



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS**  
**FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA**  
ÁREA DE CONCENTRAÇÃO:  
**DESENVOLVIMENTO DE PROCESSOS QUÍMICOS**



**Desenvolvimento de Nylon-6 em Unidade Experimental de  
Polimerização para Aplicação em Prototipagem Rápida com  
Laser de CO<sub>2</sub>**

Autora: Maria Carolina Burgos Costa

Orientador: Prof. Dr. Rubens Maciel Filho

Co-orientador: Dr. André Luiz Jardim

Tese de Doutorado apresentada à Faculdade de Engenharia Química da UNICAMP como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de Doutor em Engenharia Química.

Campinas - SP

Dezembro/2009

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA  
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA E ARQUITETURA - BAE - UNICAMP

C823d Costa, Maria Carolina Burgos  
Desenvolvimento de Nylon-6 em unidade experimental de polimerização para aplicação em prototipagem rápida com laser de CO<sub>2</sub> / Maria Carolina Burgos Costa. --Campinas, SP: [s.n.], 2009.

Orientadores: Rubens Maciel Filho, André Luiz Jardim.

Tese de Doutorado - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Polimerização. 2. Modelagem de dados. 3. Simulação por computador. 4. Poliamida-6. 5. Prototipagem rápida. I. Maciel Filho, Rubens. II. Jardim, André Luiz. III. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. IV. Título.

Título em Inglês: Development of nylon-6 in experimental polymerization unit for application in rapid prototyping using CO<sub>2</sub> laser

Palavras-chave em Inglês: Polymerization, Modeling, Simulation, Nylon-6, Rapid prototyping

Área de concentração: Desenvolvimento de Processos Químicos

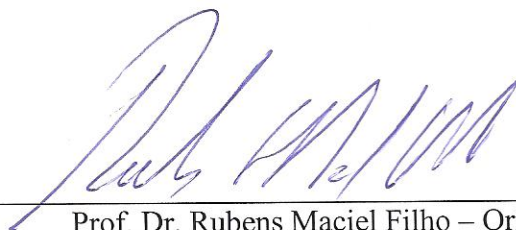
Titulação: Doutor em Engenharia Química

Banca examinadora: Reinaldo Giudici, Valdir Apolinário de Freitas, Cecília Amelia de Carvalho Zavaglia, Liliâne Maria Ferrareso Lona

Data da defesa: 15/12/2009

Programa de Pós Graduação: Engenharia Química

Tese de Doutorado defendida por Maria Carolina Burgos Costa e aprovada em 15 de dezembro de 2009 pela banca examinadora constituída pelos doutores:



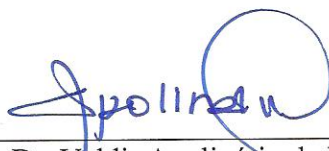
---

Prof. Dr. Rubens Maciel Filho – Orientador



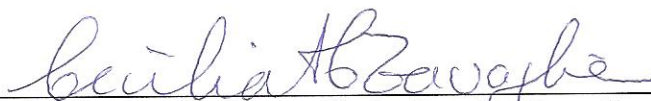
---

Prof. Dr. Reinaldo Giudici



---

Dr. Valdir Apolinário de Freitas



---

Profa. Dra. Cecília Amelia de Carvalho Zavaglia



---

Profa. Dra. Liliane Maria Ferrareso Lona

Este exemplar corresponde à versão final da Tese de Doutorado em  
Engenharia Química.

A handwritten signature in blue ink, appearing to read 'Rubens Maciel Filho', written over a horizontal line.

Prof. Dr. Rubens Maciel Filho - Orientador

### **Dedicatória**

Aos meus pais, César e Amélia, e aos meus irmãos, César Filho e João Bosco, dedico este trabalho como forma de agradecer todo apoio, compreensão e amor em todos os momentos da minha vida.

## **AGRADECIMENTOS:**

À Deus, em primeiro lugar. Sem Ele nada seria possível.

Ao Prof. Rubens, um grande ser humano, pela sua orientação em todos os momentos desde o meu mestrado até hoje. A amizade, a confiança, a liberdade de opinião, a dedicação ao longo de todo o trabalho. Sua mão estendida em todas as horas que precisei tornou prazeroso todos os momentos, inclusive aqueles em que necessitei de força e coragem para vencer os desafios. Nenhuma palavra é suficiente para agradecer. Mais que um orientador, um grande amigo!

À Professora Maria Regina, sempre disponível para ajudar não apenas seus alunos, mas todos os alunos do LOPCA, fazendo-nos sentir como uma grande família.

À André Jardini, meu co-orientador, que apesar da corrida diária em busca de melhorias para toda a família LOPCA, sempre conseguiu me acalmar e me aconselhar em diversas situações.

Aos meus pais, exemplos de vida, fonte inesgotável de amor, carinho, amizade e compreensão. Aos meus irmãos, César Filho e João Bosco, pelo amor e apoio oferecidos.

À Isaac, pelo amor, paciência e apoio incondicional.

À Denise, companheira do meu dia-a-dia em Campinas, pelas conversas, risadas, e disposição para ajudar em qualquer dificuldade que viesse a surgir.

À Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química, em especial ao Departamento de Processos Químicos por ter oferecido a oportunidade de dar continuidade à minha formação. A todo o pessoal do LOPCA, pela amizade e apoio.

À Empresa Termoquip e ao Centro de Tecnologia da Informação Renato Archer (CTI).

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) pela concessão da bolsa de estudos.

Aos meus amigos e amigas, Maria Ingrid, pela convivência e apoio diário, Alessandra Winter, Érika Koroishi, Paula Sbite, Aulus, Robson, Rílvia, Cau, Júlio, Elisana, Danielle, Poliana, Kássie, Luciana, Josiane e Robéria, que sempre torceram por mim e me ajudaram em todos os momentos que precisei.

Enfim, a todos que contribuíram direta ou indiretamente pela realização desta conquista.

“O segredo da felicidade não está em se esforçar pelo prazer,  
mas em encontrar o prazer no esforço”.

*André Gide*

## **RESUMO**

Uma característica importante no projeto de uma unidade experimental de polimerização é o fato de que, já nas primeiras etapas de síntese conceitual do processo, sejam considerados os aspectos econômicos associados ao mesmo. O potencial econômico do processo deve ser analisado para descartar alternativas inviáveis e para ordenar, segundo seu potencial de rentabilidade, as que devem seguir sendo objeto de estudo e desenvolvido em etapas posteriores. Este trabalho tem como objetivo o projeto e a implantação de uma unidade experimental de polimerização, destinada ao desenvolvimento de Nylon-6 para novas aplicações como plástico de engenharia, em especial para aplicações em processo de prototipagem rápida com laser de CO<sub>2</sub>. O processo investigado é a polimerização hidrolítica do Nylon-6, a partir do monômero  $\epsilon$ -caprolactama, em um reator de bancada em batelada. Foram identificadas as condições operacionais para obter o polímero com as propriedades desejadas, levando-se em conta as várias etapas da reação. Os estudos de modelagem e simulação do processo incluem os passos necessários para o desenvolvimento do modelo, envolvendo as equações da cinética de reação de polimerização e os balanços de massa e energia. O modelo desenvolvido é útil para otimizar o desempenho do reator experimental e, conseqüentemente, investigar várias alternativas operacionais, visando encontrar soluções mais econômicas para o processo. O polímero obtido a partir da planta piloto de polimerização poderá ser empregado como insumo em processos de prototipagem e em particular na máquina de prototipagem rápida, desenvolvida e instalada no Laboratório de Otimização, Projeto e Controle Avançado (LOPCA), possibilitando o desenvolvimento de protótipos e modelos tridimensionais, além de produtos com alto valor agregado.

**Palavras-chave:** polimerização, modelagem de dados, simulação por computador, poliamida-6, prototipagem rápida.



## **ABSTRACT**

A main characteristic in the design of polymerization experimental unit is to take into consideration economic aspects already in initial stages of conceptual synthesis of the process. The economic potential of the process has to be analyzed in order to take decisions about possible alternatives so that it is possible to classify by its potential performance the options which should remain for further studies in advanced stages of process conceptual design. This research has as main objective the design, implementation and operation of an experimental polymerization unit for development of Nylon-6 especially focused for new applications as an engineer plastic – in special on its application on processes of rapid prototyping using CO<sub>2</sub> laser. Specifically, the examined process is the hydrolytic polymerization of Nylon-6 (from  $\epsilon$ -caprolactam monomer) in a batch reactor. A search was carried out to define the process operational conditions taking into account all the reaction steps. The efforts on process modeling and simulation include the necessary paths to the model development, involving kinetic equations of polymerization reaction and the mass and energy balances. The developed model is useful to optimize the experimental reactor performance and, then, investigate several possible operational alternatives, bearing in mind the objective of establish better economic solutions for the process, whereas keeping the desired properties. The polymer obtained on the polymerization pilot plant is to be used as raw material for rapid prototyping process, and especially to a process developed and installed in the Optimization, Project and Advanced Control Laboratory (LOPCA), allowing tridimensional models and prototypes development and high added value products.

**Key-words:** polymerization, data modeling, computer simulation, polyamide-6, rapid prototyping.

## **SUMÁRIO**

<b>CAPÍTULO I. Introdução e Organização do Trabalho</b> .....	1
I.1. Motivação e Objetivos do Trabalho.....	1
I.2. Organização do Trabalho.....	5
I.3. Principais Contribuições da Tese.....	6
<b>CAPÍTULO II. Conceitos Fundamentais e Revisão da Literatura</b> .....	8
II.1. Projeto do Processo: Definição e Objetivos.....	8
II.1.1. Os Elementos do Projeto de Processos.....	9
II.1.2. Dados e Bancos de Dados.....	11
II.2. Síntese da Bibliografia Fundamental: Poliamidas e Polimerização.....	11
II.2.1. Descrição do Processo: Cinética de Polimerização Hidrolítica do Nylon-6.....	16
II.3. Prototipagem Rápida (RP).....	25
II.3.1. Sinterização Seletiva a Laser (SLS).....	27
II.4. Conclusões.....	29
<b>CAPÍTULO III. Materiais e Métodos</b> .....	31
III.1. Unidade Experimental de Polimerização.....	31
III.2. Caracterização do Polímero.....	34
III.2.1. Análises de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....	35
III.2.2. Osmometria de Pressão de Vapor (VPO).....	36
III.3. Prototipagem Rápida (RP) – Processo SLS.....	41
III.3.1. Propriedades Requeridas para Aplicação do Polímero na Prototipagem Rápida.....	43
III.4. Conclusões.....	49

<b>CAPÍTULO IV. Construção da Unidade Experimental e Obtenção do Nylon-6</b> .....	50
IV.1. Construção da Unidade Experimental .....	50
IV.2. Ensaio Pré-operacionais e Experimentos Preliminares .....	53
IV.2.1. Desafios Encontrados nos Ensaio Pré-operacionais e Experimentos Preliminares.....	53
IV.3. Planejamento Experimental para Produção de Nylon-6 com Diferentes Propriedades, Utilizando a Unidade Experimental de Polimerização.....	66
IV.4. Conclusões .....	71
<b>CAPÍTULO V. Modelo Matemático</b> .....	73
V.1. Descrição do Modelo Matemático Proposto para Desenvolvimento do Simulador.....	73
V.1.1. Momentos da Distribuição de Peso Molecular .....	73
V.1.2. Taxas de Reação .....	75
V.1.2.1. Taxas de Reação Globais.....	75
V.1.2.2. Taxas de Reação por Componente .....	85
V.1.3. Balanços de Massa.....	106
V.1.3.1. Balanço de Massa para a Fase Líquida.....	106
V.1.3.2. Balanço de Massa para a Fase Vapor .....	108
V.1.4. Balanço de Energia.....	110
V.2. Conclusões.....	114
<b>CAPÍTULO VI. Correlações entre Propriedades do Polímero e Condições Operacionais.</b> .....	115
VI.1. Modelagem da Taxa de Produção e Propriedades Finais.....	115
VI.1.1. Taxa de Produção ( $G_{pi}$ ) .....	116
VI.1.2. Peso molecular mássico ( $M_w$ ) .....	119

VI.1.3. Peso molecular numérico (Mn) .....	121
VI.1.4. Índice de Polidispersão (IPD) .....	124
VI.2. Modelagem da Taxa de Produção e Propriedades Finais Utilizando Planejamento Fatorial Desenvolvido pra os Experimentos em Laboratório.....	127
VI.2.1. Taxa de Produção (Gpi) .....	128
VI.2.2. Peso molecular mássico (Mw) .....	130
VI.2.3. Peso molecular numérico (Mn).....	132
VI.2.4. Índice de Polidispersão (IPD) .....	134
VI.3. Conclusões .....	141
<b>CAPÍTULO VII. Influência dos Parâmetros Cinéticos nas Propriedades do Polímero ...</b>	<b>142</b>
VII.1. Análise do Efeito dos Parâmetros Cinéticos nas Propriedades do Polímero .....	142
VII.1.1. Taxa de Produção (Gpi).....	150
VII.1.2. Peso molecular mássico (Mw) .....	152
VII.1.3. Peso molecular numérico (Mn).....	154
VII.1.4. Índice de Polidispersão (IPD) .....	155
VII.2. Conclusões .....	159
<b>CAPÍTULO VIII. Conclusões e Sugestões .....</b>	<b>160</b>
VIII.1. Conclusões.....	160
VIII.2. Sugestões para Trabalhos Futuros .....	161
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>163</b>
<b>APÊNDICE I.....</b>	<b>168</b>
<b>APÊNDICE II. ....</b>	<b>173</b>

A.II.1. Superfícies de Resposta para as Características do Polímero em Função das Variáveis Operacionais.....	173
A.II.2. Superfícies de Resposta para as Características do Polímero em Função dos Parâmetros Cinéticos .....	178
<b>APÊNDICE III.</b> .....	184
A.III.1. Desenvolvimento de Processo de Prototipagem Rápida para o Nylon-6 .....	184
A.III.1.1. Análise Térmica Utilizando o ANSYS.....	185

## Lista de Figuras

Figura II.1 – Estrutura química do Nylon-6 .....	16
Figura II.2 – Espécies não-poliméricas envolvidas na polimerização hidrolítica do Nylon-6 .....	17
Figura II.3 – Esquema da reação de abertura dos anéis do dímero cíclico.....	20
Figura II.4 – Esquema da reação de poliadição do dímero cíclico.....	20
Figura II.5 – Esquema da reação de terminação do ácido monofuncional.....	23
Figura II.6 – Esquema da reação de terminação da amina monofuncional.....	23
Figura II.7 – Esquema da reação de adição da amina monofuncional à caprolactama .....	23
Figura II.8 – Reprodução em gesso da face humana. Museu do Cairo, Egito .....	25
Figura II.9 – Utilização da Prototipagem Rápida para reproduzir a face humana .....	26
Figura II.10 – Áreas de aplicação da Prototipagem Rápida (2001).....	26
Figura II.11 – Esquema e sistema SLS.....	28
Figura II.12 – Modelos e protótipos em Nylon produzidos por SLS .....	29
Figura III.1 – Perfil típico da temperatura em função do tempo do processo industrial de polimerização do Nylon-6 .....	33
Figura III.2 – Perfil típico da pressão em função do tempo do processo industrial de polimerização do Nylon-6 .....	34
Figura III.3 – Esquema simplificado do osmômetro de pressão de vapor.....	37
Figura III.4 – Tensão como função da concentração de dibenzoíla em ácido fórmico a 50°C. Curva de calibração – Padrão (dibenzoíla PM=210,23 g/mol).....	40
Figura III.5 – Sistema de Prototipagem Rápida disponível no LOPCA/FEQ/UNICAMP..	42
Figura IV.1 – Fluxograma simplificado da construção da Unidade Experimental .....	51
Figura IV.2 – Unidade Experimental projetada e implementada .....	52
Figura IV.3 – Painel de controle da Unidade Experimental.....	52

Figura IV.4 – Amostra quebradiça obtida no primeiro ensaio preliminar.....	55
Figura IV.5 – Análises de DSC realizadas para a amostra obtida no primeiro ensaio preliminar na unidade experimental de polimerização.....	56
Figura IV.6 – Gráfico da temperatura no interior do reator (sensor na parte superior) em função do tempo .....	57
Figura IV.7 – Gráfico da temperatura na parede do reator em função do tempo.....	58
Figura IV.8 – Gráfico da pressão em função do tempo.....	58
Figura IV.9 – Amostra de coloração escura obtida no segundo ensaio experimental.....	59
Figura IV.10 – Amostra rígida obtida no segundo ensaio experimental.....	60
Figura IV.11 – Gráfico da temperatura da resistência de aquecimento em função do tempo .....	61
Figura IV.12 – Gráfico da temperatura interna na parte superior (T2) e inferior (T3) do reator em função do tempo.....	61
Figura IV.13 – Gráfico da pressão em função do tempo.....	62
Figura IV.14 – Análises de DSC em duplicata realizadas para a amostra obtida na unidade experimental de polimerização, de acordo com procedimento descrito no Capítulo III.....	63
Figura IV.15 – Análises de DSC em duplicata realizadas para a amostra industrial de Nylon-6, fornecida pela Empresa Mazzaferro.....	64
Figura IV.16 – Comparação das curvas de DSC obtidas para a amostra industrial e a amostra produzida na unidade experimental de polimerização.....	64
Figura IV.17 – Análise de DSC realizada para a amostra obtida na unidade experimental de polimerização, após secagem em estufa a 100 °C durante 24 horas.....	65
Figura IV.18 – Curvas de DSC para polímeros obtidos na Unidade Experimental e polímeros industriais .....	69
Figura VI.1 – Gráfico de Pareto para a taxa de produção .....	117
Figura VI.2 – Valores preditos x valores observados para a taxa de produção.....	118
Figura VI.3 – Superfície de resposta para a taxa de produção, em função de T e W.....	118

Figura VI.4 – Gráfico de Pareto para o peso molecular mássico .....	119
Figura VI.5 – Valores preditos x valores observados para o peso molecular mássico.....	120
Figura VI.6 – Superfície de resposta para o peso molecular mássico, em função de W e CL .....	121
Figura VI.7 – Gráfico de Pareto para o peso molecular numérico .....	122
Figura VI.8 – Valores preditos x valores observados para o peso molecular numérico ....	123
Figura VI.9 – Superfície de resposta para o peso molecular numérico, em função de W e CL .....	123
Figura VI.10 – Gráfico de Pareto para o índice de polidispersão.....	124
Figura VI.11 – Valores preditos x valores observados para o índice de polidispersão .....	125
Figura VI.12 – Superfície de resposta para o índice de polidispersão, em função de AA e W .....	126
Figura VI.13 – Gráfico de Pareto para a taxa de produção .....	128
Figura VI.14 – Valores preditos x valores observados para a taxa de produção.....	129
Figura VI.15 – Gráfico de Pareto para o peso molecular mássico .....	130
Figura VI.16 – Valores preditos x valores observados para o peso molecular mássico.....	131
Figura VI.17 – Gráfico de Pareto para o peso molecular numérico .....	132
Figura VI.18 – Valores preditos x valores observados para o peso molecular numérico ..	133
Figura VI.19 – Gráfico de Pareto para o índice de polidispersão.....	134
Figura VI.20 – Valores preditos x valores observados para o índice de polidispersão .....	135
Figura VI.21 – Resultados da simulação 1 .....	137
Figura VI.22 – Resultados da simulação 2 .....	138
Figura VI.23 – Resultados da simulação 3 .....	139
Figura VI.24 – Resultados da simulação 4 .....	140
Figura VII.1 – Efeito da variação de $k_1$ .....	145
Figura VII.2 – Efeito da variação de $k_2$ .....	146



Figura VII.3 – Efeito da variação de $k_3$ .....	147
Figura VII.4 – Efeito da variação de $k_4$ .....	148
Figura VII.5 – Efeito da variação de $k_5$ .....	148
Figura VII.6 – Gráfico de Pareto para a taxa de produção.....	150
Figura VII.7 – Valores preditos x valores observados para a taxa de produção. ....	151
Figura VII.8 – Gráfico de Pareto para o peso molecular mássico.....	152
Figura VII.9 – Valores preditos x valores observados para o peso molecular mássico .....	153
Figura VII.10 – Gráfico de Pareto para o peso molecular numérico.....	154
Figura VII.11 – Valores preditos x valores observados para o peso molecular numérico. ....	155
Figura VII.12 – Gráfico de Pareto para o índice de polidispersão .....	156
Figura VII.13 – Valores preditos x valores observados para o índice de polidispersão.....	157
Figura A.II.1 – Superfície de resposta para o peso molecular mássico, em função de T e W .....	173
Figura A.II.2 – Superfície de resposta para o peso molecular mássico, em função de AA e W .....	174
Figura A.II.3 – Superfície de resposta para o peso molecular mássico, em função de CL e AA .....	175
Figura A.II.4 – Superfície de resposta para o peso molecular mássico, em função de T e AA .....	176
Figura A.II.5 – Superfície de resposta para o peso molecular mássico, em função de CL e T .....	177
Figura A.II.6 – Superfície de resposta para a taxa de produção, em função de $k_2$ e $k_3$ .....	178
Figura A.II.7 – Superfície de resposta para a taxa de produção, em função de $k_1$ e $k_3$ .....	179
Figura A.II.8 – Superfície de resposta para a taxa de produção, em função de $k_1$ e $k_2$ .....	179
Figura A.II.9 – Superfície de resposta para o peso molecular mássico, em função de $k_2$ e $k_3$ .....	180

Figura A.II.10 – Superfície de resposta para o peso molecular mássico, em função de $k_1$ e $k_3$ .....	180
Figura A.II.11 – Superfície de resposta para o peso molecular mássico, em função de $k_1$ e $k_2$ .....	181
Figura A.II.12 – Superfície de resposta para o índice de polidispersão, em função de $k_1$ e $k_2$ .....	182
Figura A.II.13 – Superfície de resposta para o índice de polidispersão, em função de $k_1$ e $k_3$ .....	182
Figura A.II.14 – Superfície de resposta para o índice de polidispersão, em função de $k_2$ e $k_3$ .....	183
Figura A.III.1 – Ilustração do modelo físico teórico .....	188

## Lista de Tabelas

Tabela II.1 – Tipos de Poliamida .....	12
Tabela II.2 – Fórmulas químicas das espécies não-poliméricas.....	17
Tabela II.3 – Concentrações de oligômeros cíclicos (% em peso) na condição de equilíbrio da polimerização do Nylon-6 .....	21
Tabela II.4 – Constantes das taxas para as principais reações de equilíbrio .....	24
Tabela III.1 – Correlações entre propriedades do polímero .....	46
Tabela III.2 – Matriz de correlação entre propriedades térmicas e características de qualidade exigidas no processo de RP.....	48
Tabela III.3 – Variação das propriedades do Nylon-6 para aplicação em RP, em relação às propriedades do Nylon-6 comercial .....	49
Tabela IV.1 – Valores dos níveis utilizados no planejamento experimental para a realização de ensaios em laboratório .....	67
Tabela IV.2 – Planejamento Experimental $2^4$ com ponto central.....	68
Tabela IV.3 – Valores numéricos obtidos nas análises de DSC.....	70
Tabela IV.4 – Pesos moleculares para os “grades” de Nylon-6 produzidos em laboratório e “grades” de Nylon-6 industrial.....	71
Tabela VI.1 – Valores dos níveis utilizados no planejamento fatorial $2^4$ com ponto central .....	116
Tabela VI.2 – ANOVA na forma para análise do modelo da taxa de produção ( $G_{pi}$ ).....	117
Tabela VI.3 – ANOVA na forma para análise do modelo do peso molecular mássico ( $M_w$ ) .....	120
Tabela VI.4 – ANOVA na forma para análise do modelo do peso molecular numérico ( $M_n$ ) .....	122
Tabela VI.5 – ANOVA na forma para análise do modelo do índice de polidispersão (IPD) .....	125

Tabela VI.6 – Valores dos níveis utilizados no planejamento experimental $2^4$ com ponto central, para realização de experimentos em laboratório .....	127
Tabela VI.7 – ANOVA na forma para análise do modelo da taxa de produção (Gpi).....	129
Tabela VI.8 – ANOVA na forma para análise do modelo do peso molecular mássico (Mw) .....	131
Tabela VI.9 – ANOVA na forma para análise do modelo do peso molecular numérico (Mn) .....	133
Tabela VI.10 – ANOVA na forma para análise do modelo do índice de polidispersão (IPD) .....	135
Tabela VI.11 – Correlação qualitativa entre condições operacionais e características do polímero e da produção .....	136
Tabela VI.12 – Valores quantitativos para a simulação 1 .....	137
Tabela VI.13 – Valores quantitativos para a simulação 2 .....	138
Tabela VI.14 – Valores quantitativos para a simulação 3 .....	139
Tabela VI.15 – Valores quantitativos para a simulação 4 .....	141
Tabela VII.1 – Principais reações do esquema cinético de polimerização hidrolítica do Nylon-6.....	143
Tabela VII.2 – Valor inicial de cada parâmetro da reação direta do modelo .....	144
Tabela VII.3 – Valores superiores e inferiores de cada parâmetro .....	144
Tabela VII.4 – Planejamento experimental $2^3$ com ponto central.....	149
Tabela VII.5 – ANOVA na forma para análise do modelo da taxa de produção (Gpi) .....	151
Tabela VII.6 – ANOVA na forma para análise do modelo do peso molecular mássico (Mw) .....	153
Tabela VII.7 – ANOVA na forma para análise do modelo do peso molecular numérico (Mn).....	155
Tabela VII.8 – ANOVA na forma para análise do modelo do índice de polidispersão (IPD) .....	157

