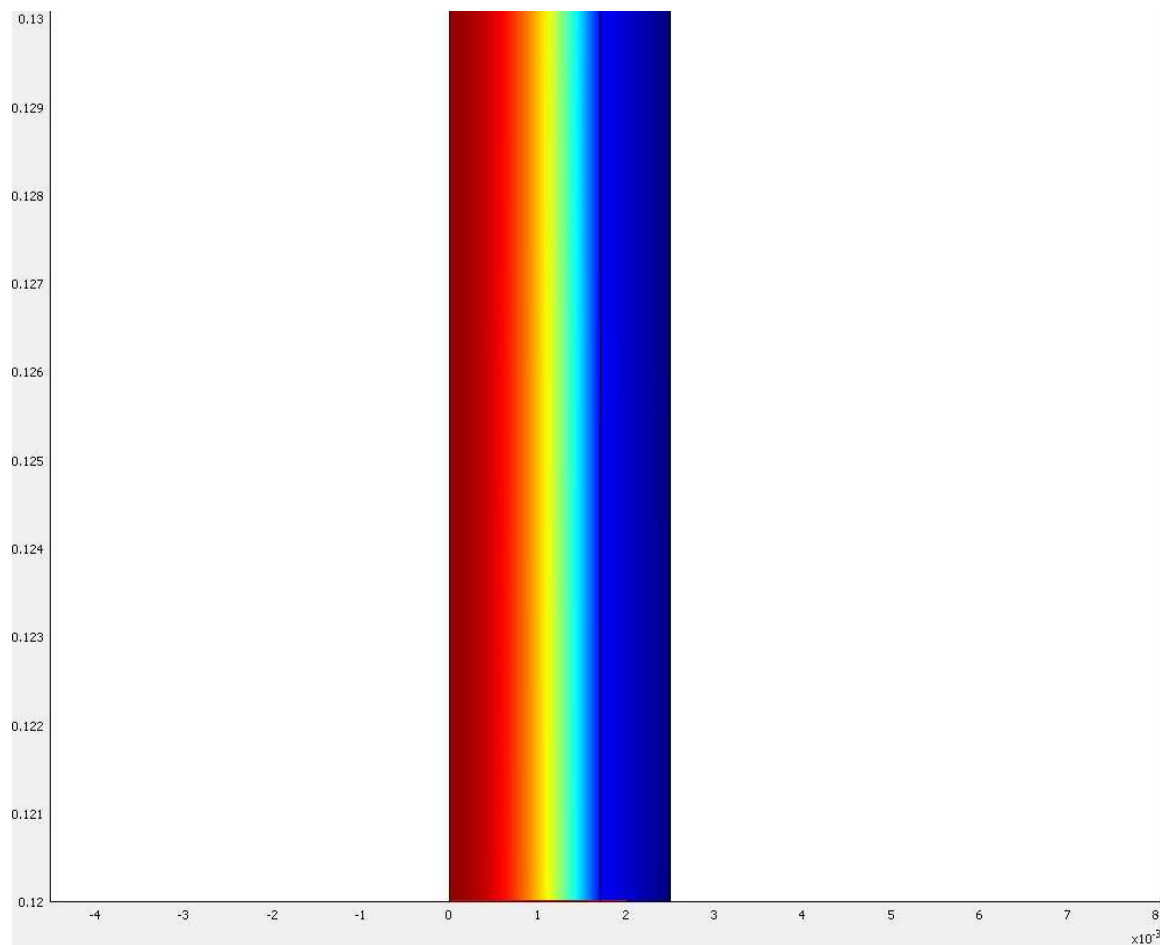


Figura 15 - Interface do software com o resultado da simulação. A evolução das cores corresponde à evolução da curva mostrada na Figura 14.

4.6) Comparação do resultado obtido pela simulação no software com o resultado obtido experimentalmente.

Através das análises feitas anteriormente, observou-se que as elevações máximas de temperatura, isto é, o pico que se formava na curva temperatura x tempo, ocorre antes para os processos simulados no software. Além disso, foi verificado que, para os mesmos processos, as temperaturas máximas obtidas eram maiores. Verificou-se, portanto, se a troca de calor com o banho poderia ser a causa desse efeito, isto é, tentou-se verificar se a troca térmica com o meio externo estava fraca.