Tabela VII.9 – Correlação qualitativa entre parâmetros cinéticos e características do polímero e da produção ..... 158

Tabela VII.10 – Comparação entre valores experimentais e valores simulados para Mn.. 158

## Nomenclatura

<b>Símbolo</b>	<b>Variável</b>	<b>Unidades</b>
$\alpha$	Coefficiente de expansão da mistura	-
$\Phi$	Energia potencial	kJ
$\lambda$	Entalpia de vaporização	kJ
$\mu_i$	Momento de distribuição de peso molecular molecular de ordem i	mol/m <sup>3</sup>
$\rho$	Massa específica	kg/m <sup>3</sup>
$v$	Vazão de vapor que evapora	m <sup>3</sup> /h
A	Área de transferência de calor	m <sup>2</sup>
AA	Ácido monofuncional	-
C	Componente qualquer do sistema	-
CL	Monômero $\epsilon$ -caprolactama	-
CD	Dímero cíclico	-
$C_i$	Oligômeros de ordem i	-
$C_p$	Capacidade calorífica	J/K
e	Índice para elemento que entra do sistema	-
E	Energia	kJ
F	Massa	kg
H	Entalpia	kJ
k	Constante da taxa de reação no sentido direto	kg /mol.s
k'	Constante da taxa de reação no sentido reverso	-
K	Energia cinética	kJ
l	Índice para taxa de reação líquida	-
P	Pressão	Pa
$P_i$	Cadeia polimérica finalizada de comprimento i	-
Q	Quantidade de calor transferida para sistema pelas fronteiras	kJ
r	Taxa de reação	mol/kg.h
$R_v$	Taxa de evaporação	kg/h
s	Índice para elemento que sai do sistema	-
$S_1$	Ácido amino-capróico	-
$S_i$	Cadeia polimérica não finalizada de comprimento i	-
T	Temperatura ou total (quando utilizado com subscrito)	K
U	Coefficiente global de transferência de calor	kJ/h.m <sup>2</sup> .K
V	Volume	m <sup>3</sup>
W	Água	-
$W_b$	Trabalho de contração/expansão	kJ
$W_f$	Trabalho de fluxo	kJ
$W_s$	Trabalho de eixo	kJ

%C	Grau de cristalinidade	
$\Delta H_m$	Entalpia de fusão	J/g
DSC	Calorimetria Exploratória Diferencial	
GP	Grau de polimerização	
Gpi	Taxa de produção	Kg/s
IPD	Índice de polidispersão	
Mw	Peso molecular mássico	kg/mol
Mn	Peso molecular numérico	kg/mol
PA	Poliamida	
PM	Peso molecular	
RP	Prototipagem Rápida	
SLS	Sinterização Seletiva a Laser	
Tc	Temperatura de cristalização	°C
Tg	Temperatura de transição vítrea	°C
Tm	Temperatura de fusão	°C
$\nu$	Vazão de vapor que evapora	

## CAPÍTULO I

### CAPÍTULO I. Introdução e Organização do Trabalho

#### Objetivos do Capítulo

Neste capítulo, são apresentados a importância, a motivação, os objetivos, a delimitação e a natureza do trabalho, além de uma descrição sumária do mesmo. A contribuição científica da Tese também é descrita.

#### I.1. Motivação e Objetivos do Trabalho

O desenvolvimento inicial das poliamidas, comumente chamadas de *Nylon*, se deve principalmente ao trabalho de Wallace Hume Carothers e seus colaboradores nos Estados Unidos, que sintetizaram a primeira poliamida em 1935, a partir da policondensação de hexametilenodiamina com ácido adípico. A produção comercial para aplicação de fibras têxteis foi iniciada pela DuPont em 1940, enquanto o plástico para moldagem, apesar de ter sido produzido em 1941, tornou-se popular em 1950 (Wiebeck e Harada, 2005).

Dentre os plásticos de engenharia, as poliamidas (PA) se destacam, pois se caracterizam por suas ótimas propriedades mecânicas, e outras qualidades como: resistência à degradação, baixo coeficiente de atrito, alta temperatura de fusão, boa resistência ao impacto, e alta resistência à fadiga. O consumo anual desse material na América do Sul, principalmente de PA-6 e PA-6.6, chega a 30000 t/ano, sendo o Brasil responsável pelo consumo de 24000 t/ano. Nesta estimativa não estão inclusos os consumos destinados à produção de fios têxteis e de carpetes, que elevam essas cifras enormemente. A área de aplicações dos diversos tipos de PA-6 e PA-6.6 não modificados ou reforçados é bastante ampla, apresentando diversidade de aplicações de engenharia não só na indústria automobilística, mas também na indústria elétrica e eletrônica, indústria de construção, móveis, engenharia mecânica leve e de precisão (Hadjuk, 2002 e Davenport *et al.*, 2001). Dessa forma, parece ser clara a importância das poliamidas e um melhor entendimento de



seus processos de produção, para o desenvolvimento da ciência dos polímeros e para o crescimento comercial da aplicação dos plásticos.

O desenvolvimento de Nylon-6 para outros fins, como por exemplo, no setor de plásticos de engenharia (eletrodomésticos, setor automotivo, e como insumo para aplicação em Prototipagem Rápida) é importante para diversificar o seu consumo, direcionando-o a novos mercados, como forma de garantir a sua permanência e utilização nestes setores altamente promissores. Dessa forma, a importância comercial do Nylon tem estimulado uma quantidade considerável de pesquisas direcionadas à modelagem e simulação de sua polimerização, através da rota hidrolítica, em vários reatores industriais (Seavey *et al.*, 2003 e Wajge *et al.*, 1994).

Os processos químicos industriais e suas operações principais podem ser mais facilmente compreendidos através do desenvolvimento de modelos para simulação, baseados nos fundamentos da engenharia química. Estes modelos podem ser usados em uma variedade de benefícios, servindo tanto para acelerar o desenvolvimento e a otimização do processo, como também para facilitar o desenvolvimento de novos produtos (Seavey *et al.*, 2003). Como consequência, a simulação numérica e a otimização de reatores químicos em geral, e reatores de polimerização em particular, vem se tornando cada vez mais crescente, visando um maior entendimento sobre o comportamento dos reatores, como forma de prover a melhoria de seu desempenho.

As propriedades finais do polímero determinam a utilidade do artefato final; isto é, o polímero deve possuir uma combinação de propriedades físicas, químicas e físico-químicas, para que possa ser utilizado em uma determinada área de aplicação (Costa, 2007). Dessa forma, os estudos envolvendo a modelagem do processo de polimerização do Nylon-6, visando o desenvolvimento de “grades” de polímero com propriedades especificadas, pretendem analisar a influência das diferentes etapas da polimerização e dos parâmetros reacionais e operacionais (como concentrações de monômero, água, aditivos e temperaturas de operação) nas propriedades do polímero obtido. O conhecimento dessas relações é de extrema importância, pois permite:

- A escolha ou definição de equipamentos e condições operacionais ótimas para a produção de uma resina com propriedades finais especificadas para uma determinada aplicação;

- A estimativa e o controle de propriedades finais através de modelos, reduzindo-se assim a quantidade de produtos fora de especificação nas indústrias, o que pode representar uma economia significativa;
- O desenvolvimento de novos produtos sem a necessidade de realização de muitos experimentos, o que implicaria em economia de tempo e recursos financeiros.

É importante destacar ainda que, o controle de reatores de polimerização é desafiante devido a vários fatores:

- Natureza multivariável e não-linear dos mesmos;
- Existência de interações e tempos mortos;
- Cinética de reação complexa;
- Ausência de medições diretas das variáveis que caracterizam a estrutura macromolecular do polímero.

Para o caso específico de reatores que operam em batelada e semi-batelada, existem dificuldades adicionais associadas às necessidades de que algumas variáveis de processo obedeçam a trajetórias de *setpoints* pré-definidas, necessárias para a garantia das especificações do produto final. Outros desafios encontrados são:

- Variações na viscosidade da massa reacional, ao longo do processo de produção;
- Variações nos valores dos coeficientes de transferência de massa;
- Variações na capacidade de troca térmica, provocadas pela aderência do polímero, que se acumula nas paredes internas do reator a cada processo de produção.

Para poder avaliar possíveis estratégias e algoritmos de controle, a modelagem matemática do reator é uma ferramenta necessária, o que reforça a importância do desenvolvimento de modelos e do entendimento dos fenômenos que ocorrem no processo de produção do Nylon.

Levando-se em consideração todos os fatores citados anteriormente, os principais objetivos deste trabalho são:

- Projetar, implementar, testar e operar uma Unidade Experimental de polimerização para produção de Nylon-6.

- Produzir Nylon-6 em uma Unidade Experimental de polimerização com a finalidade de investigar o efeito de variáveis operacionais e de processo nas especificações do produto.
- Desenvolver um modelo matemático determinístico para o processo considerado.
- Estudar a forma de polimerização hidrolítica, investigando o efeito das variáveis operacionais no desempenho do processo e, especificamente, nas seguintes propriedades do polímero formado: peso molecular mássico, peso molecular numérico, índice de polidispersão, e propriedades térmicas, tais como temperatura de fusão e de cristalização.
- Avaliar a influência da variação dos parâmetros cinéticos do modelo matemático desenvolvido para o processo, utilizando a técnica de planejamento fatorial. Através do conhecimento do efeito que cada parâmetro exerce na taxa de produção e em algumas características do polímero e, conseqüentemente, através do ajuste destes parâmetros, é possível obter polímeros com propriedades especificadas.
- Definir as condições adequadas do processo através de planejamento de experimentos, modelagem matemática e simulação computacional, visando o desenvolvimento de novos “grades” de Nylon-6 para eventuais novas aplicações como plástico de engenharia, especificamente para uso na tecnologia de Sinterização Seletiva a Laser de CO<sub>2</sub>. Dessa forma, será possível o desenvolvimento de protótipos e modelos tridimensionais, além de produtos com alto valor agregado.
- Avaliar o potencial do Nylon-6 produzido, inicialmente através de análises comparativas entre propriedades do polímero obtido em laboratório e propriedades de “grades” de polímero industrial. A técnica de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) é utilizada para medição de propriedades térmicas. É importante destacar que, a temperatura de fusão (T<sub>m</sub>) do polímero, obtida através das análises térmicas de DSC, pode ser correlacionada diretamente com o peso molecular do mesmo, sendo que quanto maior a T<sub>m</sub>, maior o peso molecular.
- Determinar as propriedades mais importantes que o Nylon-6 deve possuir para ser aplicado na máquina piloto de Prototipagem Rápida (RP) do LOPCA, utilizando-se dos conceitos desta tecnologia e do conhecimento das propriedades especificadas do

polímero para esta aplicação. Após a determinação destas propriedades específicas, ajustes nos parâmetros cinéticos e operacionais podem ser realizados, caso seja necessário, visando obter “*grades*” de polímero com propriedades desejadas. Ajustes nas variáveis do processo de Prototipagem Rápida também podem ser realizados, de acordo com as propriedades dos “*grades*” de polímero obtidos, visando obter moldes e modelos tridimensionais de diferentes propriedades.

## **I.2. Organização do Trabalho**

A apresentação deste trabalho é dividida em 8 capítulos e 2 anexos. O Capítulo II traz uma revisão da literatura, envolvendo uma descrição detalhada das etapas que devem ser cumpridas no desenvolvimento de um projeto de processo, como também, aborda a síntese da bibliografia fundamental para obtenção do Nylon-6, incluindo a cinética de polimerização hidrolítica deste polímero. Uma descrição do processo de Prototipagem Rápida (RP) também é feita no segundo capítulo para dar uma idéia ao leitor das possíveis necessidades de informação de operação do processo de RP, e das características do polímero para seu emprego como insumo. No Capítulo III são apresentados os materiais e métodos utilizados para a obtenção e caracterização do polímero obtido, incluindo uma descrição detalhada das etapas compreendidas em uma batelada ou corrida completa para obtenção do Nylon-6 através da rota hidrolítica de polimerização, como também, são abordadas as propriedades requeridas para que o polímero seja aplicado na Prototipagem Rápida. No Capítulo IV é apresentado o planejamento experimental desenvolvido para obtenção de diferentes “*grades*” de polímero no laboratório, como também, são mostrados os principais dados obtidos durante essas corridas experimentais. Resultados das análises de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) e Osmometria de Pressão de Vapor (VPO), realizadas para caracterizar o polímero obtido, e comparações entre as propriedades obtidas para o Nylon-6 produzido em laboratório e “*grades*” de Nylon-6 industrial também são abordadas. O Capítulo V mostra as equações necessárias para o desenvolvimento do modelo matemático e do simulador obtido para o processo em estudo. O Capítulo VI apresenta modelos para correlação entre propriedades finais do Nylon-6 obtido e as condições operacionais do processo de polimerização. A influência dos parâmetros cinéticos do modelo desenvolvido para o processo em estudo, nas propriedades finais do

polímero obtido, é abordada no Capítulo VII. O Capítulo VIII apresenta as conclusões do trabalho e algumas sugestões para pesquisas futuras. No Apêndice I estão mostradas as informações consideradas necessárias para a montagem da Unidade Experimental e o Fluxograma do Processo. No Apêndice II estão mostradas superfícies de resposta obtidas para os modelos desenvolvidos no Programa Statistica, correlacionando características do polímero com variáveis operacionais, como também com os parâmetros cinéticos. No Apêndice III estão descritos os passos necessários para o desenvolvimento de processo de prototipagem rápida para o Nylon-6, incluindo a descrição de um modelo desenvolvido para simulação da transferência de calor e da geração de calor devido à aplicação do feixe laser durante os processos de prototipagem rápida.

### **I.3. Principais Contribuições da Tese**

Em resumo, tendo em vista o exposto acima, as principais contribuições desta tese são:

- Projeto e implementação de uma Unidade Experimental de polimerização, com o objetivo de produzir Nylon-6 através da rota hidrolítica, utilizando o monômero  $\epsilon$ -caprolactama.
- Obtenção de diferentes “grades” de Nylon-6 em laboratório, e caracterização destes “grades” com relação às suas propriedades térmicas e peso molecular.
- Desenvolvimento de um modelo matemático determinístico para o processo em estudo, considerando a formação de oligômeros cíclicos superiores. Na literatura, os modelos desenvolvidos não levam em conta a formação desses oligômeros de cadeia maior, em função da complexidade de reações envolvidas.
- Avaliação da influência da variação das condições operacionais sobre taxa de produção e características do polímero, através de simulação utilizando o software com o modelo matemático desenvolvido para o processo.
- Avaliação da influência da variação dos parâmetros cinéticos na taxa de produção e nas propriedades do polímero produzido.
- Através das contribuições anteriores, é possível utilizar “grades” de polímero com diferentes propriedades na técnica de Prototipagem Rápida, através do ajuste e

adequação de parâmetros da máquina de RP, de acordo com as características do polímero produzido. Com isso, torna-se possível obter moldes e modelos tridimensionais, com diferentes propriedades.

## CAPÍTULO II

### CAPÍTULO II. Conceitos Fundamentais e Revisão da Literatura

#### Objetivos do Capítulo

Este capítulo traz uma descrição simplificada das etapas necessárias que devem ser cumpridas no desenvolvimento de um projeto de processo. Além disso, aborda detalhadamente a síntese da bibliografia fundamental para obtenção do Nylon-6, envolvendo a descrição da cinética de polimerização hidrolítica deste polímero, como também descreve o processo de prototipagem rápida.

#### II.1. Projeto do Processo: Definição e Objetivos

Para a concepção e o desenvolvimento do processo, um número de etapas definidas deve ser cumprido (Puigjaner *et al.*, 2006):

✓ Investigação – Nesta etapa são identificadas as diferentes rotas de síntese que podem ser utilizadas para o desenvolvimento do produto desejado.

✓ Desenvolvimento – Uma vez estabelecida a base preliminar do novo processo, sempre que o estudo preliminar mostra que o produto resultante será competitivo no mercado, o projeto passa para a etapa de *desenvolvimento*. Nesta etapa são resolvidos problemas apropriados de escala e esquemas apropriados de purificação e recuperação, de tal forma que o processo possa operar de maneira segura e rentável.

✓ Projeto – Após considerar a escala final do processo, começa a etapa de *projeto*. Aqui são desenvolvidos os detalhes do processo seguindo-se as recomendações da etapa de desenvolvimento.

✓ Projeto detalhado da engenharia do processo e do equipamento necessário – Durante esta etapa são projetados e dimensionados os diversos componentes da planta de processo, de tal maneira que os mesmos apresentem capacidade e superfície adequadas para operarem adequadamente. A etapa de engenharia detalhada inclui o projeto mecânico

detalhado de cada equipamento e suas conexões, de tal forma que a resistência mecânica do equipamento, necessária para suportar as condições de operação do processo, seja assegurada. É durante esta etapa que planos detalhados são produzidos, e a negociação com fabricantes apropriados é estabelecida.

Nem todas estas etapas serão seguidas neste trabalho, seguindo os objetivos já apresentados, lembrando-se que a proposta é o estudo e desenvolvimento de processo para prototipagem rápida. Isto significa dizer, produtos com características específicas, produzidos em pequena escala (5 a 10 kg) por seu alto valor agregado, implicando em operação em batelada.

### *II.1.1. Os Elementos do Projeto de Processos*

O projeto de todo processo comporta as tomadas de decisões descritas a seguir:

#### 1. Seleção do processo

O primeiro passo consiste na síntese do processo utilizando operações unitárias padrões. Este passo é predeterminado em grande parte pela etapa de desenvolvimento. A cinética e o tipo de reator são selecionados anteriormente, mas os passos de separação ou purificação de produtos ou reciclados de reagentes costumam ficar menos definidos.

#### 2. Seleção da capacidade

A capacidade da planta deve ser fixada nos primeiros passos do projeto, levando-se em consideração as implicações técnico-econômicas que dependem dela.

#### 3. Seleção da topografia

A topografia do processo descreve a ordem em que os diversos equipamentos estão interconectados formando a rede total do processo.

#### 4. Seleção das condições de operação do processo

Uma vez selecionado o processo, a capacidade da planta e a rede do processo, o próximo passo é a identificação das condições de operação ótimas do processo, tais como temperaturas, pressões, concentrações, tempos de residência, porcentagens de recuperação e, também, a identificação de fatores que afetam os custos de inversão e operação.



Embora a aplicação de regras empíricas segue sendo uma prática habitual e suficiente para localizar valores iniciais razoáveis para grande parte destas condições, a competitividade crescente do mercado, em nível global, faz necessário um ajuste refinado destes valores mediante simulação.

Em primeiro lugar, é necessário estabelecer os valores ótimos de variáveis inter-relacionadas, por exemplo, a relação tempo de residência/temperatura nos reatores. Posteriormente, a influência de um conjunto mais amplo de variáveis e sua interação deve ser considerada. Para isto, é necessária a utilização dos balanços de massa e energia do processo a diversos níveis de detalhe. Assim, os valores iniciais são refinados à medida que as etapas de síntese e desenvolvimento do processo continuam. A utilização de simuladores comerciais com modelos ajustados a cada caso facilita consideravelmente este trabalho.

#### 5. Seleção inicial do equipamento

É importante notar que para se estabelecer as condições de operação, os subsistemas do projeto devem ser estudados: interconectores, reatores e colunas.

#### 6. Política de respostas

É importante definir uma política de respostas como parte da etapa de projeto, que impõe condições na seleção do equipamento. Deve-se ter em conta a incerteza a que está sujeita a falha do equipamento.

#### 7. Controle

O projetista do processo deve ter em mente, desde o princípio, que a planta deve ser controlável. Os esquemas de controle de plantas na etapa de projeto costumam conter erroneamente argumentos qualitativos que ignoram esquemas alternativos dificilmente avaliáveis a nível qualitativo. Para esses, é necessária uma análise quantitativa que pode ser realizada mediante simulação dinâmica do processo para se observar quais sistemas são inerentemente mais estáveis ou mais robustos.

#### 8. Segurança

Os estudos de segurança devem ser levados em consideração em todas as etapas de: investigação, desenvolvimento e projeto.

### II.1.2. Dados e Bancos de Dados

Sob determinado ponto de vista, todos os processos podem ser descritos a partir de dados de propriedades físicas. **Dados cinéticos e de equilíbrio** definem, pelo menos parcialmente, um reator, **dados termodinâmicos** definem a separação vapor/líquido, a solubilidade ou a extração líquido/líquido, e as **propriedades de transporte** definem tamanhos e projetos de equipamentos. Neste sentido, o projeto do processo consiste na manipulação de todos estes dados para determinar o cenário de operação mais econômico do mesmo. Isto requer que o engenheiro de processos busque e utilize estes dados em seu trabalho (Puigjaner *et al.*, 2006).

Daí a importância dos “bancos de dados de propriedades físicas”, que proporcionam dados confiáveis e acessíveis ou diretamente (DECHEMA, DIPPR) ou através de simuladores comerciais (por exemplo, Aspen Plus, Hysys, CHEMCAD, PRO II e gPROMS).

## II.2. Síntese da Bibliografia Fundamental: Poliamidas e Polimerização

Nylon-6 e Nylon-6.6 são responsáveis pela maior parte da produção das poliamidas. Esta classe de polímeros inclui ainda o Nylon-6.10, Nylon-11, Nylon-12 e outros. A produção das poliamidas utilizada para aplicações em peças plásticas é da ordem de 12% da produção total. As poliamidas PA-6.6 e PA-6 e os seus tipos reforçados com fibras de vidro, e em menor escala as demais poliamidas, são consideradas os principais termoplásticos de engenharia, sendo responsáveis, nos Estados Unidos, por 30% do consumo total dos termoplásticos (Wiebeck e Harada, 2005).

As resinas de poliamida apresentam várias propriedades que as colocam, no campo da aplicação, entre os materiais mais nobres, técnicos e versáteis. Todas as poliamidas são higroscópicas, isto é, absorvem água, entretanto, são altamente impermeáveis a gases (CO, CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>, etc.). Podem ser divididas em dois grupos distintos e caracterizadas pelas matérias-primas que as origina. No primeiro grupo encontram-se aquelas polimerizadas a partir de uma Diamina e de um Diácido (ex: PA-6.6, PA-6.10, PA-6.12, etc.). No segundo grupo encontram-se as polimerizadas a partir de um Aminoácido (ex: PA-6, PA-11, PA-12, etc.). Existem ainda outros tipos de poliamida, como a Poliamida-13,

Poliamida-6,9, Poliamida-8, Poliamida-10, entre outras. A Tabela II.1 apresenta alguns tipos de Poliamidas.

Tabela II.1 – Tipos de Poliamida

<b>Poliamida</b>	<b>Fórmula-Monômero-Denominação</b>	<b>Cadeia de Poliamida</b>
6	NH(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> CO – Caprolactama	(...NH(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> CO...) <sub>n</sub>
11	NH <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>10</sub> COOH – Ácido Amino Undecanóico	(...NH <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>10</sub> CO...) <sub>n</sub>
12	NH(CH <sub>2</sub> ) <sub>11</sub> CO – Laurilactama	(...NH(CH <sub>2</sub> ) <sub>11</sub> CO...) <sub>n</sub>
6.10	NH <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> NH <sub>2</sub> – Hexametileno + COOH(CH <sub>2</sub> ) <sub>8</sub> COOH – Ácido Sebáceo	(...NH(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> NHCO(CH <sub>2</sub> ) <sub>8</sub> CO...) <sub>n</sub>
6.12	NH <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> NH <sub>2</sub> – Hexametileno + COOH(CH <sub>2</sub> ) <sub>10</sub> COOH – Ácido Duodecanóico	(...NH(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> NHCO(CH <sub>2</sub> ) <sub>10</sub> CO...) <sub>n</sub>

Tendo em vista a ampla faixa de aplicação das poliamidas, o estudo da modelagem e simulação de processos para obtenção destes polímeros vem crescendo consideravelmente nos últimos anos. Os pesquisadores perceberam a importância da simulação destes processos no início da década de 70, com Giori e Hayes (1970) iniciando os primeiros estudos de modelagem do processo de polimerização de Nylon-6. Os modelos iniciais foram voltados para as tecnologias mais comumente adotadas pela indústria, incluindo reatores VK-tube, reatores tubulares, e reatores em batelada (Amon e Denson, 1980; Gupta *et al.*, 1983; Wajge *et al.*, 1994; Agrawal *et al.*, 2001; Seavey, 2003).

Wajge *et al.* (1994) apresentam um trabalho de simulação de um reator industrial semi-batelada de Nylon-6, com vaporização de ambos, ε-caprolactama (monômero) e água, sendo operado em uma planta na Índia. Simulações computacionais baseadas na modelagem matemática do processo de polimerização são da maior importância para o controle de qualidade, controle de processo e otimização operacional da planta existente, bem como para o projeto de novas plantas similares. Este estudo prediz características

importantes do polímero manufaturado, relacionado-as aos parâmetros característicos do reator. Estas características moleculares incluem a distribuição de peso molecular (DPM), o peso molecular médio ou grau de polimerização ( $M_n$  ou GP), o índice de polidispersão (IPD), a porcentagem de extraíveis em água, a concentração de grupos terminais ( $-NH_2$  e  $-COOH$ ), a concentração de dímeros cíclicos e, a conversão de monômero. As características da reação incluem os parâmetros de transferência de calor e massa, a cinética das reações, a concentração de água alimentada no reator e, a temperatura do fluido na jaqueta do reator.

Para o caso específico de reatores que operam em batelada ou semi-batelada, existem dificuldades adicionais associadas às necessidades de que algumas variáveis de processo obedeçam a trajetórias de *setpoints* (valores de referência) pré-definidas, necessárias para a garantia das especificações do produto final. Variações na viscosidade da massa reacional, ao longo do processo de produção, variações nos valores dos coeficientes de transferência de massa e, variações da capacidade de troca térmica, provocadas pela aderência dos polímeros que se acumulam nas paredes internas do reator a cada processo de produção, somam-se à lista de dificuldades (Antunes *et al.*, 2005; Russel *et al.*, 1998; Clarke-Pringle e MacGregor, 1997; Embiruçu *et al.*, 1996; Friederich e Perne, 1995; Chylla e Haase, 1993). Essas questões fazem com que muitas das estratégias de controle convencional, utilizadas em processos contínuos, não sejam aplicáveis a processos em batelada e semi-batelada (Kozub e MacGregor, 1992).

Ramesh e Gupta (1993) apresentam um trabalho de modelagem de um reator industrial de fluxo autotérmico de Nylon-6 de uma planta na Índia. O reator é autotérmico (ou seja, o calor exotérmico da reação é utilizado para pré-aquecer a alimentação), sendo eficiente em custo e energia. Entretanto, este reator possui um problema associado à sensibilidade dos parâmetros, ou seja, a máxima temperatura é sensível a pequenas mudanças nos valores de alguns parâmetros como, por exemplo, a concentração de água na alimentação do reator, de modo que, cuidados devem ser tomados tanto no projeto quanto na operação. Este estudo revelou que produtos com pesos moleculares idênticos podem ser obtidos usando-se diferentes valores de concentração de água de alimentação. Ajustes foram feitos no modelo para melhorar o seu desempenho e para incorporar variações radiais de temperatura. Este efeito é significativo, uma vez que a condutividade térmica da massa reacional é baixa.

Pimentel e Giudici (2006) apresentam um modelo matemático que foi desenvolvido para simular um processo contínuo de polimerização de PA-6.6, composto por dois reatores em série: um reator tubular com serpentina que opera parcialmente sob condições de fluxo de uma fase e parcialmente sob condições de fluxo de duas fases, seguido por um reator tanque agitado contínuo. Os balanços de momento, calor e massa para os fluxos simples e de duas fases foram considerados no modelo do reator tubular. Taxas de evaporação de hexametilenodiamina e água foram avaliadas de acordo com as equações termodinâmicas de equilíbrio líquido-vapor. Termos de aceleração, gravitação e fricção foram considerados nos cálculos de queda de pressão. O modelo desenvolvido é uma versão mais completa de um modelo anterior (Giudici *et al.*, 1999) e foi testado e validado com dados industriais sob uma larga faixa de condições, incluindo o efeito de catalisador.

Como dito anteriormente, o processo investigado neste trabalho é a polimerização hidrolítica do Nylon-6, a partir do monômero  $\epsilon$ -caprolactama. A cinética de polimerização deste polímero é abordada na Seção II.2.1

Além da polimerização hidrolítica, existem ainda outras rotas possíveis para a polimerização do Nylon-6. A polimerização via aniônica, utiliza a bisimida (Isoftaloil-bis-caprolactama) como iniciador e brometo de magnésio-caprolactama como catalisador. Udipi *et al.* (1997) apresentam um trabalho, sobre polimerização aniônica de Nylon-6, que descreve a química da polimerização e algumas recentes descobertas sobre esta rota alternativa para obtenção deste polímero, particularmente, o efeito da temperatura de polimerização no comportamento cristalino do polímero obtido. Em altas temperaturas, a cristalinidade do polímero é menor. Os resultados deste estudo demonstram que a taxa de polimerização aumenta com o aumento da temperatura e com o aumento da concentração do iniciador. O peso molecular do polímero é afetado diretamente pela concentração do iniciador. Em baixos níveis de concentração de iniciador, o peso molecular diminui com o aumento da concentração do iniciador, o que é um resultado tipicamente esperado. Entretanto, em níveis mais elevados de concentração, à medida que se aumenta a concentração do iniciador, o peso molecular também aumenta, contrariando assim as expectativas.

Davé *et al.* (1997) apresentam um trabalho sobre as características reológicas do Nylon-6, obtido via polimerização aniônica. Este trabalho consiste no estudo da dependência do aumento da viscosidade com o tempo, durante o processo de polimerização via aniônica da caprolactama, utilizando o Isoftaloil-bis-caprolactama como iniciador e brometo de magnésio-caprolactama como catalisador. A viscosidade do sistema (nylon polimerizado e monômero) foi definida a uma faixa de temperatura de 120-160°C por mistura *in situ* e polimerização de duas correntes de caprolactama, uma contendo iniciador e a outra contendo catalisador, entre os pratos de um reômetro. A análise isotérmica das características reológicas foi realizada em cinco diferentes temperaturas para uma dada combinação de iniciador/catalisador. A partir dos resultados obtidos, foi definida a reologia da polimerização via aniônica do Nylon-6 e, também, a correlação entre esta reologia e a cinética da polimerização.

Outra rota existente para a polimerização do Nylon é o processo de polimerização interfacial, que envolve a polimerização de dois monômeros dissolvidos em duas fases imiscíveis, que reagem nas proximidades da interface das duas fases de um sistema líquido-líquido ou gás-líquido. Karode *et al.* (1997) apresentam um trabalho sobre a distribuição de peso molecular na polimerização interfacial, envolvendo o desenvolvimento de modelos para a predição da cinética de formação do filme e da distribuição do peso molecular. As predições do modelo são validadas com os dados experimentais de um sistema não agitado de polimerização de Nylon 6.10. O modelo também prediz os valores máximos, observados experimentalmente, para o peso molecular e para a viscosidade intrínseca, em função da concentração de ácido clorídrico, utilizado como iniciador na reação de polimerização.

Materiais poliméricos com propriedades elásticas, conhecidos como elastômeros termoplásticos, vêm tendo uma importância comercial muito grande nos últimos 20 anos. Okada *et al.* (1999) apresentam um trabalho sobre a utilização do Nylon-6 como modificador de elastômeros. Este estudo teve como foco principal os efeitos da adição do Nylon-6 nas propriedades mecânicas, morfológicas e reológicas de tais elastômeros.

### II.2.1. Descrição do Processo: Cinética de Polimerização Hidrolítica do Nylon-6

Os monômeros são pequenas moléculas, que podem reagir quimicamente com outras do mesmo tipo para formarem moléculas bem maiores, denominadas polímeros. A propriedade fundamental de um polímero é o tamanho da cadeia, que o diferencia dos compostos tradicionais, por apresentar tamanho muito grande e variável. O comprimento dessa cadeia determina, em grande parte, variações significativas nas propriedades desse componente (Wakabayashi, 2007).

O grupo funcional amida (CONH) está presente em todas as poliamidas e, as macromoléculas de PA-6, PA-11 e PA-12 são constituídas de apenas uma única base que possui o número de átomos de carbono correspondente ao número da poliamida. As poliamidas PA-4.6, PA-6.6, PA-6.9, PA-6.10 e PA-6.12 são constituídas de dois materiais base, cada um com um número de átomos de carbono correspondente ao número da poliamida. A PA-6.6, por exemplo, é obtida a partir do ácido adípico, que possui 6 átomos de carbono, e da hexametilenodiamina que também tem 6 átomos de carbono.

O Nylon-6 (PA-6) é obtido a partir do monômero  $\epsilon$ -caprolactama, que é um composto orgânico que possui 6 átomos de carbono. A estrutura química deste polímero, representada pela união de  $x$  moléculas do monômero  $\epsilon$ -caprolactama, está mostrada na Figura II.1.

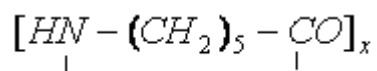


Figura II.1 – Estrutura química do Nylon-6.

A etapa inicial para o desenvolvimento de um modelo cinético da reação, consiste na definição das espécies químicas a serem consideradas. No caso em estudo, em geral, estas espécies incluem: água, caprolactama, dímero cíclico, um terminador ácido monofuncional (no caso, o ácido acético), uma amina monofuncional (no caso, a ciclohexilamina) e o polímero.

No esquema cinético da reação de polimerização, apresentado mais adiante, será visto que a primeira etapa consiste na abertura do anel do monômero  $\epsilon$ -caprolactama, formando o ácido amino-capróico. Neste trabalho, para a determinação do índice de polidispersão, é adotado o tradicional método dos momentos (Seavey *et al.*, 2003), no qual

o ácido amino-capróico é tratado como polímero, o que está de acordo com a aproximação deste método. Para todas as reações de equilíbrio que não envolvem terminador de cadeia, é adotado o esquema e a cinética propostos por Arai *et al.* (1981), amplamente utilizados na maioria dos estudos cinéticos do Nylon-6 publicados. Para a reação de terminação do ácido monofuncional, é adotado o esquema proposto por Gupta e Kumar (1987). É importante destacar que apenas o ácido acético foi utilizado como terminador de cadeia.

As espécies não-poliméricas geralmente envolvidas nos processos de polimerização hidrolítica do Nylon-6 são: água (W), caprolactama (CL), ácido acético (AA), dímero cíclico (CD) e ciclohexilamina (CHA). A Figura II.2 mostra as fórmulas destas espécies químicas e a Tabela II.2 mostra as correspondentes fórmulas químicas.

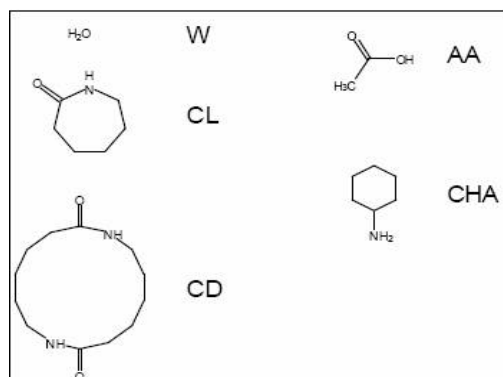


Figura II.2 – Espécies não-poliméricas envolvidas na polimerização hidrolítica do Nylon-6.

Tabela II.2 – Fórmulas químicas das espécies não-poliméricas

<b>Espécie não-polimérica</b>	<b>Fórmula Química</b>
Água	H <sub>2</sub> O
Caprolactama	C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> NO
Dímero Cíclico	C <sub>12</sub> H <sub>22</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
Ácido Acético	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>
Ciclohexilamina	C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> N

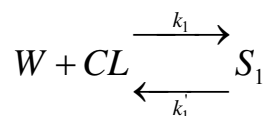


O ácido acético foi escolhido como terminador ácido monofuncional por ser o mais utilizado em processos industriais e, principalmente, por ser um produto tolerável pelo corpo humano, uma vez que este trabalho tem como objetivo o desenvolvimento de matérias para prototipagem rápida para biofabricação. Normalmente é utilizada uma faixa de concentração de 0,1 a 0,7 mol de terminador por 100 moles de caprolactama, o que equivale a uma faixa de 0,5 a 3,7 g de ácido acético por kg de caprolactama. A quantidade mais utilizada pela indústria encontra-se em um patamar próximo ao limite superior desta faixa, em torno de 3,1 g/kg de caprolactama.

Os principais estudos de modelagem da reação de polimerização do Nylon-6, relatados na literatura, ignoram a formação de oligômeros cíclicos superiores (trímeros, tetrâmeros, pentâmeros e hexâmeros), considerando somente a formação de dímeros (Wajge *et al.*, 1994; Ramesh e Gupta, 1993; Seavey *et al.*, 2003). Estes estudos se apóiam na suposição de que a maioria dos oligômeros cíclicos exista como dímero (Arai *et al.*, 1981; Gupta e Kumar, 1987).

Um esquema cinético das reações envolvidas na polimerização hidrolítica do Nylon-6 é mostrado a seguir. É importante destacar que o equilíbrio das reações reversíveis está deslocado para o lado direito, ou seja,  $k$  é maior que  $k'$ .

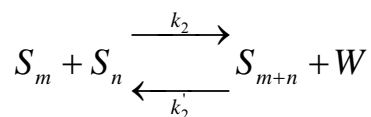
**1. Abertura dos anéis:** reação de abertura do anel do monômero  $\epsilon$ -caprolactama (CL), formando o ácido amino-capróico ( $S_1$ ), onde W simboliza uma molécula de água.



## 2. Reação de polimerização por policondensation

A reação de polimerização por policondensation envolve a eliminação de água pela junção de duas cadeias de polímero. A reação ocorre quando um grupo terminal amina realiza um ataque nucleofílico em um grupo terminal carboxílico para formar um grupo amida. A reação reversa envolve o ataque nucleofílico de água no grupo amida. Dessa forma, neste trabalho, são consideradas reações de policondensation as reações que envolvem o ataque de espécies poliméricas em crescimento contendo grupos terminais (amina ou carboxílico), de acordo com Seavey *et al.* (2003). O grupo amina do ácido amino-capróico e o grupo terminal amina das espécies poliméricas pode atacar o grupo

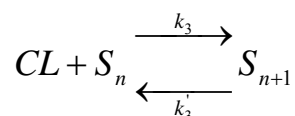
carboxílico de outras moléculas do ácido amino-capróico e o grupo terminal carboxílico de outras espécies poliméricas.



onde,  $S_m$ ,  $S_n$  e  $S_{m+n}$  são moléculas de polímero, para  $m$  e  $n = 1, 2, 3, \dots$ , tendo a água como um subproduto da reação, e  $S_{m+n}$  é a molécula do polímero com comprimento  $(m+n)$  formado como resultado da reação entre  $S_m$  e  $S_n$ .

### 3. Reação de polimerização por poliadição

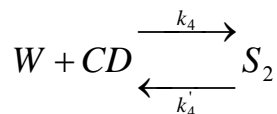
A reação de polimerização por poliadição ocorre quando um grupo terminal amina de uma molécula de nylon abre o anel da caprolactama. Assim, são consideradas reações de poliadição à caprolactama as reações que envolvem uma espécie polimérica em crescimento e um grupo terminal amina.



Onde,  $S_n$  é um polímero em fase de crescimento e  $CL$  é o monômero  $\epsilon$ -caprolactama que está sendo adicionado a  $S_n$ , para formar o polímero  $S_{n+1}$ .

### 4. Reação de abertura do anel do dímero cíclico

O dímero cíclico reage com a água da mesma forma que a caprolactama. Uma representação desta reação é mostrada na equação abaixo.



O dímero cíclico é um oligômero cíclico contendo apenas dois grupos monoméricos na molécula. Na Figura II.3 pode-se observar o esquema da reação de abertura dos anéis do dímero cíclico.

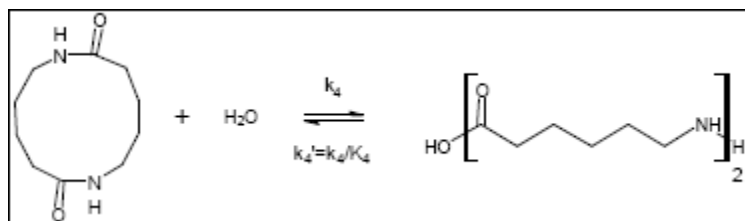
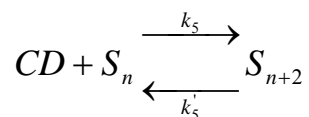


Figura II.3 – Esquema da reação de abertura dos anéis do dímero cíclico.

### 5. Reação de poliadição do dímero cíclico

A reação de poliadição do dímero cíclico é análoga à reação de poliadição da caprolactama. Envolve o ataque de um grupo terminal amina de uma espécie polimérica ao anel do dímero. Uma representação desta reação é mostrada abaixo.



Na Figura II.4 pode-se observar o esquema da reação de poliadição do dímero cíclico.

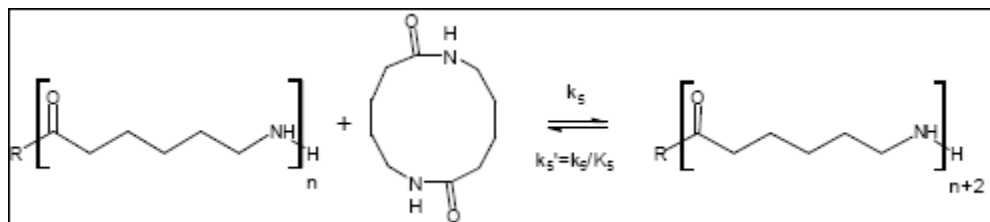


Figura II.4 – Esquema da reação de poliadição do dímero cíclico.

Em função da complexidade e, principalmente, da indisponibilidade de dados na literatura (taxas e constantes de reação), outras reações de ciclização geralmente são omitidas. Dessa forma, como dito anteriormente, as correspondentes reações envolvendo os demais oligômeros cíclicos superiores (trímero, tetrâmero, pentâmero e hexâmero) muitas vezes não são consideradas. Por um lado, alguns estudos mostram que os dímeros cíclicos representam a maior parte dos oligômeros cíclicos totais, e podem ser usados como uma boa aproximação dos cíclicos totais presentes. Por outro lado, outros estudos estão mostrando que a reatividade dos polímeros é independente do comprimento da cadeia, e que ocorre formação e consumo de dímeros e oligômeros cíclicos de cadeia maior. Filippini

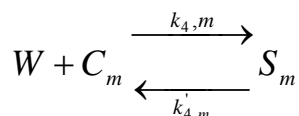
(1990) apresenta os resultados de um estudo para a determinação da composição de oligômeros cíclicos na posição de equilíbrio da polimerização do Nylon-6 (Tabela II.3). Neste estudo, o Nylon-6 foi polimerizado durante 48 horas nas temperaturas mostradas na Tabela II.3. A análise dos dados mostra que, na condição de equilíbrio, os oligômeros cíclicos superiores estão presentes em proporções aproximadas às do dímero cíclico.

Tabela II.3 – Concentrações de oligômeros cíclicos (% em peso) na condição de equilíbrio da polimerização do Nylon-6 (Filippini, 1990)

Oligômero	250°C	220°C	180°C
X	%p/p	%p/p	%p/p
1	7,8	6,15	1,92
2	1,13	0,90	0,29
3	0,78	0,58	0,20
4	0,59	0,43	0,14
5	0,45	0,34	0,11
6	0,34	0,27	0,07

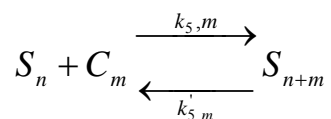
Levando em conta estes estudos e visando analisar a influência da presença dos oligômeros cíclicos superiores no processo de polimerização e nas características finais do polímero, o esquema cinético apresentado neste trabalho foi generalizado para estes oligômeros.

#### 4.1. Reação de abertura do anel do oligômero cíclico



Onde,  $m = 2, 3, \dots, 5$ .

### 5.1. Reação de poliadição do oligômero cíclico



No esquema apresentado, foram ignoradas reações paralelas tais como reações de degradação termo-oxidativa que ocorrem em presença de oxigênio a elevadas temperaturas e reações de transamidação (permuta de amidas), que envolvem o ataque de um grupo amida polimérico por um grupo terminal amina. As reações de degradação produzem monóxido de carbono, dióxido de carbono, acetaldeído, formaldeído e metanol. Estas reações não ocorrem na prática porque o oxigênio é excluído nos processos industriais de polimerização do Nylon-6. As reações de transamidação, por sua vez, resultam numa permuta de grupos terminais e numa distribuição aleatória do peso molecular. Estas reações podem ser negligenciadas, uma vez que não afetam as concentrações do polímero e dos grupos terminais poliméricos, bem como o peso molecular numérico médio.

Assim, pode-se concluir que, a cinética da reação de polimerização hidrolítica do Nylon-6 envolve, além das reações principais (abertura dos anéis da  $\epsilon$ -caprolactama (CL) pela água (W), com formação do ácido amino-capróico ( $S_1$ ), poliadição e policondensação), algumas reações paralelas: formação dos oligômeros cíclicos, desaminação e peroxidação da caprolactama. Destas, as mais importantes estão associadas aos oligômeros cíclicos, uma vez que a presença destes compostos no produto final tem impacto nas propriedades mecânicas do polímero formado, causando sérios problemas no processamento do mesmo.

### 6. Reações com finalizadores de cadeia

Ácidos monofuncionais, também denominados terminadores de cadeia, reagem com o grupo terminal amina, para formar espécies poliméricas com o grupo amina “bloqueado” e água (Figura II.5). O mecanismo da reação com terminadores de cadeia é o mesmo das outras reações de condensação. Assim, será assumida uma expressão idêntica à das outras reações de condensação para a constante da taxa, como sugerido por Agrawal *et al.* (2001). Todas as espécies poliméricas podem reagir com ácidos monofuncionais.

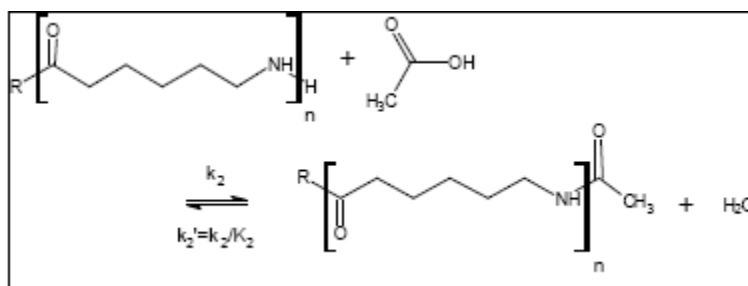


Figura II.5 – Esquema da reação de terminação do ácido monofuncional.

Aminas monofuncionais, quando utilizadas no processo de reação de polimerização do Nylon-6, atuam como terminadores de cadeia, reagindo com o grupo terminal carboxílico para formar espécies poliméricas com o grupo carboxílico “bloqueado” e água (Figura II.6).

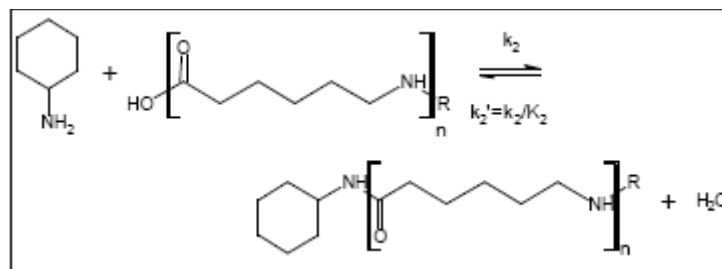


Figura II.6 – Esquema da reação de terminação da amina monofuncional.

A amina monofuncional pode também ser adicionada à caprolactama. O esquema desta reação é mostrado na Figura II.7. Para evitar uma complexidade desnecessária, normalmente não é considerada a adição da amina monofuncional ao dímero cíclico, pois as concentrações de ambas as espécies são usualmente baixas.

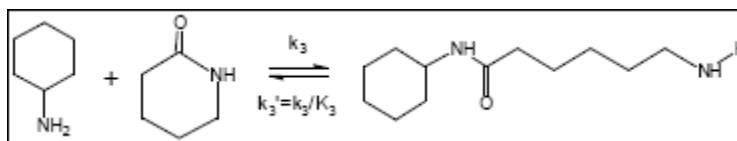


Figura II.7 – Esquema da reação de adição da amina monofuncional à caprolactama.

Os valores disponíveis e amplamente adotados na literatura para as constantes das taxas das principais reações de equilíbrio da polimerização do Nylon-6 foram obtidos

experimentalmente para uma faixa de temperatura de 230<sup>0</sup> a 280<sup>0</sup>C e para uma concentração inicial de água entre 0,42 e 1,18 mol/kg de monômero, o que equivale a adição de 7,56 a 21,24 g de água por kg de caprolactama alimentada no reator. A indústria nacional utiliza o equivalente a 32,14 g de água/kg de caprolactama para processos em batelada a 260<sup>0</sup>C. A Tabela II.4 mostra os parâmetros das principais reações de equilíbrio dadas por Seavey *et al.* (2003). Assim, pode-se observar que, as principais reações de equilíbrio são: 1) abertura do anel da caprolactama, 2) policondensação, 3) poliadição, 4) abertura do anel do oligômero cíclico, 5) poliadição do oligômero cíclico e 6) terminação de cadeia. O ácido monofuncional reage através do mecanismo de condensação, enquanto a amina monofuncional reage através de ambos os mecanismos: policondensação da amina monofuncional e adição de amina monofuncional à caprolactama.