Dessa forma, trocou-se a condição de contorno da superfície externa da ampola. Em vez de haver convecção natural, fixou-se a temperatura da parede constante e igual à do banho, para verificar se havia alguma alteração.

Entretanto, as curvas obtidas foram bem semelhantes às anteriores, podendo-se concluir que a causa da diferença com o processo experimental não era a condição de troca térmica com o ambiente. A causa dessa diferença pode estar, portanto, no próprio meio reacional, o qual foi simulado sem difusão, com transferência de calor somente por condução. Dessa forma, essa transferência de calor deve estar menos eficiente que a troca ocorrida no processo experimental, o que justificaria o comportamento analisado.

5) Conclusão

Pode-se concluir que vários fatores devem ser analisados para que o processo de polimerização de MMA em ampolas possa ser considerado isotérmico ou não. Os principais fatores envolvidos são: temperatura do banho, diâmetro da ampola e quantidade inicial de iniciador. Para a consideração da isothermicidade do processo, analisou-se a diferença entre a máxima temperatura obtida ao longo do tempo e a temperatura do banho. Para que um processo fosse determinado isotérmico, essa diferença não deve ultrapassar 5°C.

Através dos resultados obtidos, observa-se que, quanto menor o diâmetro da ampola, mais isotérmico é o processo. À medida que o diâmetro vai aumentando a troca térmica com o meio externo tem menos efeito sobre o interior do meio reacional, o que faz com que a temperatura se eleve mais facilmente.

Além do efeito do diâmetro da ampola, estudou-se o efeito da quantidade inicial de iniciador no processo. Da mesma forma, quanto maior essa quantidade, mais longe da isothermicidade fica o processo. Essa mesma conclusão pode ser tirada quanto aos efeitos da temperatura do banho na evolução da temperatura, isto é, quanto maior a temperatura, menos isotérmico é o processo.

Sendo assim, há muitos fatores que devem ser analisados para que se possa concluir se o processo em questão pode ser considerado isotérmico. Tais fatores devem ser analisados em conjunto para que essa conclusão possa ser tomada. Por exemplo, um processo com uma ampola de 7mm de

diâmetro e 0,1% de concentração de iniciador, a uma temperatura de banho de 50°C pode ser considerado isotérmico, conforme visto na Figura 9. Entretanto, um processo com uma ampola de 4mm de diâmetro, a 70°C e 1,0% de concentração de iniciador não pode diretamente ser considerado isotérmico, como pode ser verificado na Figura 12.

Portanto, caso um processo isotérmico seja desejado, as características de processo devem ser bem escolhidas para que o objetivo seja atingido.

6) Bibliografia

Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 5^a ed., v.21, p.350
Wiley Interscience, 2007.

SANGWAI, J. S. , SHRIKANT A. B. et al. , Bulk free radical polymerizations of methyl methacrylate under non-isothermal conditions and with intermediate addition of initiator: experimental and modeling. **Polymer** , v.46 , p.11451-11462 , 2005.

ZHU, S. , HAMIELEC, A. E. , Heat effects for free-radical polymerizations in glass ampoule reactors. **Polymer** , v.32 , n° 16, p.3021-3025 , 1991.

PERRY, R.H.; GREEN, D.W. , **Perry's Chemical Engineering Handbook** , 6^a.ed , McGraw-Hill, 1984.

MANUAIS COMSOL

INCROPPERA, F. P., DEWITT, D. P. , **Fundamentos de Transferência de Calor e de Massa**, 5^a.ed , LTC , 2002.

FOGLER, H. S., **Elements of Chemical Reaction Engineering**, 2^a.ed , Prentice-Hall, Englewood Cliffs, , 1992.

O'NEIL, G. A. , WISNUDEL, M. B. , TORKELSON, J. M., Gel effect in free radical polymerization: model discrimination of its cause. **AIChE Journal**, v.44 , n°5 , p.1226-1231 , 1998.

MANKAR, R. B., GUPTA, S. K., SARAF, D. N., Software sensor for the bulk polymerization of systems exhibiting the trommsdorf effect using viscosity measurements. **Journal of Applied Polymer Science**, v.73, p.2309-2326, 1998.

LIDE, D.R. , **Handbook of Chemistry and Physics**, 86^a.ed, Taylor&Francis, 2005-2006.

BRANDRUP, J. , IMMERGUT, E.H. , **Polymer Handbook** ,3a.ed, Wiley Interscience, 1989.