Tabela II.4 – Constantes das taxas para as principais reações de equilíbrio (Seavey *et al.*, 2003)

Expressão da constante da taxa	$k_i = A_i^o \cdot \exp(-E_i^o/RT) + A_i^c \cdot \exp(-E_i^c/RT) \cdot [T-COOH]$					
Expressão da constante de equilíbrio	$K_i = k_i/k_i' = \exp[(\Delta S_i - \Delta H_i/T)/R]$					
I	$A_i^o$ (kg/mol.s)	$E_i^o$ (J/mol)	$A_i^c$ (kg <sup>2</sup> /mol <sup>2</sup> .s)	$E_i^c$ (J/mol)	$\Delta H_i$ (J/mol)	$\Delta S_i$ (J/mol.K)
1	$1.66 \times 10^2$	$8.32 \times 10^4$	$1.20 \times 10^4$	$7.87 \times 10^4$	$8.03 \times 10^3$	-33.01
2	$5.26 \times 10^6$	$9.74 \times 10^4$	$3.37 \times 10^6$	$8.65 \times 10^4$	$-2.49 \times 10^4$	3.951
3	$7.93 \times 10^5$	$9.56 \times 10^4$	$4.55 \times 10^6$	$8.42 \times 10^4$	$-1.69 \times 10^4$	-29.08
4	$2.38 \times 10^8$	$1.76 \times 10^5$	$6.47 \times 10^8$	$1.57 \times 10^5$	$-4.02 \times 10^4$	-60.79
5	$7.14 \times 10^4$	$8.92 \times 10^4$	$8.36 \times 10^5$	$8.54 \times 10^4$	$-1.33 \times 10^4$	2.439

Os cálculos necessários para o desenvolvimento do simulador de processo (cálculo dos momentos da distribuição de peso molecular e balanços de massa e energia das espécies envolvidas) serão mostrados mais adiante (Capítulo V), sendo derivadas as correspondentes expressões das taxas.

### II.3. Prototipagem Rápida (RP)

Entre os grandes avanços da era moderna, encontra-se, sem dúvida, a tecnologia da construção de protótipos ou modelos em curto espaço de tempo. Por isso mesmo, essa tecnologia tornou-se conhecida como Prototipagem Rápida, em contraposição aos métodos tradicionais, que demoravam semanas ou meses.

No passado, um modelo era, obrigatoriamente, uma réplica de um determinado objeto, construído a partir de uma moldagem direta, com materiais específicos para esse fim, como gesso, alginato, silicones, entre outros. O gesso foi utilizado pela velha civilização egípcia para reprodução da face humana (Figura II.8). Algumas dessas máscaras podem ser vistas no Museu do Cairo.



Figura II.8 – Reprodução em gesso da face humana. Museu do Cairo, Egito.

Posteriormente, já na era da Informática, foi possível projetar um desenho e transformá-lo em modelo. Esse processo, todavia, se baseava em um método de subtração, isto é, a partir de um bloco de matéria prima, eliminava-se o desnecessário e buscava-se aproximar o modelo, o máximo possível, do desenho projetado. Com a evolução da tecnologia, foi criada a Prototipagem Rápida (RP - Rapid Prototyping), que permite a construção de um modelo em poucos dias ou horas, a partir da materialização de desenhos ou modelos virtuais projetados no computador, através dos programas CAD (*computer aided design*), CAM (*computer aided manufacturing*), CAE (*computer aided engineering*) e outros, com fidelidade absoluta (Figura II.9). Esse processo se caracteriza por ser um processo construtivo automático, fabricando um objeto físico, diretamente a partir de um desenho gerado em arquivos STL (formato de uma rede de triângulos) de fatiamento de sólidos virtuais. Tais métodos são bastante peculiares, uma vez que eles agregam e ligam



materiais, camada a camada, de forma a constituir o objeto desejado, e oferecem diversas vantagens, em muitas aplicações, se comparados aos processos de fabricação clássicos, baseados na remoção de material (Belforte, 1993; Kaplan, 1990).



Figura II.9 – Utilização da Prototipagem Rápida para reproduzir a face humana.

Desenvolvida há cerca de duas décadas pela área de Engenharia Industrial, a Prototipagem Rápida foi adotada rapidamente pelas indústrias automobilísticas, aeronáuticas, navais e de bens de consumo (Figura II.10).



Figura II.10 – Áreas de aplicação da Prototipagem Rápida (Wohlers, 2001).

Na área industrial, os modelos rápidos são obtidos a partir de desenhos virtuais projetados no computador, através de programas como CAD, CAM, CAE, os quais são transportados do computador para uma máquina responsável pela sua materialização. Os modelos podem assim ser construídos em diversos materiais, conforme sua destinação.

Existem várias técnicas de Prototipagem Rápida. As mais utilizadas são a Estereolitografia (SLA), a Sinterização Seletiva a Laser (SLS), a Impressão Tridimensional (3D printing), a Modelagem por Deposição Fundida (FDM), a PolyJet e a “Thermojet” (MJM) (Jacobs, 1996).

Todas as técnicas de Prototipagem Rápida se baseiam no mesmo princípio de sinterização, aglutinação, polimerização ou solidificação de camada por camada do material, em que serão construídas as fatias do modelo virtual, transportadas do computador para a máquina de RP, independente da natureza desse material, tais como, pó (cerâmicos, plásticos ou metálicos), filetes plásticos, resina líquida ou outros. Portanto, as máquinas de RP, apresentam basicamente as mesmas características: uma plataforma, que se movimenta no sentido vertical, onde as fatias do modelo são construídas e empilhadas; um distribuidor do material sobre a plataforma, que se movimenta em direção horizontal; e um polimerizador, geralmente laser de CO<sub>2</sub> ou UV.

Dentre as técnicas existentes, neste projeto será focalizada a Sinterização Seletiva à Laser (SLS), devido à utilização do Nylon como material para construção de protótipo e, pelo fato de estar disponível no Laboratório LOPCA um laser de CO<sub>2</sub> em uma máquina experimental para Prototipagem Rápida (Jardini, 2001; Jardim *et al.*, 2006).

A prototipagem rápida é também utilizada como ferramenta na produção de partes específicas para reconstrução de órgãos, tecidos e elementos de biofabricação (BIOFABRIS – Instituto Nacional de Biofabricação – 2009).

### *II.3.1. Sinterização Seletiva a Laser (SLS)*

O sistema ***Selective Laser Sintering – SLS*** (Sinterização Seletiva a Laser), como o próprio nome sugere, é a sinterização localizada de um material termoplástico, pela ação do calor de um raio infravermelho de laser de CO<sub>2</sub>, contido numa máquina específica. Existem, atualmente, dois sistemas de sinterização disponíveis: o DTM, americano, e o EOS, antigo sistema alemão, hoje incorporado pela companhia americana 3D Systems (Bourell *et al.*, 1992).

A sinterização é um processo tecnológico em que as partículas de um material são unidas umas às outras, quando sujeitas às temperaturas inferiores à temperatura de fusão.

No entanto, atualmente, os processos de sinterização são mais processos de fusão do que propriamente de sinterização.

A variedade de materiais adaptada para uso de SLS é consideravelmente maior do que para os processos de RP que requerem uma classe específica de componentes químicos, tais como os fotopolímeros. Com materiais amorfos, o calor do laser provoca o amolecimento e ligação das partículas do pó umas às outras, nos seus pontos de contato, formando uma massa sólida. Com materiais cristalinos, o calor causa a fusão da camada do pó, formando um líquido que endurece com o arrefecimento até se tornar sólido. Materiais usados para SLS incluem Nylon, PVC, Policarbonato, cera de fundição, metal (granulação aço/cobre) e ABS.

A máquina SLS aceita qualquer material como, elastômeros, cerâmica, termoplásticos, compósitos e metais. Ela se constitui das seguintes partes:

- 1) um laser de CO<sub>2</sub>, com sistema óptico e espelhos robóticos;
- 2) uma plataforma, que se movimenta em uma direção Z;
- 3) um cartucho, que armazena o pó e o distribui uniformemente sobre a plataforma.

O sistema funciona com o laser percorrendo ou escaneando a superfície da camada de pó depositada e regularizada pelo cartucho de alimentação, aquecendo as partículas e aglutinando-as, até formar uma camada sólida.

Uma vez solidificada a primeira camada, os espelhos apontam novamente o laser para um ponto específico, a plataforma se movimenta para baixo e o cartucho adiciona nova camada de pó e assim, sucessivamente, até a solidificação da última camada. A peça é formada dentro de um cilindro de pó (Figura II.11), suportado por um êmbolo móvel.

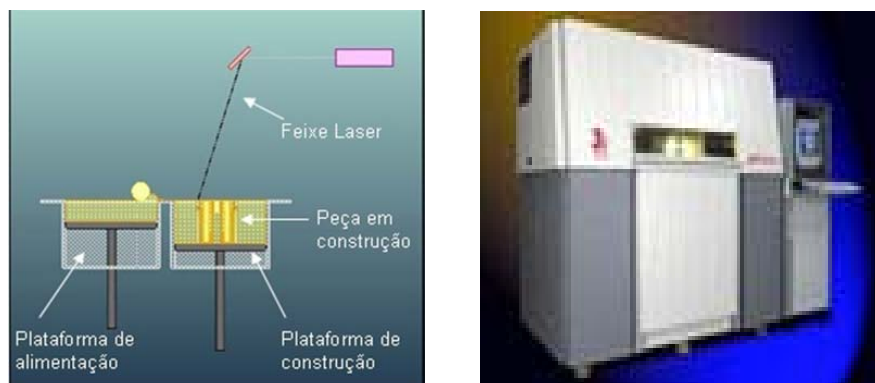


Figura II.11 – Esquema e sistema SLS.

O laser de dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ), de 50W, produz radiação infravermelha em um comprimento de onda de 10.600 nm que é absorvido por muitos materiais, resultando no aumento da sua temperatura.

A câmara da peça em construção é purgada com um gás inerte, e aquecida até próximo da temperatura de transição vítrea do material. Manter o ambiente aquecido reduz a energia adicional do laser, necessária para aquecer o pó até a temperatura de sinterização. Também reduz a contração térmica das camadas durante a fabricação, o que ajuda a reduzir a distorção da peça, melhorando a estabilidade dimensional.

A extração da peça do meio pó é diferente dos procedimentos usados nas peças fabricadas com resinas líquidas. Após todas as camadas estarem construídas, o êmbolo com a peça é elevado. Uma quantidade do pó excedente se soltará, e uma espátula poderá ser usada para remover o pó adicional. O pó pode ser repostado dentro dos cartuchos para reutilização.

Modelos e protótipos em Nylon (Figura II.12) podem ser produzidos para diversas aplicações, sendo um dos materiais de Prototipagem Rápida de maior durabilidade, entre os que estão atualmente disponíveis na indústria, bem como de substancial resistência térmica e química. A qualidade do protótipo final depende das propriedades intrínsecas do Nylon-6 e, portanto, justifica-se avaliar as diferentes resinas a serem obtidas neste trabalho.



Figura II.12 – Modelos e protótipos em Nylon produzidos por SLS.

#### II.4. Conclusões

O Nylon-6 apresenta várias propriedades que o coloca, no campo da aplicação, entre os materiais mais nobres, técnicos e versáteis. É um polímero com excelentes propriedades mecânicas e térmicas, higroscópico, e altamente impermeável a gases ( $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{NH}_3$ , etc.). Tendo em vista a ampla faixa de aplicação das poliamidas, o estudo da modelagem e simulação de processos para obtenção destes polímeros vem crescendo

consideravelmente nos últimos anos. Para o caso específico de reatores que operam em batelada ou semi-batelada, existem dificuldades adicionais associadas às necessidades de que algumas variáveis de processo obedeçam a trajetórias de *setpoints* (valores de referência) pré-definidas, necessárias para a garantia das especificações do produto final. Variações na viscosidade da massa reacional, ao longo do processo de produção, variações nos valores dos coeficientes de transferência de massa e, variações da capacidade de troca térmica, provocadas pela aderência dos polímeros que se acumulam nas paredes internas do reator a cada processo de produção, somam-se à lista de dificuldades. Essas questões fazem com que muitas das estratégias de controle convencional, utilizadas em processos contínuos, não sejam aplicáveis a processos em batelada e semi-batelada.

A tecnologia de Prototipagem Rápida está entre os grandes avanços da era moderna, e é conhecida por esse nome por consistir em uma técnica de construção de protótipos ou modelos em curto espaço de tempo. Modelos e protótipos em Nylon podem ser produzidos para diversas aplicações, sendo um dos materiais de maior durabilidade entre os que estão atualmente disponíveis na indústria. A qualidade do protótipo final depende das propriedades intrínsecas do Nylon-6 e, dessa forma, no próximo capítulo são abordadas as características necessárias, requeridas para que o polímero seja aplicado satisfatoriamente na RP. Serão apresentados também os materiais e métodos utilizados para a obtenção e caracterização do polímero produzido, incluindo uma descrição detalhada das etapas compreendidas em uma batelada (ou corrida completa) para obtenção do Nylon-6 através da rota hidrolítica de polimerização.

## CAPÍTULO III

### CAPÍTULO III. Materiais e Métodos

#### Objetivos do Capítulo

Neste capítulo são apresentados os materiais e a metodologia utilizada nos ensaios experimentais. As etapas compreendidas de uma batelada (ou corrida completa) na unidade experimental de polimerização são descritas. Os equipamentos e métodos utilizados para caracterização dos “*grades*” de polímero obtidos em laboratório, e “*grades*” de polímero industrial também são mostrados. Por fim, é feita uma descrição do equipamento e do princípio básico do processo de Prototipagem Rápida (RP), a ser utilizado na produção de moldes e modelos tridimensionais usando o polímero produzido, incluindo prospecção realizada em Empresas para avaliar as propriedades requeridas para aplicação do polímero na RP.

#### III.1. Unidade Experimental de Polimerização

Uma unidade experimental de polimerização em batelada foi projetada, construída, e utilizada para o desenvolvimento do trabalho. Esta unidade é constituída por um reator de polimerização (autoclave), um sistema de suprimento de nitrogênio (cilindros), um sistema de vácuo (bomba de vácuo), e um sistema de suprimento de água para refrigeração e lavagem. No **APÊNDICE I** é apresentada uma descrição mais detalhada da unidade experimental.

Uma batelada ou corrida completa, através da utilização do método de polimerização hidrolítica do Nylon-6, compreende basicamente as seguintes etapas:

##### 1. Abertura dos anéis da $\epsilon$ -caprolactama.

a) O reator é inicialmente inertizado, através de três injeções sucessivas de nitrogênio (na faixa de pressão de 0,2 a 0,5 kgf/cm<sup>2</sup>) e purga com bomba de vácuo.

- b) A  $\epsilon$ -caprolactama sólida é alimentada no reator, juntamente com a água e o ácido acético. A mistura é homogeneizada com agitação (36rpm) à medida que a temperatura vai aumentando dentro do reator.
- c) Quando a temperatura do reator atinge 90°C, três injeções de nitrogênio e purga com bomba de vácuo são novamente realizadas, visando manter a mistura em atmosfera inerte, garantindo a ausência de oxigênio dentro do reator durante a reação de polimerização.
- d) Em seguida, a massa reacional continua sendo aquecida sob agitação até a temperatura de 260°C, em 2 horas de reação. Neste ponto, ocorre então a abertura dos anéis da  $\epsilon$ -caprolactama, com a formação do ácido amino-capróico. Nessa temperatura, a massa reacional líquida torna-se superaquecida e, além da dessorção pela superfície livre do líquido, ocorre também a dessorção pela formação de bolhas, provocando a vaporização da água e de uma pequena quantidade da  $\epsilon$ -caprolactama. Por este motivo, pode ser necessária a utilização de uma válvula de controle para aliviar a pressão, sempre que a mesma ultrapassar o valor previamente estabelecido. Vale ressaltar que o aumento de pressão também é necessário para que a etapa de abertura dos anéis seja completada e, caso não ocorra aumento de pressão suficiente durante esta etapa, pode-se injetar nitrogênio dentro do reator, atingindo-se assim um valor pré-estabelecido de pressão, baseado em dados de processos industriais (Figuras III.1 e III.2).

## 2. Reação de Poliadição

- a) A mistura é mantida em 260°C por 3 horas, sob pressão de 4 kgf/cm<sup>2</sup> na primeira hora, e conseqüente decréscimo de pressão após duas horas, ocorrendo, então, a reação exotérmica de poliadição do ácido amino-capróico linear. Caso não ocorra a despressurização da reação até o nível da pressão atmosférica, deve-se acionar o sistema de vácuo para que a próxima etapa da reação aconteça.

## 3. Reação de Policondensação

- a) Prossegue-se a despressurização, por acionamento da bomba de vácuo, por cerca de 2 horas, atingindo-se assim o nível de -500 mmHg, para que ocorra a retirada da água, propiciando a reação de policondensação, na qual ocorre a junção das cadeias formadas na etapa anterior, minimizando a dispersão, ou seja, levando à formação de cadeias poliméricas de tamanho uniforme.

#### 4. Retirada e Purificação do polímero

a) A bomba de vácuo é desligada e o polímero é retirado do reator, na forma pastosa, pela abertura da válvula localizada no fundo do reator, mediante pressurização com nitrogênio, caso seja necessário.

b) São realizadas 3 lavagens sucessivas com uma proporção em volume polímero:água destilada de 1:3. Por último, após a etapa de lavagem, o polímero é colocado para secar em estufa à vácuo, a uma temperatura de 100<sup>0</sup>C por 24 horas, para remoção de umidade, sendo em seguida armazenado para posterior caracterização de suas propriedades.

As Figuras III.1 e III.2 mostram os perfis típicos de temperatura e pressão para o processo industrial em batelada de polimerização hidrolítica do Nylon-6.

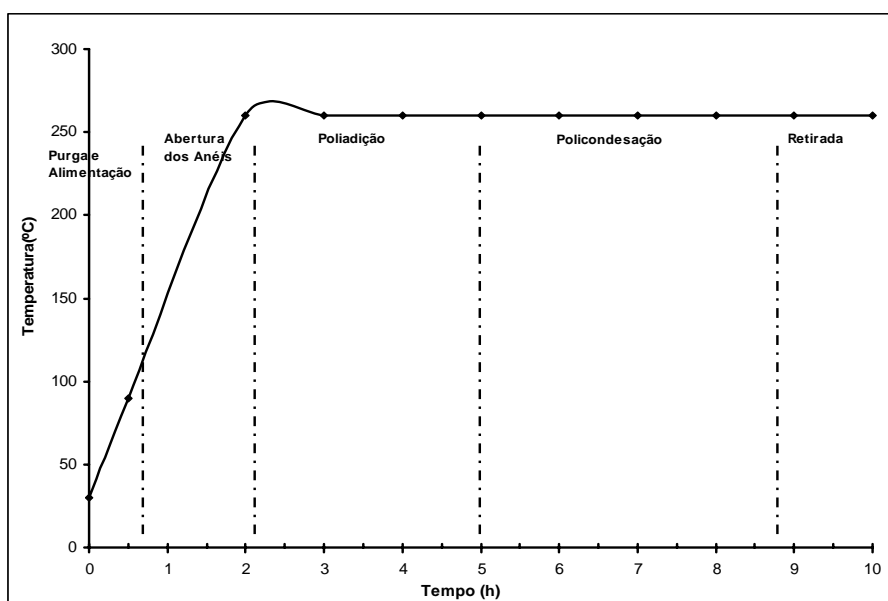


Figura III.1 – Perfil típico da temperatura em função do tempo do processo industrial de polimerização do Nylon-6.



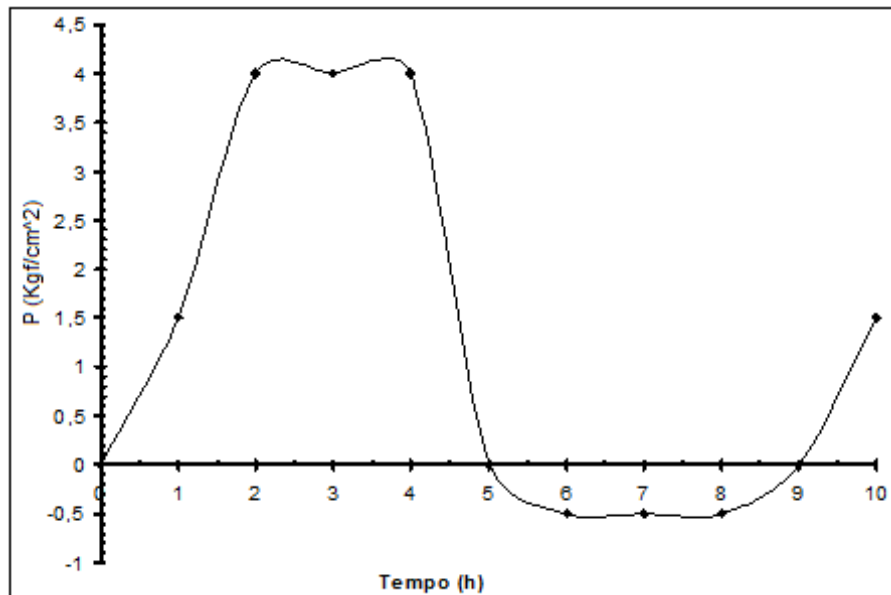


Figura III.2– Perfil típico da pressão em função do tempo do processo industrial de polimerização do Nylon-6.

Nos experimentos realizados em laboratório para obtenção do Nylon-6, os perfis típicos de temperatura e pressão em função do tempo, utilizados em processos industriais, foram utilizados como referência para controle do processo e obtenção, na unidade experimental, de “grades” de polímero com propriedades especificadas.

### III.2. Caracterização do Polímero

Para caracterizar e avaliar a qualidade dos “grades” de polímero obtidos na unidade experimental de polimerização, análises de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) e Osmometria de Pressão de Vapor (VPO) foram realizadas. Com o objetivo de comparar o produto obtido na unidade com “grades” de Nylon-6 produzidos na indústria, análises também foram realizadas para alguns polímeros industriais:

- MAZMID B150 - amostra fornecida pela Empresa Mazzaferro, caracterizada como sendo um Nylon-6 de baixa viscosidade destinada à moldagem por injeção. Por suas excelentes propriedades mecânicas e facilidade de moldagem, permite sua utilização nos mais variados campos, tais como, indústria automobilística, eletrodomésticos, eletroeletrônica, móveis e habitação;

- MAZMID B153 - amostra fornecida pela Empresa Mazzaferro, caracterizada como sendo estabilizada ao calor, destinada à moldagem por injeção. Foi criada para atender a componentes que necessitam uma maior resistência térmica com a manutenção da cor natural da Poliamida. É indicado para peças submetidas a uma ação térmica constante, que necessitem manter suas propriedades otimizadas. Peças automobilísticas, bobinas elétricas, componentes de eletrodomésticos e máquinas são alguns campos de uso de Poliamida-6 estabilizado ao calor;
- B 300 – amostra fornecida pela Empresa Polyform, de baixa viscosidade, destinada à moldagem por injeção e produção de compostos (resina base);
- B 400 – amostra fornecida pela Empresa Polyform, de alta viscosidade, destinada à extrusão de filmes, tarugos e outras aplicações.

### *III.2.1. Análises de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)*

Propriedades térmicas do polímero, tais como, temperatura de fusão ( $T_m$ ), entalpia de fusão ( $\Delta H_m$ ), temperatura de cristalização ( $T_c$ ) e grau de cristalinidade (% de cristalinidade) foram identificadas e, em seguida, uma comparação foi realizada entre as propriedades dos “grades” de polímero produzidos em laboratório e propriedades descritas na literatura como sendo características do Nylon-6, como também foi feita a comparação com as propriedades de “grades” de Nylon-6 industrial.

Para caracterização das propriedades térmicas, análises dinâmicas foram feitas, com taxa de aquecimento de  $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min.}$ , e faixa de temperatura de  $25\text{ a }300\text{ }^{\circ}\text{C}$ , com purga de gás nitrogênio de  $45\text{ ml}/\text{min.}$  As amostras, com massa variando entre  $6\text{ e }9\text{ mg}$ , foram colocadas em panela de alumínio de  $40\text{ }\mu\text{l}$ , com tampa furada, e fechada sob pressão. As amostras foram aquecidas para obtenção da temperatura de fusão ( $T_m$ ) e, em seguida, resfriadas, para a obtenção da temperatura de cristalização ( $T_c$ ) das mesmas. As análises foram realizadas em calorímetro Mettler Toledo DSC 823e.

### III.2.2. Osmometria de Pressão de Vapor (VPO)

A técnica de osmometria de pressão de vapor tem sido utilizada com sucesso na determinação de peso molecular de compostos orgânicos e de polímeros. Alguns polímeros apresentam um alto grau de polidispersão, consistindo em uma mistura de muitas espécies moleculares. O peso molecular, neste caso, é representado por um valor médio. Dessa forma, para uma determinada amostra de polímero, o número de moles de uma amostra (N) é a soma do número de moles sobre cada espécie molecular ( $n_i$ ) contidos em uma determinada massa de polímero e pode ser expresso como:

$$N = \sum_{i=1}^{\infty} n_i \quad (\text{III.1})$$

A massa total da amostra ( $m_t$ ) é similarmente a soma da massa de cada espécie ( $m_i$ ), assim:

$$m_t = \sum_{i=1}^{\infty} m_i = \sum_{i=1}^{\infty} n_i M_i \quad (\text{III.2})$$

Em que  $M_i$  é o peso molecular de cada espécie de tamanho  $i$ , e, dessa forma, tem-se:

$$\overline{M}_n = \frac{m_t}{N} = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} n_i M_i}{\sum_{i=1}^{\infty} n_i} \quad (\text{III.3})$$

$\overline{M}_n$  representa o peso molecular médio numérico e é a propriedade obtida através do emprego de métodos baseados em propriedades coligativas.

A técnica de osmometria de pressão de vapor (VPO) para determinação de peso molecular é baseada em medidas de propriedades coligativas. A relação entre propriedades coligativas e peso molecular médio numérico é válida para soluções diluídas e baseia-se no fato de que, nestas condições, a atividade do soluto torna-se igual à sua fração molar. Pode-se verificar também, que a atividade do solvente, nestas condições, é igual à sua fração molar e, como consequência, a depressão da atividade do solvente pelo soluto é igual à fração molar do soluto. Portanto, em osmometria de pressão de vapor, o abaixamento da pressão de vapor em relação ao solvente puro é proporcional à quantidade de soluto não volátil adicionada (Ramos e Moura, 2009).

A osmometria de pressão de vapor é uma técnica diferencial termoeétrica, onde o que ocorre é uma pequena variação de temperatura devido às diferentes taxas de evaporação do solvente após a adição de gotas de soluções de concentrações diferentes nos termistores que estão em equilíbrio sob atmosfera saturada pelo vapor do solvente.

O osmômetro possui dois circuitos termistores (Figura III.3) que sofrem variação de resistência proporcional à variação de temperatura em que,  $\Delta R$  é a variação da resistência,  $R_0$  é uma resistência de referência,  $\alpha$  uma constante de proporcionalidade e  $\Delta T$  é a variação de temperatura.

$$\Delta R = R_0 \alpha \Delta T \quad (\text{III.4})$$

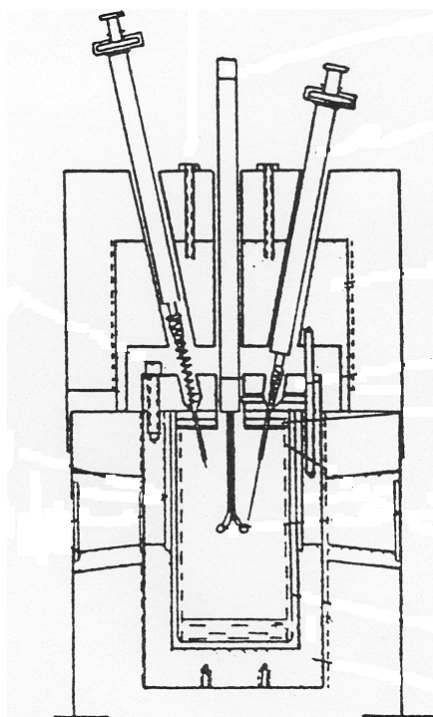


Figura III.3 – Esquema simplificado do osmômetro de pressão de vapor.

Sendo assim, em um ambiente saturado pelo solvente, goteja-se uma pequena quantidade do solvente em um dos termistores, e no outro se goteja a solução do mesmo solvente que satura o ambiente com conhecida concentração mássica do soluto para o qual se deseja determinar o peso molecular. Neste ensaio, ao injetar uma pequena gota da solução em um dos termistores ocorrerá uma pequena perturbação do equilíbrio termodinâmico que causa um abaixamento da pressão de vapor e a condensação do vapor

que satura o ambiente em volta do volume de solução que circunda o termistor, gerando quedas na temperatura e na resistência, de acordo com a Eq. III.4.

Nas análises de osmometria de pressão de vapor são feitas leituras de diferença de potencial ( $\Delta s$ ) e, como a corrente ( $i$ ) é estabelecida, pode-se determinar a variação da resistência (lei de Ohm).

$$\Delta s = i\Delta R \quad (\text{III.5})$$

e, conseqüentemente, pela Eq. III.4:

$$\Delta s = iR_0\alpha\Delta T \quad (\text{III.6})$$

A osmometria de pressão de vapor para determinação do peso molecular é uma técnica relativa, pois envolve o uso de uma substância de peso molecular conhecida como referência. O peso molecular é determinado pela relação entre duas constantes calculadas, a da substância de referência (padrão primário) e a da substância que se deseja determinar o peso molecular.

Para o padrão primário, recomenda-se empregar uma substância de peso molecular conhecida, com alto grau de pureza e quimicamente estável nas condições de operação do ensaio. A constante  $K_p$  a ser obtida para o padrão primário envolve unidades em bases molares e é extraída de curvas de  $\Delta s$  (tensão) em função da concentração molal do soluto  $w_i$ . Neste caso, a concentração  $C$  é expressa como  $w_p$  (concentração molal do padrão em mol/kg) e o peso molecular  $\overline{M}_n$  fica embutido na nova constante  $K_p$ , conforme Eq. III.7.

$$K_p = \frac{K_i}{\overline{M}_n} \frac{1}{\rho} \quad (\text{III.7})$$

A constante  $K_p$  pode ser determinada a partir dos dados experimentais de duas formas:

- Pela inclinação da curva  $\Delta s x w_p$  ;
- Pela extrapolação para diluição infinita ( $w_p \rightarrow 0$ ) da curva  $\frac{\Delta s}{w_p} x w_p$ , neste caso a constante é determinada pelo intercepto:

$$K_p = \left( \frac{\Delta s}{w_p} \right)_{w_p \rightarrow 0} \quad (\text{III.8})$$

Onde  $K_p$  é a constante determinada pelo intercepto.

De forma similar ao cálculo da constante do padrão primário, é realizado o cálculo da constante para a substância que se deseja determinar o peso molecular (amostra). Neste caso, entretanto, a constante da amostra envolve unidades mássicas ( $K_a$ ), devido à concentração ser expressa em unidades mássicas ( $X_a$ ) em g do soluto/kg do solvente.

$$K_a = \left( \frac{\Delta s}{X_a} \right)_{x_s \rightarrow 0} \quad (\text{III.9})$$

As constantes  $K_p$  e  $K_a$ , calculadas pelo intercepto, são obtidas de curvas que representam a variação do sinal elétrico em função da concentração de espécies em solução.

O peso molecular é obtido pela razão entre duas constantes: a constante do padrão e a constante da amostra, como mostra a Eq. III.10.

$$\overline{M}_n = \frac{K_p}{K_a} \left( \frac{g}{mol} \right) \quad (\text{III.10})$$

O equipamento empregado nas análises foi um osmômetro da marca Knauer, de origem alemã. A temperatura mantida na câmara do osmômetro foi de 50°C. Dibenzoíla fornecida pela Kodak e com alto teor de pureza foi utilizada como padrão. O ácido fórmico com pureza maior que 99% foi utilizado como solvente.

A primeira etapa para determinação do peso molecular consistiu na escolha da substância utilizada como referência (padrão). O manual que acompanha o osmômetro de pressão de vapor apresenta uma tabela em que constam a faixa de temperatura ideal e a substância de referência apropriada para cada solvente. O solvente utilizado foi o ácido fórmico, devido ao indicativo de ser um bom solvente para poliamidas.

A dibenzoíla é uma substância que preenche todas as qualidades necessárias como padrão em experimentos de osmometria de pressão de vapor e, ainda, nos tratamentos dos dados experimentais foi empregado o método de regressão linear que determina as constantes dos coeficientes angulares das curvas de tensão  $\times$  concentração.

O procedimento inicial foi a construção da curva de calibração em que se utilizou a dibenzoíla como padrão. A curva obtida é exibida na Figura III.4 e mostra o sinal elétrico (leitura no osmômetro de pressão de vapor, isto é, tensão (mV)) como função da concentração de dibenzoíla em ácido fórmico.

Em todos os experimentos, foram realizadas pelo menos cinco determinações para cada ponto experimental, sendo que esse ponto é representado pela média das determinações.

A constante de calibração do padrão dibenzoíla foi calculada utilizando o método de regressão linear mostrada na Figura III.4. O cálculo da constante resultou em  $K_p = 1049,1$  ( $\text{kg mol}^{-1} \text{ mV}$ ) e com coeficiente de correlação (R) igual a 0,9982.

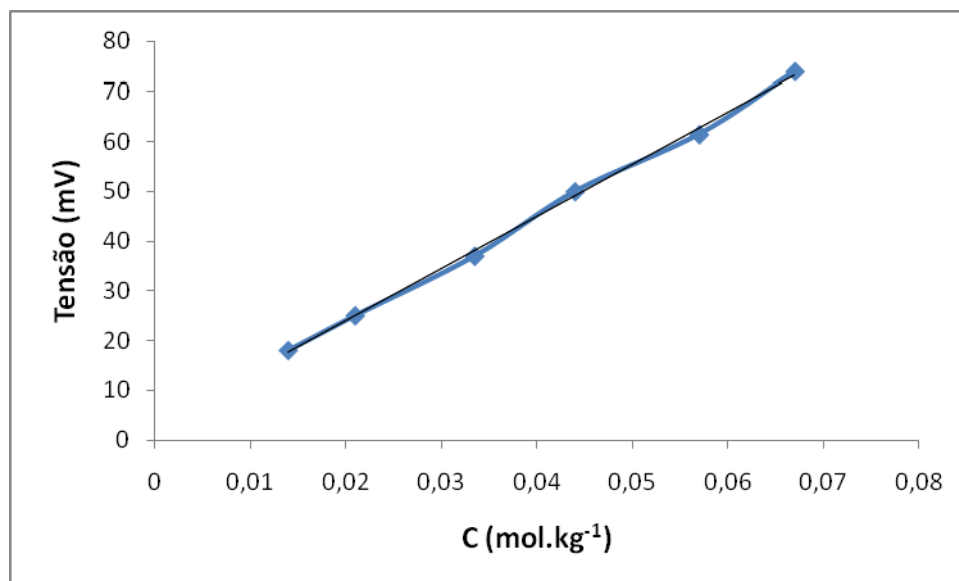


Figura III.4 – Tensão como função da concentração de dibenzoíla em ácido fórmico a 50°C.  
Curva de calibração – Padrão (dibenzoíla PM=210,23 g/mol).

Sendo assim, para as determinações de pesos moleculares médios por osmometria, deve-se, inicialmente, fazer uma curva de calibração de um padrão de peso molecular conhecido. Essa curva é feita após a preparação de soluções de 6 concentrações (representadas por C) de padrão, e 5 a 10 medidas de tensão (cada uma dura 3 minutos) para cada concentração, sendo determinada a média dos valores lidos para cada C. A partir

desses dados, é feita, então, uma curva tensão  $\times$  concentração, e determina-se o coeficiente angular do padrão (constante do padrão ( $K_p$ )).

Em seguida, uma curva para cada amostra a ser analisada é obtida. Essa curva é feita após a preparação de soluções de 5 concentrações diferentes, e 5 a 10 medidas de tensão (cada uma dura 3 minutos) para cada concentração, sendo determinada a média dos valores lidos para cada uma delas. A partir desses dados, é feita então uma curva tensão  $\times$  concentração e determina-se o coeficiente angular da amostra (constante da amostra ( $K_a$ )). O peso molecular médio é determinado, então, pela razão  $K_p/K_a$  (Eq. III.10).

Os resultados de pesos moleculares numéricos, obtidos por osmometria de pressão de vapor, para as diferentes amostras, são mostrados no Capítulo IV.

Houve certa dificuldade para que fosse encontrado um solvente adequando para o Nylon-6. Após vários testes de solubilidade da amostra, optou-se pela utilização do ácido fórmico como solvente, uma vez que tolueno e THF (tetrahidrofurano) não foram eficientes na solubilização do polímero. Após a escolha do solvente, tentou-se realizar análises de Cromatografia de Permeação em Gel (GPC) para determinação do peso molecular e distribuição de peso molecular dos polímeros obtidos em laboratório e polímeros industriais. No entanto, o equipamento não estabilizou com o solvente escolhido (ácido fórmico) e, bolhas foram formadas dentro da coluna, inviabilizando a análise, em função de características específicas do solvente. Com isso, a técnica de osmometria de pressão de vapor foi escolhida para determinação do peso molecular dos diferentes “grades” de polímero.

### III.3. Prototipagem Rápida – Processo SLS

O processo SLS produz peças a partir de matéria-prima em forma de pó e é a tecnologia mais comumente utilizada na RP, principalmente em função das vantagens do processo como, por exemplo, a variedade de materiais que podem ser utilizados no processamento (poliamida, poliamida com carga de microesferas de vidro, elastômero, poliestireno, cerâmica, metais e ligas), a taxa de produção mais elevada, a versatilidade, a capacidade de produzir mais funcionalidade nas peças, entre outras, comparadas com técnicas mais convencionais (Yadroitsev *et al.*, 2007).



O Processo de Prototipagem Rápida, que utiliza a radiação infravermelha do laser CO<sub>2</sub> para sinterizar o Nylon-6, consiste basicamente de um laser de CO<sub>2</sub>, um scanner óptico de varredura, uma plataforma elevadora, e um software de apoio ao processo para sincronismo dos elementos da máquina piloto. Na Figura III.5 pode-se observar o equipamento de RP instalado no LOPCA.



Figura III.5 - Sistema de Prototipagem Rápida disponível no LOPCA/FEQ/UNICAMP.

As etapas seguintes constituem o processo de Prototipagem Rápida:

- Preparação do Nylon-6 em pó;
- Após o preparo do polímero, define-se o modelo com o uso de um software CAD, passando pela fase de processamento dos dados em formato STL, e a conversão do desenho em finas camadas transversais (fatiamento do sólido);
- Uma vez dimensionado o modelo, a construção da peça inicia-se pela iluminação e varredura do laser na superfície do Nylon, com velocidade programável, de acordo com o desenho fatiado da peça através do scanner óptico de varredura;
- As áreas iluminadas pelo laser sinterizam uma camada, e uma nova camada de material é depositada sobre a camada sinterizada. O feixe laser desenha uma nova secção transversal que sinteriza e é aderida à camada sinterizada anteriormente;
- O processo se repete automaticamente até obtenção da peça final.

### III.3.1. Propriedades Requeridas para Aplicação do Polímero na Prototipagem Rápida

Na utilização do processo SLS para fabricação de protótipos funcionais, tanto as propriedades mecânicas como também a aparência do produto final são muito importantes. A qualidade na aparência pode ser basicamente definida pela precisão dimensional e rugosidade superficial, enquanto as propriedades mecânicas são definidas por ensaios de tração, dureza superficial e densidade (Gibson e Shi, 1997).

A utilização de polímeros no processo SLS oferece algumas vantagens em relação aos materiais metálicos e cerâmicos, tais como: baixas temperaturas de processo, controle do fluxo de fusão e alta resistência à corrosão (Salmoria *et al.*, 2007). Dois tipos de polímeros têm sido extensivamente usados nestes processos: os polímeros amorfos, como os policarbonatos; e os polímeros cristalinos, como a poliamida. As poliamidas apresentam calor latente e temperatura de fusão, enquanto os polímeros amorfos apresentam somente temperatura de transição vítrea (Tontowi e Childs, 2001). Os polímeros termoplásticos, dentre eles o Nylon, têm maior ênfase nos processos SLS, principalmente devido à sua capacidade de reciclagem que acaba gerando economia de material (Gibson e Shi, 1997). Além disso, as poliamidas também são bastante utilizadas em processos de sinterização seletiva a laser porque suas boas propriedades mecânicas são essenciais para as peças finais produzidas.

Após estudo sobre as características, propriedades e aplicações dos plásticos de engenharia, em especial, na Prototipagem Rápida, além de prospecção para obtenção de informações visando o desenvolvimento de novas resinas de Nylon-6 para esta área, algumas propriedades dos polímeros foram selecionadas como sendo de importância considerável para que os mesmos sejam utilizados de forma satisfatória na RP. Esta avaliação permite a obtenção de moldes e modelos tridimensionais com propriedades desejadas, sem grandes complicações (problemas) no momento de fabricação da peça.

Para coletar informações referentes às propriedades requeridas para aplicação do polímero na técnica de RP, foram realizadas visitas ao Centro de Tecnologia da Informação Renato Archer (CTI), antes denominado Centro de Pesquisas Renato Archer (CenPRA), com o propósito de visualizar, no próprio ambiente de trabalho, quais as principais necessidades do cliente. Dessa forma, foram recolhidas informações sobre o que realmente era desejado de uma poliamida para aplicação em processos de prototipagem rápida. Entre

as principais necessidades para que peças com boa qualidade sejam produzidas, pode-se citar:

- Estabilidade dimensional do produto final – Peça sem rugosidade e sem empenamento;
- Alta resistência mecânica e química;
- Boa resistência à fadiga – Alto peso molecular.

O peso molecular (PM) do polímero produzido é de extrema importância, uma vez que as propriedades finais do polímero são fortemente dependentes dos seus pesos moleculares médios, e da largura da distribuição de peso molecular (normalmente expressa através da polidispersão). O alto peso molecular e a estrutura química dos materiais poliméricos exercem uma grande influência na processabilidade e nas propriedades físicas e mecânicas dos mesmos, sendo essas características as principais responsáveis pelas propriedades do polímero e, conseqüentemente, pela utilização dos mesmos em inúmeras aplicações (Costa, 2007). No entanto, apesar de a resistência mecânica, química e resistência à fadiga do polímero aumentarem com o aumento do peso molecular, por outro lado, o aumento do peso molecular acarreta diminuição na temperatura de distorção térmica do polímero, uma vez que polímeros com maior peso molecular são distorcidos mais facilmente porque as cadeias poliméricas tendem a voltar para a conformação de equilíbrio (enoveladas), o que facilita distorção da peça em baixas temperaturas. Além disso, temperatura de fusão e entalpia específica de fusão do polímero aumentam com o peso molecular, o que pode resultar em necessidade de maior potência do laser, e maior gasto de energia no processo de RP. Dessa forma, deve haver um equilíbrio no valor do PM do polímero, levando em conta as propriedades desejadas para a aplicação final da peça e as variáveis do processo de prototipagem rápida. Por isso, a necessidade de se produzir “grades” de Nylon-6 com diferentes características.

Sabe-se que os polímeros podem ser amorfos ou semicristalinos, ou seja, podem possuir somente regiões amorfas ou então possuir simultaneamente regiões amorfas e regiões cristalinas. As regiões amorfas encontram-se em estado sólido vitrificado quando abaixo da temperatura de transição vítrea,  $T_g$ , já que suas cadeias moleculares estão fortemente imobilizadas nessas condições. A temperatura de transição vítrea, ou *glass transition temperature*,  $T_g$ , refere-se à região amorfa e é nela que o polímero amolece e o volume livre aumenta repentinamente para um ponto onde a movimentação das longas

cadeias torna-se viável. Quando a temperatura aumenta acima de  $T_g$  para aproximadamente  $(T_g+30K)$ , o movimento molecular aumenta provocando a queda no módulo de elasticidade ( $E$ ) e as propriedades físicas do polímero assumem característica “borrachosa”. À medida que a temperatura aumenta ainda mais, viabiliza-se totalmente a movimentação das cadeias e as moléculas assumem então um estado de movimentação contínua e aleatória, que definem o estado de “fusão” dos polímeros amorfos.

A temperatura de fusão, ou *melting temperature*,  $T_m$ , refere-se à temperatura onde ocorre fusão das regiões cristalinas. Perto desta temperatura, o volume específico dos cristalitos altera-se drasticamente e é por isso que materiais cristalinos encolhem facilmente quando são resfriados a partir de  $T_m$ , podendo haver distorções em diferentes taxas de resfriamento. A determinação da temperatura de fusão dos polímeros é de grande importância, pois essa propriedade pode ser diretamente correlacionada com o peso molecular dos polímeros, sendo que o aumento da  $T_m$  indica o aumento do peso molecular dos mesmos.

A influência do grau de cristalinidade das poliamidas é marcante nas propriedades físicas do material. No entanto, o efeito da cristalinidade dificilmente pode ser discutido independentemente da absorção de água pelas poliamidas, devido à natureza higroscópica das ligações hidrogênio que se transformam em hidroxilas. A presença de água funciona como plastificante no polímero, separando as cadeias moleculares e diminuindo a cristalinidade e a temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) do polímero de um valor da ordem de  $50^\circ\text{C}$  para  $0^\circ\text{C}$ . Conseqüentemente, se reduz, por um lado, a rigidez e a resistência à fluência dos nylons e, por outro lado, aumenta-se a resistência ao impacto e à tenacidade dos mesmos (Wiebeck e Harada, 2005).

Rosen (1993), a partir da premissa de que as cadeias de polímeros estão mais eficientemente compactadas nas áreas cristalinas que nas amorfas, enumera alguns efeitos do grau de cristalinidade nas propriedades mecânicas de um polímero:

- Maior cristalinidade resulta em maior densidade. Essa correlação positiva faz com que a densidade seja uma medida bastante conveniente do grau de cristalinidade de um polímero.
- Quanto maior a cristalinidade de um polímero, maior sua resistência à tensão.

- A cristalinidade pode aumentar significativamente as propriedades mecânicas de um polímero.
- Quanto maior a cristalinidade mais dificilmente deformável é o polímero.

Para atender os requisitos técnicos necessários para aplicação do Nylon-6 na RP, é necessário conhecer as correlações existentes entre o peso molecular e a entalpia de fusão do polímero com outras propriedades importantes do mesmo. A Tabela III.1 ilustra essas correlações.

Tabela III.1 – Correlações entre propriedades do polímero

Aumento do Peso Molecular do Polímero	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Conseqüente aumento de <math>T_g</math> e <math>T_m</math> (quanto maior o tamanho de cadeias, maiores estas temperaturas)</li> <li>- Diminuição do índice de fluidez (IF) do fundido</li> <li>- Aumento na Entalpia Específica de Fusão (devido à maior dificuldade de mobilidade das cadeias)</li> <li>- Aumento da <math>T_c</math> (polímeros com cadeias maiores apresenta menor mobilidade e, portanto, maior <math>T_c</math>)</li> <li>- Maior Resistência à Degradação Térmica</li> <li>- Aumento na Flexibilidade (Elongação na ruptura)<sup>(*)</sup></li> <li>- Menor Temperatura de Distorção Térmica, HDT (a HDT aumenta com o grau de cristalinidade e com a densidade da peça. Polímeros com maior peso molecular são distorcidos mais facilmente porque as cadeias poliméricas tendem a voltar para a conformação de equilíbrio (enoveladas), o que causa distorção da peça, em temperaturas mais baixas)</li> <li>- Diminuição no “<i>Creep</i>” (materiais de maior peso molecular deformam com mais facilidade, apresentando menos ruptura na deformação)</li> <li>- Menor cristalinidade (cristalização mais lenta e em maiores temperaturas)</li> </ul>
Aumento da Entalpia Específica de Fusão	- Conseqüente aumento na $T_m$

(\*) Além do peso molecular, outros fatores também influenciam na Elongação na ruptura dos polímeros.

Como dito anteriormente, basicamente, nos processos SLS, um polímero em forma de pó é aquecido por laser e, em seguida, resfriado cristalizando-se rapidamente para gerar peças a partir da técnica de RP. Fica claro, dessa forma, que propriedades térmicas têm particular importância em seu estudo. Além das propriedades térmicas, deve-se ressaltar que outras propriedades também exercem influência significativa no processo de fabricação, tais como: calor específico ( $C$ ), condutividade térmica ( $k$ ), tamanho das partículas e densidade (Gibson e Chi, 1997). Fischer *et al.* (2005) em seus estudos, afirmam que em processos SLS, a potência do laser média crítica depende não só da “liga” mas também da morfologia, compactação e granulometria da matéria-prima, que influenciam consideravelmente na dissipação de calor.

Em resumo, levando-se em consideração que neste trabalho é focado o estudo do Nylon-6 como matéria-prima para os processos SLS, pode-se citar algumas propriedades que são consideradas mais importantes a serem estudadas, necessárias para que o polímero seja aplicado satisfatoriamente na RP. Entre essas propriedades estão: peso molecular do polímero e propriedades térmicas, tais como, temperatura de fusão ( $T_m$ ), temperatura de cristalização ( $T_c$ ), entalpia específica de fusão ( $\Delta H_m$ ), grau de cristalinidade (%C).

É necessário entender também que uma maior estabilidade dimensional pode ser obtida com o aumento do grau de cristalinidade do polímero e aumento da temperatura de cristalização ( $T_c$ ). No entanto, a  $T_c$  do polímero não deve ser muito alta, uma vez que se a temperatura na plataforma de construção da máquina de RP (temperatura próxima da temperatura de cristalização) for muito próxima da  $T_m$  do polímero, pode ocorrer amolecimento do pó que não é parte da peça a ser produzida, acarretando aderência desse pó na peça, inviabilizando assim a fácil separação (extração) da peça após o processo de fabricação. Dessa forma, ajustes podem ser feitos nas variáveis operacionais e nos parâmetros cinéticos do processo, para que polímeros com maior grau de cristalinidade e maior temperatura de cristalização sejam obtidos. A Tabela III.2 mostra os efeitos da diminuição da temperatura de fusão ( $T_m$ ), aumento da temperatura de cristalização ( $T_c$ ), diminuição da entalpia específica de fusão ( $\Delta H_m$ ), e diminuição do peso molecular (aumento do índice de fluidez), em algumas características de qualidade exigidas no processo de RP.

Tabela III.2 – Matriz de correlação entre propriedades térmicas e características de qualidade exigidas no processo de RP

<b>Propriedades</b>	<b>↓ Tm</b>	<b>↑ Tc</b>	<b>↓ Entalpia específica de fusão</b>	<b>↑ Índice de Fluides</b>
<i>Estabilidade ao tempo de exposição no processo SLS</i>	Aumenta Efeito médio	Diminui Efeito médio	Aumenta Efeito fraco	Aumenta Efeito fraco
<i>Temperatura da plataforma de construção</i>	Diminui Efeito forte	Aumenta Efeito forte	Diminui Efeito forte	Diminui Efeito forte
<i>Potência do laser</i>	Diminui Efeito forte	Aumenta Efeito forte	Diminui Efeito forte	Diminui Efeito forte
<i>Rugosidade na peça</i>	Diminui Efeito médio	Diminui Efeito médio	Diminui Efeito médio	Diminui Efeito forte
<i>Empenamento na peça</i>	Diminui Efeito forte	Diminui Efeito forte	Diminui Efeito forte	Diminui Efeito forte
<i>Estabilidade nas medidas</i>	Aumenta Efeito médio	Aumenta Efeito médio	Aumenta Efeito médio	Aumenta Efeito forte

Analisando a Tabela III.2 pode-se determinar como as propriedades do Nylon-6 obtido devem variar em relação às propriedades do Nylon-6 industrial, para que o mesmo possa ser utilizado satisfatoriamente na técnica de RP. A Tabela III.3 mostra estes resultados.

Tabela III.3 – Variação das propriedades do Nylon-6 para aplicação em RP, em relação às propriedades do Nylon-6 comercial

<b>T<sub>m</sub></b>	<b>T<sub>c</sub></b>	<b>ΔH<sub>m</sub></b>	<b>%C</b>	<b>PM</b>
↓	↑	↓	↑	↓

Após estudo e prospecção para determinação das propriedades requeridas e necessárias para aplicação do polímero na prototipagem rápida, pode-se concluir que a manipulação de algumas propriedades do Nylon-6 é necessária para que o mesmo seja aplicado satisfatoriamente na técnica de RP. Essas propriedades podem ser modificadas através de ajustes nas variáveis operacionais e parâmetros cinéticos do processo de polimerização, sendo possível a obtenção de “grades” de Nylon-6 com propriedades mais adequadas que as propriedades do Nylon-6 produzido comercialmente.

#### III.4. Conclusões

Neste capítulo foram descritos os passos de uma batelada (ou corrida completa) para polimerização hidrolítica de Nylon-6 na unidade experimental. Em seguida, foram descritas as técnicas de DSC e VPO, utilizadas para caracterização de propriedades térmicas e peso molecular do polímero. O sistema de Prototipagem Rápida disponível no LOPCA, a ser utilizado na produção de moldes e modelos tridimensionais de Nylon-6, também foi mostrado, e um estudo envolvendo as principais propriedades requeridas para aplicação do polímero, produzido em laboratório, na técnica de RP foi realizado. Após a realização deste estudo, pôde-se concluir que é necessário produzir Nylon-6 em laboratório, com propriedades especificadas para uso na prototipagem rápida, e com características diferentes do Nylon-6 comercial. Entretanto, algumas propriedades como, peso molecular e temperatura de cristalização do polímero devem ser cautelosamente analisadas, uma vez que as mesmas interferem de forma diferente e contraditória em algumas características do processo e propriedades finais da peça.



## CAPÍTULO IV

### CAPÍTULO IV. Construção da Unidade Experimental e Obtenção do Nylon-6

#### Objetivos do Capítulo

Neste capítulo é mostrado um fluxograma simplificado da construção da Unidade Experimental de polimerização, como também são descritos os ensaios pré-operacionais e experimentos realizados através de planejamento experimental, visando obtenção de “grades” de Nylon-6 com propriedades especificadas. Os desafios encontrados durante os processos de produção também foram descritos detalhadamente. São mostrados ainda os resultados das análises de Calorimetria Exploratória Diferencial e Osmometria de Pressão de Vapor, realizadas para caracterização das propriedades térmicas e determinação do peso molecular dos polímeros obtidos nas diferentes corridas experimentais.

#### IV.1. Construção da Unidade Experimental

Na Figura IV.1 pode-se observar um fluxograma simplificado, ilustrativo da construção da Unidade Experimental de polimerização, que foi realizada de acordo com o exposto no **APÊNDICE I**.



Figura IV.1 – Fluxograma simplificado da construção da Unidade Experimental.

As Figuras IV.2 e IV.3 mostram a Unidade Experimental montada, e o painel de controle da mesma.



Figura IV.2 – Unidade Experimental projetada e implementada.



Figura IV.3 – Painel de Controle da Unidade Experimental.

## IV.2. Ensaios Pré-operacionais e Experimentos Preliminares

Após a finalização da montagem da Unidade Experimental e, antes de executar os passos referentes a uma batelada ou corrida experimental completa, descritos anteriormente (Capítulo III), foi necessário:

- 1) Realização de ensaios de pré-operação da unidade:
  - a. Uma corrida experimental para verificação de vazamentos e avaliação do sistema de selagem do reator, utilizando água à 150°C e pressão de 4 kgf/cm<sup>2</sup>;
  - b. Uma corrida experimental para avaliação e ajuste da eficiência do sistema de controle de temperatura (parametrização do controlador), com aquecimento de água à 150°C;
  - c. Uma corrida experimental para avaliação da eficiência e ajuste do sistema de vácuo.
- 2) Realização de experimentos preliminares de polimerização de Nylon-6 para avaliação do funcionamento e definição do procedimento operacional da Unidade Experimental.

### IV.2.1. Desafios Encontrados nos Ensaios Pré-operacionais e Experimentos Preliminares

Com a realização dos ensaios de pré-operação e experimentos preliminares de polimerização de Nylon-6, visando avaliar o funcionamento e definir o procedimento operacional da unidade experimental, alguns problemas foram encontrados e solucionados na medida em que foram sendo identificados. Dessa forma, algumas modificações foram realizadas no projeto original da unidade experimental, para garantir a operacionalidade da planta e, conseqüentemente, o andamento das etapas posteriores de desenvolvimento do projeto.

Nos ensaios pré-operacionais (utilizando água à 150°C), e na realização dos experimentos preliminares para polimerização do Nylon-6, os seguintes problemas foram encontrados e solucionados:

- Vazamentos em três pontos distintos nas conexões do reator: os pontos de vazamentos foram vedados com silicone;
- Nos experimentos preliminares de polimerização, uma amostra amarelada foi obtida: o reator foi retirado do sistema e observou-se que houve degradação/desintegração da massa reacional. Isto pode ter ocorrido porque a

temperatura estava sendo controlada diretamente através de um sensor localizado na parte superior do reator, o que talvez estivesse causando uma margem de erro considerável no controle desta variável. Dessa forma, decidiu-se mudar a posição do sensor de temperatura, o qual foi transferido para a parte inferior do reator, tornando possível o contato direto do sensor com a massa reacional polimérica. Na condição anterior (sensor na parte superior do reator), a temperatura mostrada no painel de controle da unidade experimental não era equivalente à temperatura da reação, pois o sensor não estava em contato direto com a massa reacional;

- Foi feita uma adaptação no painel de controle e no sistema, tornando possível a medida da temperatura tanto na parte superior como na parte inferior do reator. Além disso, o controle de temperatura (parametrização do controlador), que nos dois primeiros experimentos preliminares de polimerização havia sido feito diretamente através da temperatura medida pelo sensor localizado na parte superior e inferior do reator, respectivamente, passou a ser feito controlando-se a temperatura diretamente na resistência de aquecimento, comprovando-se uma maior estabilidade e um melhor controle desta variável durante a reação;
- Necessidade de aumento do comprimento do cano para saída do produto, que estava curto e inviável, impossibilitando a saída adequada da massa polimérica.

Os problemas acima descritos foram solucionados para a realização das próximas corridas experimentais. A seguir, estão descritos os experimentos preliminares que possibilitaram a detecção dos problemas acima relacionados:

O primeiro experimento para polimerização visava principalmente avaliar o funcionamento e identificar possíveis problemas existentes, até então não identificados nos ensaios de pré-operação utilizando água. Nesse ensaio, foi obtida uma amostra muito quebradiça, conforme mostrado na Figura IV.4.



Figura IV.4 – Amostra quebradiça obtida no primeiro ensaio preliminar.

Com o objetivo de identificar que tipo de produto havia sido obtido no primeiro ensaio preliminar, análises de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) foram realizadas. A análise foi feita em duplicata e, os resultados obtidos estão mostrados na Figura IV.5.

Na análise térmica, propriedades físicas ou químicas, de um produto ou substância, são monitoradas em função do tempo ou temperatura, enquanto a temperatura da amostra, sob uma atmosfera específica, é submetida a uma programação controlada. A Calorimetria Exploratória Diferencial inclui processos físicos e químicos envolvendo variação de energia. Nas análises realizadas neste trabalho, a configuração adotada para os picos foi:

- ↓ ENDOTÉRMICO (pico para baixo)
- ↑ EXOTÉRMICO (pico para cima)

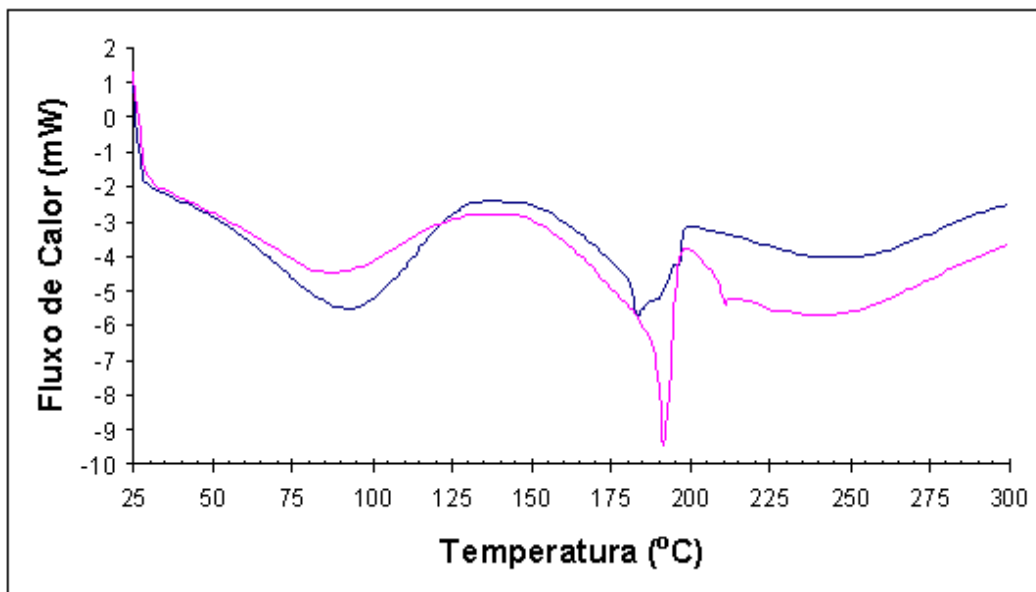


Figura IV.5 – Análises de DSC realizadas para a amostra obtida no primeiro ensaio preliminar na unidade experimental de polimerização.

Pode-se observar, através da Figura IV.5, que há uma grande instabilidade na linha base obtida nos gráficos de DSC para a primeira amostra produzida na unidade experimental. Além disso, os picos endotérmicos obtidos não estão bem definidos. Este fato reforça a hipótese de que os picos existentes no gráfico podem ser característicos de diferentes substâncias e, muito provavelmente, de oligômeros cíclicos presentes na amostra. As alterações na linha base podem também ser decorrentes de transição de capacidade calorífica ou transição vítrea. O segundo pico ocorreu na faixa entre 185 e 195°C, que não é a faixa característica da temperatura de fusão do Nylon-6. Para este polímero, a temperatura de fusão ( $T_m$ ) deve ocorrer entre 215 e 240°C. Dessa forma, pode-se concluir que os gráficos obtidos, para a amostra produzida no primeiro ensaio de polimerização, não correspondem às características encontradas na literatura para o Nylon-6. A alteração na linha base, após a temperatura de 200°C, pode ser devido a algum fenômeno físico, tal como decomposição da amostra.

No segundo experimento para polimerização do Nylon-6, o principal problema encontrado foi com relação ao controle das principais variáveis operacionais (temperatura e pressão) no decorrer da reação da polimerização. A reação foi de aproximadamente 6 horas, desde a etapa de alimentação até a retirada do polímero. A quantidade de reagentes

utilizada foi equivalente ao ponto central do planejamento experimental realizado para simulação do processo, mostrado mais adiante (Tabela IV.1): 2 kg de caprolactama, 37,1 g de água, 3,57 g de ácido acético.

Inicialmente, a temperatura foi controlada para aumentar gradativamente nas primeiras duas horas de reação, de acordo com perfil mostrado na Figura III.1. Na primeira hora de reação, houve um pico de expansão da pressão ( $6 \text{ kgf/cm}^2$ ) e, em seguida, a válvula para saída de vapores foi aberta para alívio da pressão. Após duas horas de reação, houve novamente uma expansão da pressão ( $8 \text{ kgf/cm}^2$ ) e, conseqüentemente, da temperatura de reação, e a válvula de saída de vapores foi novamente aberta. Nesta expansão, a temperatura mostrada no painel de controle (referente ao sensor de temperatura localizado na parte superior do reator) ultrapassou  $300^\circ\text{C}$ , o que pode ter resultado na degradação/decomposição do material. Após abertura da válvula para alívio da pressão, a mesma atingiu o valor de  $4 \text{ kgf/cm}^2$  e, novamente, houve dificuldade para se controlar a pressão neste patamar, obtendo-se novamente outro pico de  $8 \text{ kgf/cm}^2$ . Após aproximadamente 4 horas de reação ligou-se o vácuo, obtendo-se uma pressão de aproximadamente  $-500\text{mmHg}$ . Nas Figuras IV.6, IV.7 e IV.8, estão mostrados os gráficos da temperatura dentro do reator (sensor na parte superior do reator) (T1), temperatura na parede do reator (resistência) (T2), e pressão (P) em função do tempo. O gráfico da pressão mostra os resultados apenas até o momento anterior ao acionamento da bomba de vácuo. A velocidade do agitador foi mantida em 36rpm durante a reação.

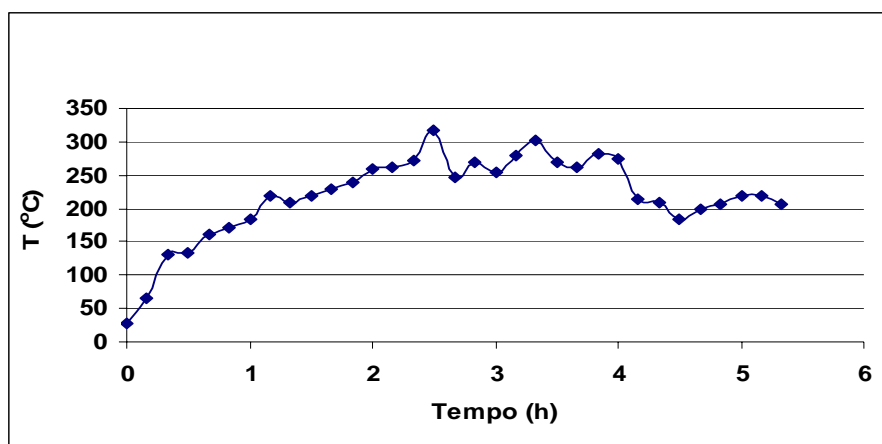


Figura IV.6 – Gráfico da temperatura no interior do reator (sensor na parte superior) em função do tempo.



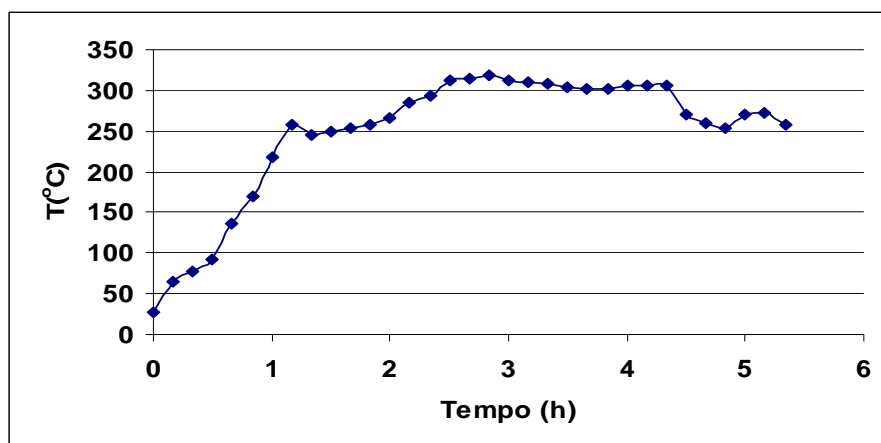


Figura IV.7 – Gráfico da temperatura na parede do reator em função do tempo.

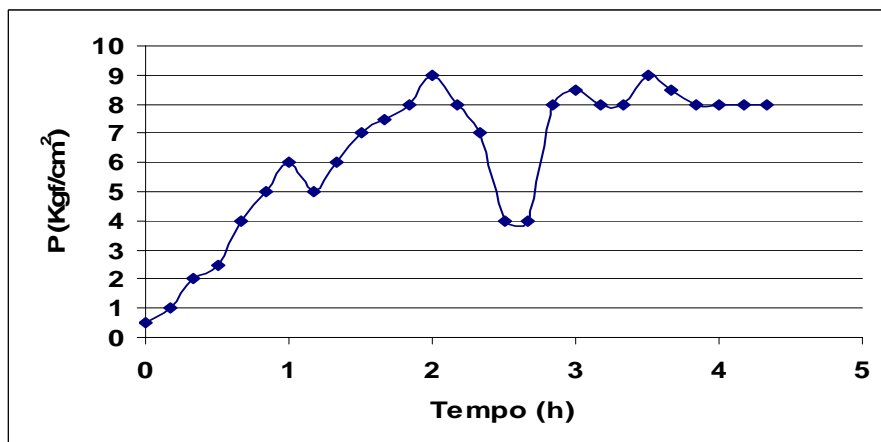


Figura IV.8 – Gráfico da pressão em função do tempo.

O material obtido nesta segunda corrida foi de uma coloração mais escura que o material obtido na primeira corrida de polimerização (Figura IV.9). Talvez isso tenha ocorrido em função das dificuldades encontradas no controle das variáveis operacionais, e dos picos de pressão e temperatura durante a reação, que podem ter causado a degradação térmica e a decomposição do material. Por esse motivo, decidiu-se controlar a temperatura diretamente através da resistência de aquecimento, como descrito anteriormente, como também, adaptações foram feitas para tornar possível a medição da temperatura no interior do reator, tanto na parte superior, como na parte inferior do mesmo.



Figura IV.9 – Amostra de coloração escura obtida no segundo ensaio experimental.

Reações de degradação termo-oxidativa, que ocorrem em presença de oxigênio a elevadas temperaturas, podem ter ocorrido, o que também pode ter influenciado na obtenção de um produto com coloração escura. Nos dois primeiros ensaios de polimerização, a alimentação foi feita diretamente no reator, o que pode ter facilitado a entrada de oxigênio durante a reação, o qual deve ser excluído do processo, justamente para impedir a oxidação do material.

Em virtude da degradação térmica e da provável entrada de oxigênio no interior do reator, houve formação de uma crosta de material queimado nas paredes internas e na âncora de agitação do mesmo. Alguns solventes foram testados com o intuito de promover a limpeza química do reator. Dentre os solventes testados, o que resultou em uma melhor eficiência de limpeza foi o Dietileno Glicol (DEG), a uma temperatura de 220°C, por um período de 4 horas, que foi adotado como procedimento padrão de limpeza.

Para tentar evitar o problema da oxidação e degradação, no terceiro experimento preliminar, decidiu-se efetuar a alimentação dos reagentes no vaso de alimentação, e conseqüente abertura da válvula que interliga o vaso de alimentação ao reator, iniciando-se, em seguida, a reação. Antes deste experimento, a alimentação dos reagentes estava sendo feita diretamente no reator. Para o novo procedimento, o vaso de alimentação foi pré-aquecido a uma temperatura de 100°C, e monômero (1kg) e água (32,12g) foram alimentados no vaso. Após isso, abriu-se a válvula para descarga do material no reator, e foi identificada solidificação do material (entupimento) na interligação vaso de alimentação-reator, em função da falta de aquecimento (ausência de resistência para aquecimento nesta linha). Este problema teve que ser solucionado para realização das próximas corridas. Para

isto, foi realizada a retirada, limpeza, e substituição do trecho da linha por uma interligação contendo resistência para aquecimento.

No quarto experimento, os problemas anteriores foram solucionados, incluindo o controle da temperatura através da medida direta desta variável na resistência de aquecimento, já que nos experimentos anteriores, a temperatura atingida na massa reacional e na parede do reator era bem superior ao valor desejado. O controle adequado da temperatura é de extrema importância, uma vez que esta variável, juntamente com a pressão/vácuo, são as principais variáveis do processo da reação de polimerização do Nylon-6. Neste experimento, o produto obtido foi bastante rígido e apresentou as características do Nylon-6. A Figura IV.10 mostra o material obtido em diferentes ângulos.



Figura IV.10 – Amostra rígida obtida no quarto ensaio experimental.

Os gráficos da temperatura da resistência de aquecimento (T1), temperatura interna na parte superior do reator (T2), temperatura interna na parte inferior do reator (T3), e pressão em função do tempo, para esta corrida experimental, estão mostrados nas Figuras IV.11, IV.12 e IV.13. Pode-se observar que o perfil de temperatura mostrado na Figura IV.11 está bem próximo do perfil de temperatura mostrado na Figura III.1, o que comprova o eficiente controle da temperatura durante a reação de polimerização. Da mesma forma, o

perfil da pressão em função do tempo, mostrado na Figura IV.13 apresenta comportamento próximo ao perfil de pressão mostrado na Figura III.2.

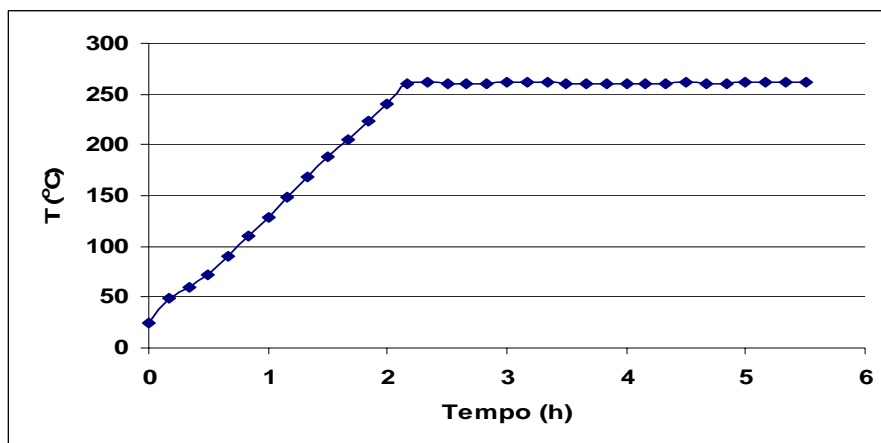


Figura IV.11 – Gráfico da temperatura da resistência de aquecimento em função do tempo.

Inicialmente, a temperatura na resistência de aquecimento foi controlada para aumentar progressivamente até 260°C, em um período de 2 horas. Após duas horas de reação, a temperatura foi mantida neste patamar até a etapa de retirada do polímero, de acordo com dados industriais.

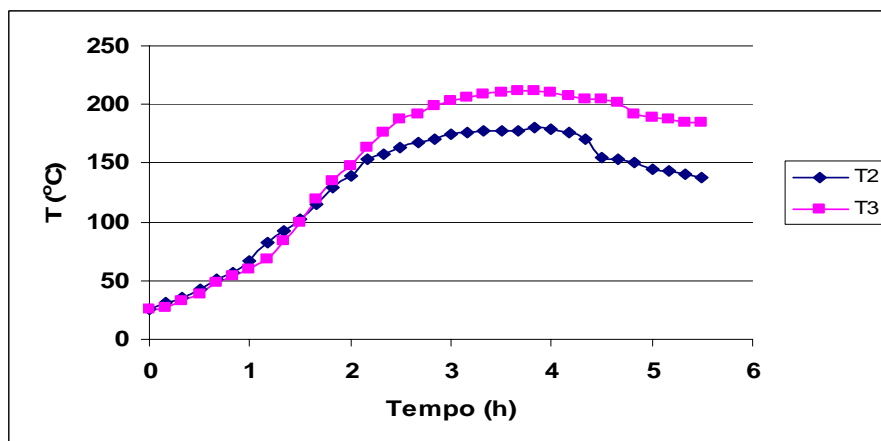


Figura IV.12 – Gráfico da temperatura interna na parte superior (T2) e inferior (T3) do reator em função do tempo.

Nas primeiras horas de reação, a temperatura interna na parte superior do reator (T2), foi ligeiramente maior que a temperatura interna na parte inferior do reator (T3).

Aproximadamente após as duas horas iniciais de reação, T3 passou a ser maior que T2, indicando a completa difusão do calor na massa reacional. Com a diminuição da pressão, após cerca de 4 horas de reação, a temperatura no interior do reator começou a diminuir.

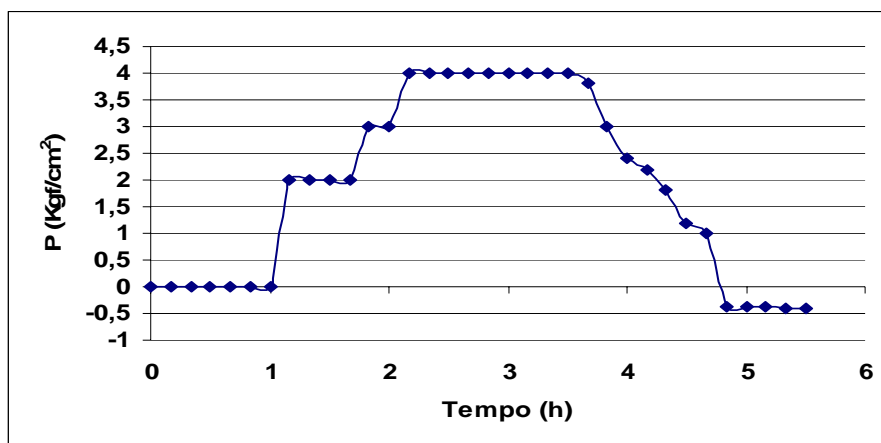


Figura IV.13 – Gráfico da pressão em função do tempo.

Após uma hora de reação, injetou-se N<sub>2</sub> no reator, com o objetivo de aumentar a pressão até o nível de 2 kgf/cm<sup>2</sup>, para facilitar a etapa de abertura dos anéis da caprolactama. Em seguida, passados 40 minutos, uma nova injeção de N<sub>2</sub> foi realizada, para aumentar a pressão até o nível de 3 kgf/cm<sup>2</sup>. Quando se completou 2 horas de reação, mais uma injeção de nitrogênio foi feita, resultando no aumento da pressão para o nível de 4 kgf/cm<sup>2</sup>, a qual foi mantida constante neste patamar por mais de uma hora. Em seguida, a pressão começou a diminuir, e quando a mesma atingiu o valor de 1 kgf/cm<sup>2</sup>, a bomba de vácuo foi acionada para que ocorresse a etapa de policondensação e conseqüente eliminação de água. O produto obtido neste ensaio foi novamente caracterizado por análises de DSC em duplicata, e comparado com o “grade” de Nylon-6 industrial fornecido pela Empresa Mazzaferro, que teve algumas de suas propriedades físico-químicas caracterizadas através de análises em duplicata de DSC, nas mesmas condições. Como descrito no Capítulo III, as amostras foram aquecidas e, em seguida, resfriadas, para a obtenção da temperatura de cristalização (T<sub>c</sub>) das mesmas. As análises de DSC foram realizadas em duplicata e os resultados obtidos estão mostrados nas Figuras IV.14 e IV.15. A Figura IV.16 mostra um gráfico comparativo dos resultados.

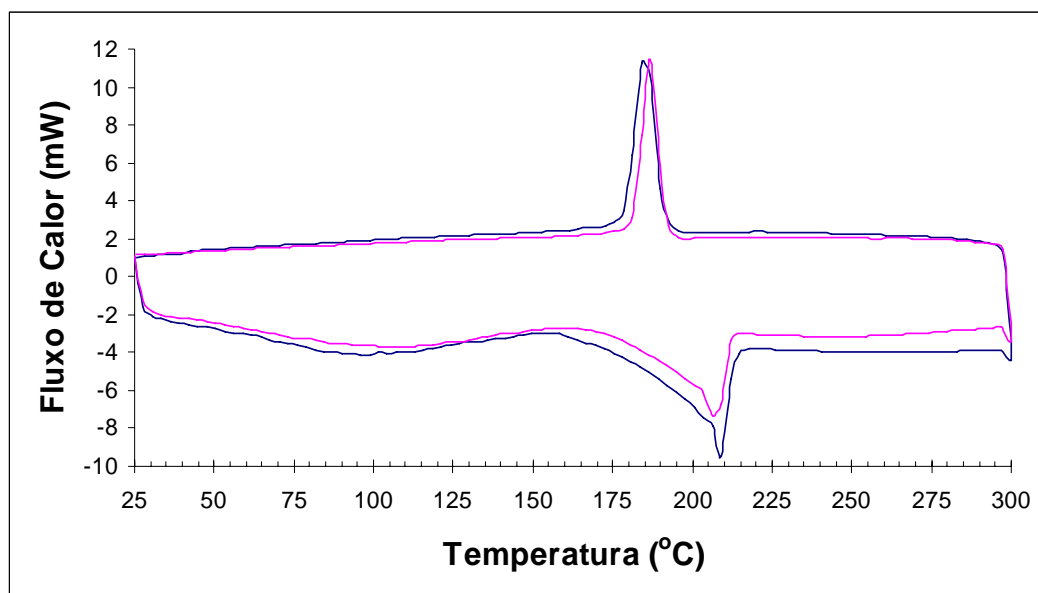


Figura VI.14 – Análises de DSC em duplicata realizadas para a amostra obtida na unidade experimental de polimerização, de acordo com procedimento descrito no Capítulo III.

Na Figura IV.14 pode-se observar que a temperatura de fusão ( $T_m$ ) é aproximadamente  $210^{\circ}\text{C}$ , e a temperatura de cristalização ( $T_c$ ) ocorre entre  $180^{\circ}\text{C}$  e  $190^{\circ}\text{C}$ . Através desses resultados, pode-se comprovar que a amostra obtida apresenta características próximas às encontradas na literatura para o Nylon-6, que deve ter uma  $T_m$  na faixa de  $215^{\circ}\text{C}$  à  $240^{\circ}\text{C}$ . A Figura IV.15 mostra os resultados das análises para o polímero industrial.

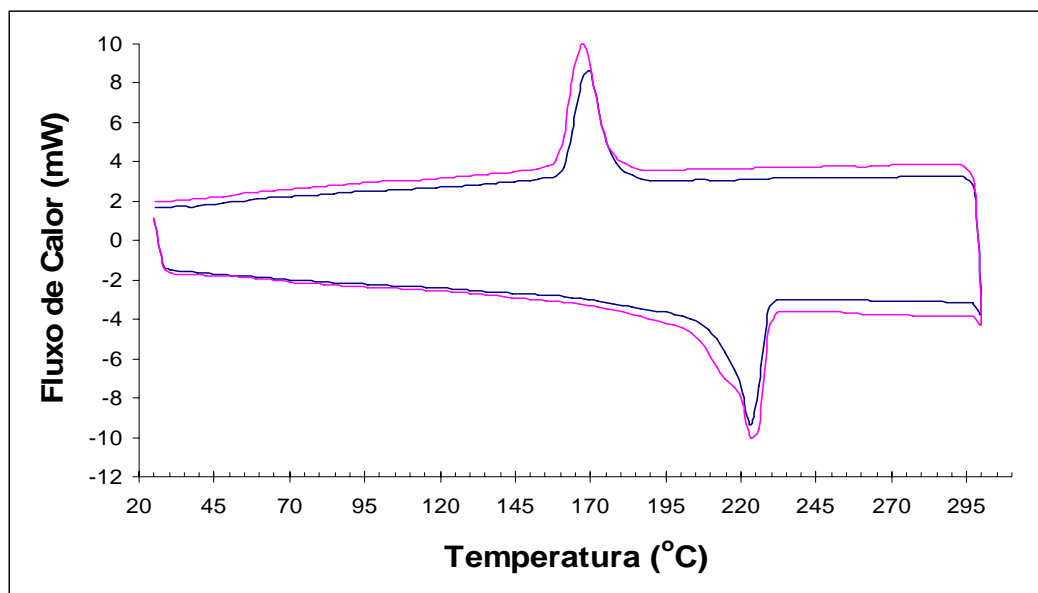


Figura IV.15 – Análises de DSC em duplicata realizadas para a amostra industrial de Nylon-6, fornecida pela Empresa Mazzaferro.

A Figura IV.16 mostra uma comparação entre as curvas de DSC obtidas para a amostra industrial e para a amostra produzida na unidade experimental de polimerização.

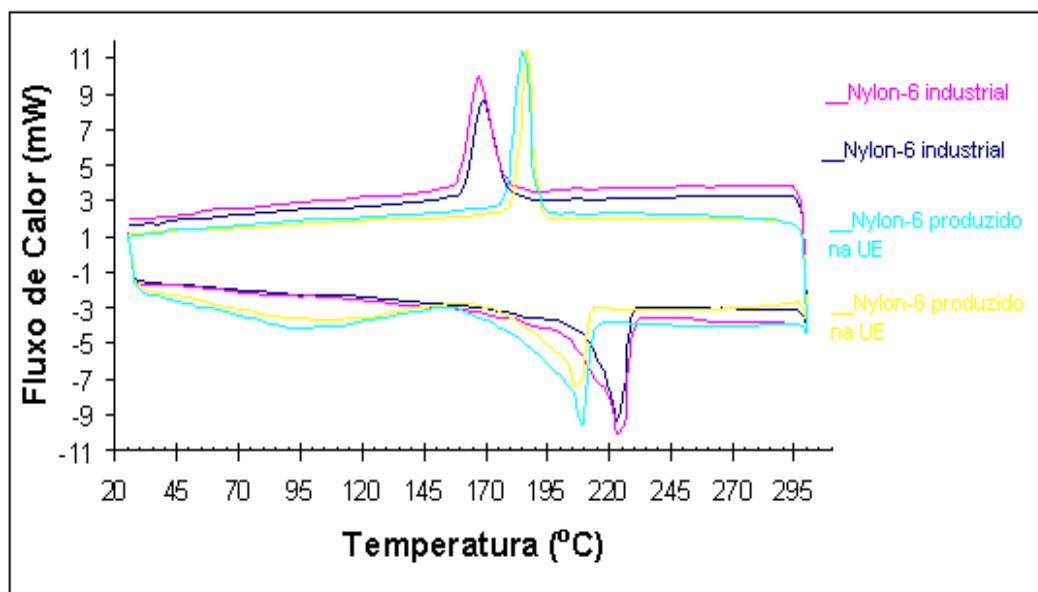


Figura IV.16 – Comparação das curvas de DSC obtidas para a amostra industrial e a amostra produzida na unidade experimental de polimerização.

Como dito anteriormente, as características do polímero obtido na unidade experimental se aproximam muito das características obtidas para o Nylon-6 industrial. A alteração na linha base, antes do ponto de fusão ( $T_m$ ), das curvas para o Nylon-6 produzido na unidade experimental de polimerização, pode ser devido à presença de água, ou à presença de oligômeros (dímeros, trímeros, tetrâmeros) existentes na amostra. Para comprovar este fato, a amostra foi colocada em estufa a  $100^\circ\text{C}$ , durante 24 horas e, em seguida, uma nova análise de DSC foi feita. Este resultado está mostrado na Figura IV.17.

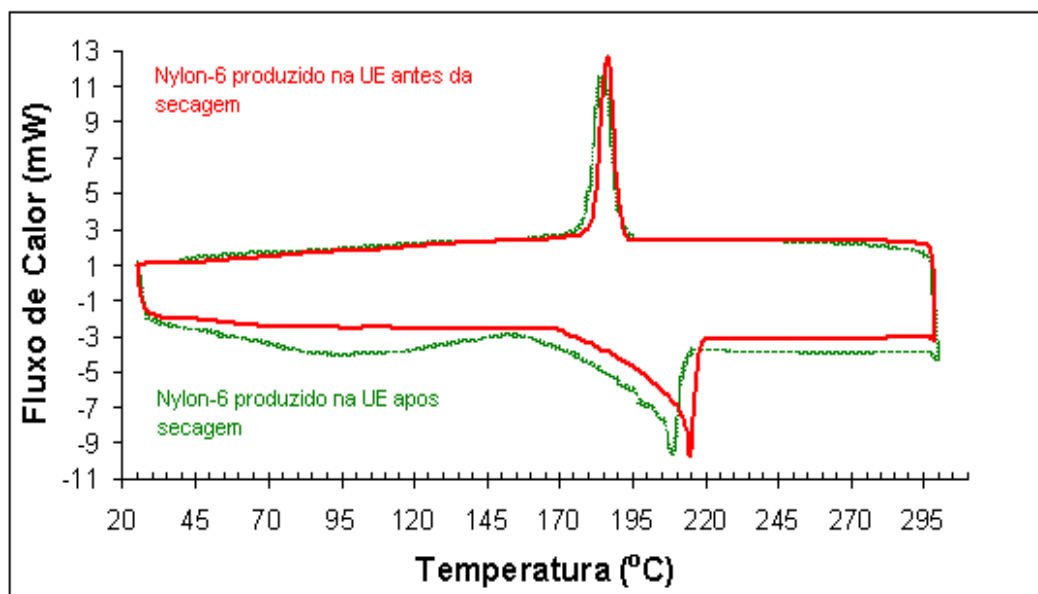


Figura IV.17 – Análise de DSC realizada para a amostra obtida na unidade experimental de polimerização, após secagem em estufa a  $100^\circ\text{C}$  durante 24 horas.

Como pode ser observado na Figura IV.17, houve uma maior estabilidade na linha base para a amostra seca em estufa. Assim, foi comprovado que a água estava afetando este resultado, e que após a retirada da água, a curva para o polímero obtido em laboratório se aproximou ainda mais das curvas obtidas para o polímero industrial. A retirada de água das amostras de polímero ocasionou um aumento no peso molecular das mesmas e, conseqüentemente, na temperatura de fusão das amostras .

Para obter polímeros com maior cristalinidade, deve-se resfriar o mesmo a uma maior temperatura de cristalização e a uma menor taxa de resfriamento. Além disso, como



citado anteriormente, polímeros com maior peso molecular podem ser obtidos através da variação de variáveis operacionais que exercem efeitos significativos nesta propriedade. Dessa forma, uma etapa posterior para continuidade desta pesquisa é a elaboração de um planejamento de experimentos, com base nos conhecimentos obtidos até o momento, para o desenvolvimento de novas resinas, com propriedades superiores às propriedades das amostras já produzidas. Em seguida, deve ser feita uma comparação entre as propriedades das amostras obtidas na unidade experimental e os valores das propriedades obtidos através do simulador, utilizando-se os mesmos valores dos fatores usados nos experimentos realizados. Após isso, um ajuste dos parâmetros cinéticos poderá ser realizado, caso seja necessário.

### **IV.3. Planejamento Experimental para Produção de Nylon-6 com Diferentes Propriedades, Utilizando a Unidade Experimental de Polimerização**

Após os ensaios pré-operacionais e experimentos preliminares, um planejamento experimental foi construído para produção de Nylon-6 com diferentes propriedades. A realização destes experimentos possibilita encontrar as condições adequadas para obtenção de Nylon-6 com propriedades especificadas para aplicação na prototipagem rápida, como também, se necessário, pode auxiliar no ajuste dos parâmetros cinéticos do software a ser desenvolvido neste trabalho, permitindo assim, a otimização do processo de polimerização hidrolítica para obtenção de Nylon-6 na unidade experimental desenvolvida e implementada no LOPCA.

O planejamento experimental foi desenvolvido após avaliação do efeito da variação de alguns parâmetros operacionais na taxa de produção e nas características finais do polímero, tal como temperatura de fusão, peso molecular e índice de polidispersão. Assim, as variáveis operacionais selecionadas para serem manipuladas foram: concentração de monômero (CL), concentração de água (W), concentração do terminador ácido monofuncional (AA), e temperatura (T) de operação. Os níveis utilizados para cada uma das variáveis manipuladas no planejamento experimental estão mostrados na Tabela IV.1.

Tabela IV.1 – Valores dos níveis utilizados no planejamento experimental para a realização de ensaios em laboratório

<b>Fator</b>	<b>Níveis</b>		
	<b>-1</b>	<b>0</b>	<b>+1</b>
CL	800g	1000g	1200g
W	25,7g	32,12g	38,54g
AA	2,48g	3,10g	3,72g
T	240°C	260°C	280°C

O Planejamento de Experimentos da Tabela IV.2 mostra os ensaios realizados em laboratório para obtenção dos diferentes “grades” de Nylon-6.

Tabela IV.2 – Planejamento experimental 2<sup>4</sup> com ponto central

<b>Ensaio</b>	<b>CL</b>	<b>W</b>	<b>AA</b>	<b>T</b>
<b>1</b>	-1	-1	-1	-1
<b>2</b>	1	-1	-1	-1
<b>3</b>	-1	1	-1	-1
<b>4</b>	1	1	-1	-1
<b>5</b>	-1	-1	1	-1
<b>6</b>	1	-1	1	-1
<b>7</b>	-1	1	1	-1
<b>8</b>	1	1	1	-1
<b>9</b>	-1	-1	-1	1
<b>10</b>	1	-1	-1	1
<b>11</b>	-1	1	-1	1
<b>12</b>	1	1	-1	1
<b>13</b>	-1	-1	1	1
<b>14</b>	1	-1	1	1
<b>15</b>	-1	1	1	1
<b>16</b>	1	1	1	1
<b>17</b>	0	0	0	0

Os gráficos obtidos através das análises de DSC para os polímeros com características mais satisfatórias (melhor aspecto visual e maior rigidez) produzidos nos ensaios de laboratório (após secagem em estufa), de acordo com as condições do planejamento de experimentos, estão mostrados na Figura IV.18. Essas análises fornecem informações importantes com relação à qualidade dos polímeros. A temperatura de fusão pode ser correlacionada diretamente com o peso molecular dos polímeros, sendo de grande importância a determinação dessa propriedade. A técnica de Osmometria de Pressão de Vapor foi utilizada para determinação do peso molecular numérico dos “grades” de polímero caracterizados por análises de DSC. Assim, uma análise mais completa com relação à qualidade dos polímeros obtidos e uma comparação dos resultados experimentais e resultados das simulações realizadas com o software desenvolvido (Capítulo VI) foram viabilizadas, permitindo a validação do modelo matemático desenvolvido.

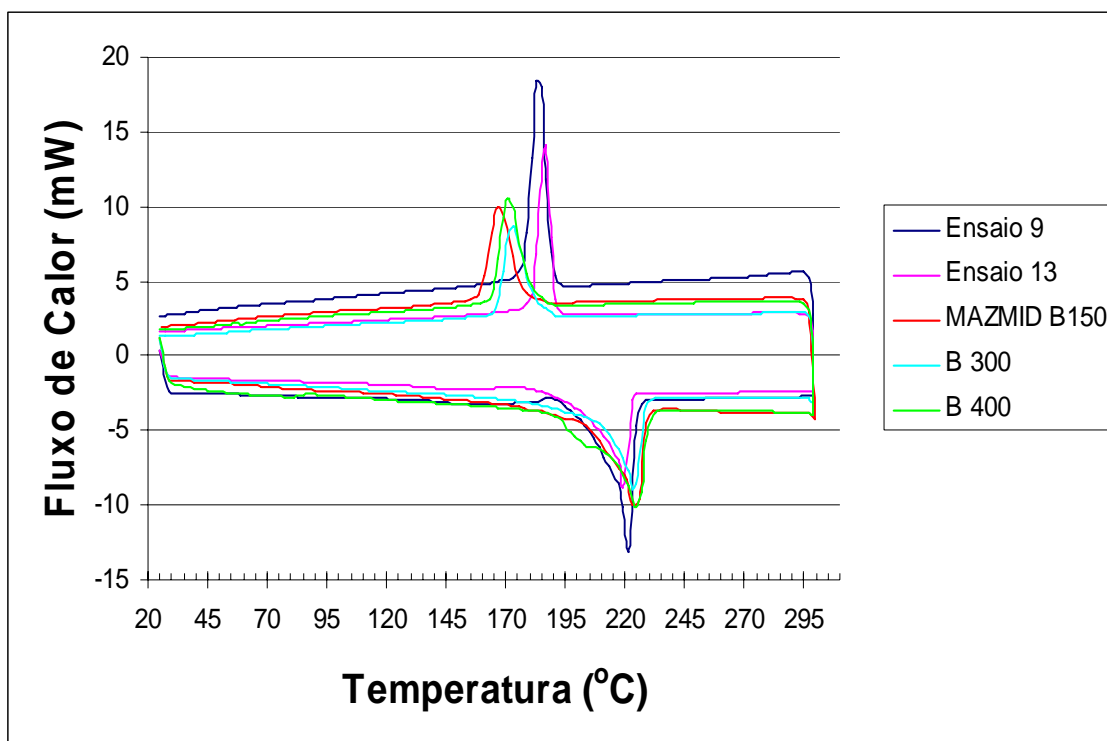


Figura IV.18 – Curvas de DSC para polímeros obtidos na Unidade Experimental e polímeros industriais.

Na Figura IV.18 pode-se observar que as amostras de Nylon-6 com melhores características, obtidas em experimentos realizados na unidade experimental de polimerização, seguindo as condições operacionais do planejamento de experimentos construído, apresentam propriedades térmicas (temperatura de fusão e temperatura de cristalização) muito próximas dos valores das propriedades obtidos para as amostras industriais. No entanto, apesar da menor  $T_c$ , a faixa de temperatura na qual ocorre a cristalização foi mais larga para os polímeros industriais, indicando uma menor taxa de cristalização e, provavelmente, uma maior massa molar para esses polímeros. É importante destacar ainda que, a maior temperatura de cristalização obtida para os “grades” de polímero produzidos em laboratório é indicativo de que os mesmos tendem a apresentar maior estabilidade dimensional quando utilizados na RP. A Tabela IV.3 mostra os valores numéricos obtidos nas análises térmicas para as amostras da Figura IV.18, e para a amostra obtida no ensaio 17, correspondente ao ponto central do Planejamento Experimental.

Tabela IV.3 – Valores numéricos obtidos nas análises de DSC.

	<b>Amostra Ensaio 9</b>	<b>Amostra Ensaio 13</b>	<b>Amostra Ensaio 17</b>	<b>MAZMID B 150</b>	<b>B 300</b>	<b>B 400</b>
T <sub>m</sub> (°C)	221	219	215	224	223	225
T <sub>c</sub> (°C)	185	187	187	168	173	172
ΔH <sub>m</sub> (J/g)	74,58	75,83	79,43	79,4	86,12	86,12
ΔH <sub>c</sub> (J/g)	67,09	63,10	61,84	52,29	59,14	59,14
%Cristalinidade antes da fusão	39,05	39,70	46,82	41,57	45,09	45,09

De acordo com a Tabela IV.3, todas as amostras apresentam temperatura de fusão muito próximas, sendo que os polímeros produzidos em laboratório apresentam T<sub>m</sub> um pouco menor e maior temperatura de cristalização quando comparados com polímeros industriais. Estes dois resultados indicam a melhor adequação dos “grades” obtidos em laboratório na técnica de RP, em relação aos “grades” industriais. Por outro lado, a menor taxa de cristalização para os polímeros industriais pode ser resultado da maior massa molar dos mesmos. A amostra obtida no ensaio 17 apresentou uma menor temperatura de fusão e uma maior porcentagem de cristalinidade, sendo mais adequada para uso na técnica de prototipagem rápida com relação a essas propriedades. É importante destacar ainda que, a cristalinidade pode ser diretamente afetada não apenas pela temperatura de cristalização e taxa de resfriamento, mas também pela massa molar do polímero, sendo que polímeros com maior massa molar possuem maior resistência à fluência e maior dificuldade para cristalizar.

Após as análises de DSC, análises de Osmometria de Pressão de Vapor foram realizadas para as amostras produzidas em laboratório, que apresentaram melhores resultados com relação às propriedades térmicas, como também para as amostras industriais. A Tabela IV.4 apresenta os resultados para o peso molecular numérico médio (M<sub>n</sub>) destes polímeros. O M<sub>n</sub> foi calculado de acordo com procedimento descrito na Seção III.2.2 do Capítulo III, sabendo-se que K<sub>p</sub> = 1049,1.

Tabela IV.4 – Pesos moleculares para os “grades” de Nylon-6 produzidos em laboratório e “grades” de Nylon-6 industrial.

	<b>Amostra Ensaio 9</b>	<b>Amostra Ensaio 13</b>	<b>Amostra Ensaio 17</b>	<b>MAZMID B 150</b>	<b>B 300</b>	<b>B 400</b>
Ka	0,1047	0,1079	0,1098	0,0943	0,0923	0,0864
Mn	10020	9723	9555	11125	11366	12142

Pode-se observar então que, as amostras obtidas na unidade experimental de polimerização apresentaram menor peso molecular que as amostras industriais e, amostras com menor peso molecular e menor  $T_m$  são mais adequadas para uso na técnica de RP. Deve-se levar em consideração, no entanto, a aplicação final da peça produzida, uma vez que amostras de maior peso molecular apresentam melhores propriedades mecânicas quando comparadas com amostras de menor peso molecular, devendo haver, portanto, um equilíbrio no valor dessa propriedade.

#### IV.4. Conclusões

Com a realização dos ensaios de pré-operação e experimentos preliminares de polimerização de Nylon-6, visando avaliar o funcionamento e definir o procedimento operacional da unidade experimental, alguns problemas foram encontrados e solucionados na medida em que foram sendo identificados. Dessa forma, algumas modificações foram realizadas no projeto original da unidade experimental, permitindo assim a garantia da operacionalidade da planta e, conseqüentemente, o andamento das etapas posteriores de desenvolvimento do projeto. Após esses ensaios preliminares, um planejamento experimental foi desenvolvido para produção de diferentes “grades” de Nylon-6 em laboratório, e análises de DSC e VPO foram realizadas para caracterizar os mesmos. Uma comparação entre os “grades” de Nylon-6 produzidos em laboratório e “grades” de Nylon-6 industrial também foi realizada. Os “grades” de Nylon-6 obtidos nos ensaios 9, 13 e 17 apresentaram características mais satisfatórias. O controle adequado das variáveis operacionais, através do conhecimento da variação dessas variáveis nas características do polímero, pode ser realizado para obter “grades” de Nylon-6 com propriedades ainda mais específicas, principalmente para aplicação na Prototipagem Rápida. O próximo capítulo mostra o modelo matemático desenvolvido, e os Capítulos VI e VII mostram a influência

das variáveis operacionais e dos parâmetros cinéticos do modelo, na taxa de produção e nas características do polímero.

## CAPÍTULO V

### CAPÍTULO V. Modelo Matemático

#### Objetivos do Capítulo

O objetivo deste capítulo é mostrar o desenvolvimento do modelo matemático do processo de polimerização em estudo. Foram desenvolvidas equações para cálculos referentes aos momentos da distribuição de peso molecular e equações de balanço de massa e energia, possibilitando uma descrição do processo. Com este modelo foi obtido o simulador do processo, sendo que para a resolução das equações de balanço foi empregado o método de Runge-Kutta de 4ª ordem. As equações do modelo do processo estão mostradas a seguir.

#### V.1. Descrição do Modelo Matemático Proposto para Desenvolvimento do Simulador

##### V.1.1. Momentos da Distribuição de Peso Molecular

Na modelagem matemática deste trabalho será adotado o método convencional dos momentos para a distribuição do peso molecular, em função da sua ampla utilização nas últimas décadas e dos bons resultados apresentados em muitos trabalhos da literatura.

Qualquer função de distribuição do peso molecular pode ser equivalentemente representada pelos seus momentos. O k-ésimo momento,  $\mu_k$ , da distribuição, é definido por:

$$\mu_k = \sum_{n=1}^{\infty} n^k \cdot [S_n] \quad k = 0,1,2,\dots \quad (\text{V.1})$$

onde  $[S_n]$  representa a concentração molar da espécie  $S_n$ . Uma série infinita de momentos descreve completamente a distribuição do peso molecular. Os momentos são preferidos à distribuição do peso molecular porque apenas os três ou quatro primeiros momentos podem



ser suficientes para caracterizar bem a distribuição de peso molecular, e o cálculo completo da DPM não é uma tarefa trivial.

De acordo com a definição anterior (Eq. V.1), portanto, o momento de ordem zero da distribuição de comprimento de cadeia é dado por:

$$\mu_0 = \sum_{n=1}^{\infty} [S_n] = [S] \quad (\text{V.2})$$

O momento de ordem zero,  $\mu_0$ , fornece, portanto, uma medida do total de moles do polímero por unidade de volume na massa reacional, em qualquer tempo. Por outro lado, o momento de ordem um é proporcional ao total de massa por unidade de volume, e é dado por:

$$\mu_1 = \sum_{n=1}^{\infty} n \cdot [S_n] = 1 \cdot [S_1] + 2 \cdot [S_2] + 3 \cdot [S_3] + 4 \cdot [S_4] + \dots \quad (\text{V.3})$$

O momento de ordem 2 é dado por:

$$\mu_2 = \sum_{n=1}^{\infty} n^2 \cdot [S_n] = 1 \cdot [S_1] + 2^2 \cdot [S_2] + 3^2 \cdot [S_3] + 4^2 \cdot [S_4] + \dots \quad (\text{V.4})$$

O comprimento da cadeia numérico médio,  $M_n$ , e o comprimento da cadeia ponderal médio,  $M_w$ , assim como também o índice de polidispersão IPD (que é a medida da largura da distribuição, e está relacionado com sua variância), podem ser representados pelas seguintes equações:

$$M_n = \frac{\mu_1}{\mu_0} = \frac{\sum_{n=1}^{\infty} n \cdot [S_n]}{\sum_{n=1}^{\infty} [S_n]} \quad (\text{V.5})$$

$$M_w = \frac{\mu_2}{\mu_1} = \frac{\sum_{n=1}^{\infty} n^2 \cdot [S_n]}{\sum_{n=1}^{\infty} n \cdot [S_n]} \quad (\text{V.6})$$

$$IPD = \frac{M_w}{M_n} \quad (\text{V.7})$$

Multiplicando-se  $M_n$  e  $M_w$  pelo peso molecular da unidade repetida, obtêm-se, respectivamente, o peso molecular numérico médio,  $PM_n$ , e o peso molecular ponderal médio,  $PM_w$ . No caso da caprolactama como monômero tem-se:

$$PM_n = 113 \cdot M_n \quad (\text{V.8})$$

$$PM_w = 113 \cdot M_w \quad (\text{V.9})$$

$$IPD = \frac{PM_w}{PM_n} \quad (\text{V.10})$$

### V.1.2. Taxas de Reação

#### V.1.2.1. Taxas de Reação Globais

A taxa de uma reação elementar, que é a suposição feita em cada uma das reações apresentadas no Capítulo II, é o produto da constante da taxa de reação com as concentrações dos reagentes presentes no meio reacional. Com base nas reações do modelo cinético mostrado na Seção II.2.1 deste trabalho, as taxas de reação foram encontradas.

#### a) Reação de abertura do anel da $\epsilon$ -caprolactama pela água

- Reação direta

$$r_1 = k_1 \cdot [CL] \cdot [W] \quad (\text{V.11})$$

- Reação reversa

$$r_1' = k_1' \cdot [S_1] \quad (\text{V.12})$$

- Taxa líquida na direção direta

$$r_{1,L} = k_1 \cdot [CL] \cdot [W] - k_1' \cdot [S_1] \quad (\text{V.13})$$

b) Reação de policondensação:

$$\begin{aligned}
 r_2 = & k_2 \cdot [S_1] \cdot [S_1] + k_2 \cdot [S_1] \cdot [S_2] + k_2 \cdot [S_1] \cdot [S_3] + k_2 \cdot [S_1] \cdot [S_4] + \dots + \\
 & + k_2 \cdot [S_2] \cdot [S_1] + k_2 \cdot [S_2] \cdot [S_2] + k_2 \cdot [S_2] \cdot [S_3] + k_2 \cdot [S_2] \cdot [S_4] + \dots + \\
 & + k_2 \cdot [S_3] \cdot [S_1] + k_2 \cdot [S_3] \cdot [S_2] + k_2 \cdot [S_3] \cdot [S_3] + k_2 \cdot [S_3] \cdot [S_4] + \dots \\
 & - k_2 \cdot [S_2] \cdot [S_1] - k_2 \cdot [S_3] \cdot [S_1] - k_2 \cdot [S_3] \cdot [S_2] - \dots
 \end{aligned} \tag{V.14}$$

Separando os termos de reação com moléculas do mesmo tipo:

$$\begin{aligned}
 r_2 = & k_2 \cdot [S_1] \cdot [S_2] + k_2 \cdot [S_1] \cdot [S_3] + k_2 \cdot [S_1] \cdot [S_4] + \dots + \\
 & + k_2 \cdot [S_2] \cdot [S_1] + k_2 \cdot [S_2] \cdot [S_3] + k_2 \cdot [S_2] \cdot [S_4] + \dots + \\
 & + k_2 \cdot [S_3] \cdot [S_1] + k_2 \cdot [S_3] \cdot [S_2] + k_2 \cdot [S_3] \cdot [S_4] + \dots \\
 & - k_2 \cdot [S_2] \cdot [S_1] - k_2 \cdot [S_3] \cdot [S_1] - k_2 \cdot [S_3] \cdot [S_2] - \dots \\
 & + k_2 \cdot [S_1] \cdot [S_1] + k_2 \cdot [S_2] \cdot [S_2] + k_2 \cdot [S_3] \cdot [S_3] + \dots
 \end{aligned} \tag{V.15}$$

Os termos com sinal negativo equivalem, exceto os termos com moléculas do mesmo tipo, a metade da quantidade dos termos com sinal positivo. Assim:

$$\begin{aligned}
 r_2 = & \frac{\left( \begin{aligned} & k_2 \cdot [S_1] \cdot [S_2] + k_2 \cdot [S_1] \cdot [S_3] + k_2 \cdot [S_1] \cdot [S_4] + \dots + \\ & + k_2 \cdot [S_2] \cdot [S_1] + k_2 \cdot [S_2] \cdot [S_3] + k_2 \cdot [S_2] \cdot [S_4] + \dots + \\ & + k_2 \cdot [S_3] \cdot [S_1] + k_2 \cdot [S_3] \cdot [S_2] + k_2 \cdot [S_3] \cdot [S_4] + \dots \end{aligned} \right)}{2} + \\
 & + k_2 \cdot [S_1] \cdot [S_1] + k_2 \cdot [S_2] \cdot [S_2] + k_2 \cdot [S_3] \cdot [S_3] + \dots
 \end{aligned} \tag{V.16}$$

Multiplicando toda a equação acima por 2:

$$\begin{aligned}
 2 \cdot r_2 = & k_2 \cdot [S_1] \cdot [S_2] + k_2 \cdot [S_1] \cdot [S_3] + k_2 \cdot [S_1] \cdot [S_4] + \dots + \\
 & + k_2 \cdot [S_2] \cdot [S_1] + k_2 \cdot [S_2] \cdot [S_3] + k_2 \cdot [S_2] \cdot [S_4] + \dots + \\
 & + k_2 \cdot [S_3] \cdot [S_1] + k_2 \cdot [S_3] \cdot [S_2] + k_2 \cdot [S_3] \cdot [S_4] + \dots + \\
 & + 2 \cdot (k_2 \cdot [S_1] \cdot [S_1] + k_2 \cdot [S_2] \cdot [S_2] + k_2 \cdot [S_3] \cdot [S_3] + \dots)
 \end{aligned} \tag{V.17}$$

“Re-incorporando” os termos com moléculas do mesmo tipo, e colocando em evidência:

$$\begin{aligned}
2 \cdot r_2 &= k_2 \cdot [S_1] \cdot [S_1] + k_2 \cdot [S_1] \cdot [S_2] + k_2 \cdot [S_1] \cdot [S_3] + k_2 \cdot [S_1] \cdot [S_4] + \dots + \\
&+ k_2 \cdot [S_2] \cdot [S_1] + k_2 \cdot [S_2] \cdot [S_2] + k_2 \cdot [S_2] \cdot [S_3] + k_2 \cdot [S_2] \cdot [S_4] + \dots + \\
&+ k_2 \cdot [S_3] \cdot [S_1] + k_2 \cdot [S_3] \cdot [S_2] + k_2 \cdot [S_3] \cdot [S_3] + k_2 \cdot [S_3] \cdot [S_4] + \dots + \\
&+ (k_2 \cdot [S_1] \cdot [S_1] + k_2 \cdot [S_2] \cdot [S_2] + k_2 \cdot [S_3] \cdot [S_3] + \dots)
\end{aligned} \tag{V.18}$$

$$\begin{aligned}
2 \cdot r_2 &= k_2 \cdot [S_1] \cdot \sum_{n=1}^{\infty} [S_n] + k_2 \cdot [S_2] \cdot \sum_{n=1}^{\infty} [S_n] + k_2 \cdot [S_3] \cdot \sum_{n=1}^{\infty} [S_n] + \dots + \\
&+ k_2 \cdot ([S_1] \cdot [S_1] + [S_2] \cdot [S_2] + [S_3] \cdot [S_3] + \dots)
\end{aligned}$$

$$2 \cdot r_2 = k_2 \cdot \sum_{n=1}^{\infty} [S_n] \cdot \sum_{n=1}^{\infty} [S_n] + k_2 \cdot \sum_{i=1}^{\infty} ([S_i]^2)$$

De acordo com a definição dos momentos:

- Reação direta

$$r_2 = \frac{k_2 \cdot \mu_0^2}{2} \tag{V.19}$$

Existem  $i/2$  diferentes tipos para as moléculas de comprimento par, e  $(i-1)/2$  diferentes tipos para as moléculas de comprimento ímpar. Assim:

$$\begin{aligned}
r_2' &= k_2' \cdot \sum_{i=1}^{\infty} \left( \frac{2 \cdot i}{2} \cdot [S_{2 \cdot i}] \cdot [W] + \frac{2 \cdot i + 1 - 1}{2} \cdot [S_{2 \cdot i + 1}] \cdot [W] \right) = \\
&= k_2' \cdot [W] \cdot \sum_{i=1}^{\infty} (i \cdot [S_{2 \cdot i}] + i \cdot [S_{2 \cdot i + 1}]) = k_2' \cdot [W] \cdot \sum_{i=1}^{\infty} i \cdot ([S_{2 \cdot i}] + [S_{2 \cdot i + 1}]) = \\
&= k_2' \cdot [W] \cdot ([S_2] + [S_3] + 2 \cdot [S_4] + 2 \cdot [S_5] + 3 \cdot [S_6] + 3 \cdot [S_7] + \dots) = \\
&= \frac{k_2' \cdot [W]}{2} \cdot (2 \cdot [S_2] + 2 \cdot [S_3] + 4 \cdot [S_4] + 4 \cdot [S_5] + 6 \cdot [S_6] + 6 \cdot [S_7] + \dots) \\
&= \frac{k_2' \cdot [W]}{2} \cdot \left( 2 \cdot [S_2] + 2 \cdot [S_3] + 4 \cdot [S_4] + 4 \cdot [S_5] + 6 \cdot [S_6] + 6 \cdot [S_7] + \dots + \right. \\
&\quad \left. + [S_1] + [S_3] + [S_5] + [S_7] + \dots - [S_1] - [S_3] - [S_5] - [S_7] - \dots \right) = \\
&= \frac{k_2' \cdot [W]}{2} \cdot (\mu_1 - [S_1] - [S_3] - [S_5] - [S_7] - \dots)
\end{aligned} \tag{V.20}$$

Portanto, considerando que:

$$[S_1] + [S_3] + [S_5] + [S_7] + \dots \cong \frac{\mu_0}{2} \quad (\text{V.21})$$

Chega-se a:

- Reação reversa

$$r_2' = \frac{k_2' \cdot [W]}{2} \cdot \left( \mu_1 - \frac{\mu_0}{2} \right) \quad (\text{V.22})$$

- Taxa líquida na direção direta

$$r_{2,L} = \frac{k_2 \cdot \mu_0^2}{2} - \frac{k_2' \cdot [W]}{2} \cdot \left( \mu_1 - \frac{\mu_0}{2} \right) \quad (\text{V.23})$$

c) Reação de poliadição:

$$r_3 = k_3 \cdot [CL] \cdot [S_1] + k_3 \cdot [CL] \cdot [S_2] + \dots \quad (\text{V.24})$$

Assim:

- Reação direta

$$r_3 = k_3 \cdot [CL] \cdot \mu_o \quad (\text{V.25})$$

- Reação reversa

$$r_3' = k_3' \cdot \sum_{i=2}^{\infty} [S_i] = k_3' \cdot \left( \sum_{i=1}^{\infty} [S_i] - [S_1] \right) = k_3' \cdot (\mu_0 - [S_1]) \quad (\text{V.26})$$

- Taxa líquida na direção direta

$$r_{3,L} = k_3 \cdot [CL] \cdot \mu_o - k_3' \cdot (\mu_0 - [S_1]) \quad (\text{V.27})$$

d) Reação de abertura do anel do dímero:

- Reação direta

$$r_4 = k_4 \cdot [CD] \cdot [W] \quad (\text{V.28})$$

- Reação reversa

$$r_4' = k_4' \cdot [S_2] \quad (\text{V.29})$$

- Taxa líquida na direção direta

$$r_{4,L} = k_4 \cdot [CD] \cdot [W] - k_4' \cdot [S_2] \quad (\text{V.30})$$

e) Reação de poliadição com o dímero:

- Reação direta

$$r_5 = k_5 \cdot [CD] \cdot \mu_o \quad (\text{V.31})$$

- Reação reversa

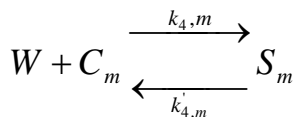
$$r_5' = k_5' \cdot \sum_{i=3}^{\infty} [S_i] = k_5' \cdot \left( \sum_{i=1}^{\infty} [S_i] - [S_1] - [S_2] \right) = k_5' \cdot (\mu_o - [S_1] - [S_2]) \quad (\text{V.32})$$

- Taxa líquida na direção direta

$$r_{5,L} = k_5 \cdot [CD] \cdot \mu_o - k_5' \cdot (\mu_o - [S_1] - [S_2]) \quad (\text{V.33})$$

f) Reação de abertura de anel dos oligômeros de ordem superior:

Foi visto (Seção II.2.1.) que a reação de abertura do anel dos oligômeros cíclicos de ordem superior é dada por:



Onde,  $m = 2, 3, \dots, 5$ .

- ✓ Oligômero trímero ( $m = 3$ )

- Reação direta

$$r_{4,3} = k_{4,3} \cdot [C_3] \cdot [W] \quad (\text{V.34})$$

- Reação reversa

$$r'_{4,3} = k'_{4,3} \cdot [S_3] \quad (\text{V.35})$$

- Taxa líquida na reação direta

$$r_{4,3,L} = k_{4,3} \cdot [C_3] \cdot [W] - k'_{4,3} \cdot [S_3] \quad (\text{V.36})$$

- ✓ Oligômero tetrâmero (m = 4)

- Reação direta

$$r_{4,4} = k_{4,4} \cdot [C_4] \cdot [W] \quad (\text{V.37})$$

- Reação reversa

$$r'_{4,4} = k'_{4,4} \cdot [S_4] \quad (\text{V.38})$$

- Taxa líquida na reação direta

$$r_{4,4,L} = k_{4,4} \cdot [C_4] \cdot [W] - k'_{4,4} \cdot [S_4] \quad (\text{V.39})$$

- ✓ Oligômero pentâmero (m = 5)

- Reação direta

$$r_{4,5} = k_{4,5} \cdot [C_5] \cdot [W] \quad (\text{V.40})$$

- Reação reversa

$$r'_{4,5} = k'_{4,5} \cdot [S_5] \quad (\text{V.41})$$

- Taxa líquida na reação direta

$$r_{4,5,L} = k_{4,5} \cdot [C_5] \cdot [W] - k'_{4,5} \cdot [S_5] \quad (\text{V.42})$$

Generalizando a taxa para um oligômero de grau n, obtém-se:

- Reação direta

$$r_{4,m} = k_{4,m} \cdot [C_m] \cdot [W] \quad (\text{V.43})$$

- Reação reversa

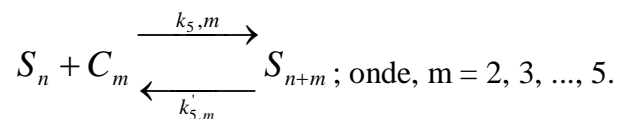
$$r'_{4,m} = k'_{4,m} \cdot [S_m] \quad (\text{V.44})$$

- Taxa líquida na reação direta

$$r_{4,m,L} = k_{4,m} \cdot [C_m] \cdot [W] - k'_{4,m} \cdot [S_m] \quad (\text{V.45})$$

g) Reação de poliadição dos oligômeros de ordem superior:

Foi visto (Seção II.2.1.) que a reação de poliadição dos oligômeros cíclicos de ordem superior é dada por:



- ✓ Oligômero trímero (m = 3)

- Reação direta

$$r_{5,3} = k_{5,3} \cdot [C_3] \cdot [S_1] + k_{5,3} \cdot [C_3] \cdot [S_2] + k_{5,3} \cdot [C_3] \cdot [S_3] + \dots \quad (\text{V.46})$$

Colocando a concentração do oligômero em evidência:

$$\begin{aligned} r_{5,3} &= k_{5,3} \cdot [C_3] \cdot ([S_1] + [S_2] + [S_3] + \dots) = \\ &= k_{5,3} \cdot [C_3] \cdot \sum_{n=1}^{\infty} [S_n] \end{aligned} \quad (\text{V.47})$$

Substituindo  $\sum_{n=1}^{\infty} [S_n]$  pelo momento de grau zero:

$$r_{5,3} = k_{5,3} \cdot [C_3] \cdot \mu_0 \quad (\text{V.48})$$



- Reação reversa

$$\begin{aligned}
 r'_{5,3} &= k'_{5,3} \cdot [S_4] + k_{5,3} \cdot [S_5] + k_{5,3} \cdot [S_6] + \dots = \\
 &= k'_{5,3} \cdot \sum_{n=4}^{\infty} [S_n] = \\
 &= k'_{5,3} \cdot \left( \sum_{n=1}^{\infty} [S_n] - [S_1] - [S_2] - [S_3] \right)
 \end{aligned} \tag{V.49}$$

Substituindo  $\sum_{n=1}^{\infty} [S_n]$  pelo momento de grau zero:

$$r'_{5,3} = k'_{5,3} \cdot (\mu_0 - [S_1] - [S_2] - [S_3]) \tag{V.50}$$

- Taxa líquida na reação direta

$$r_{5,3,L} = k_{5,3} \cdot [C_3] \cdot \mu_0 - k'_{5,3} \cdot (\mu_0 - [S_1] - [S_2] - [S_3]) \tag{V.51}$$

- ✓ Oligômero tetrâmero (m = 4)

- Reação direta

$$r_{5,4} = k_{5,4} \cdot [C_4] \cdot [S_1] + k_{5,4} \cdot [C_4] \cdot [S_2] + k_{5,4} \cdot [C_4] \cdot [S_3] + \dots \tag{V.52}$$

$$r_{5,4} = k_{5,4} \cdot [C_4] \cdot ([S_1] + [S_2] + [S_3] + \dots) \tag{V.53}$$

$$r_{5,4} = k_{5,4} \cdot [C_4] \cdot \mu_0 \tag{V.54}$$

- Reação reversa

$$\begin{aligned}
 r'_{5,4} &= k'_{5,4} \cdot [S_5] + k_{5,4} \cdot [S_6] + k_{5,4} \cdot [S_7] + \dots = \\
 &= k'_{5,4} \cdot \sum_{n=5}^{\infty} [S_n] = k'_{5,4} \cdot \left( \sum_{n=1}^{\infty} [S_n] - [S_1] - [S_2] - [S_3] - [S_4] \right)
 \end{aligned} \tag{V.55}$$

$$r'_{5,4} = k'_{5,4} \cdot (\mu_0 - [S_1] - [S_2] - [S_3] - [S_4]) \tag{V.56}$$

- Taxa líquida na reação direta

$$r_{5,4,L} = k_{5,4} \cdot [C_4] \cdot \mu_0 - k'_{5,4} \cdot (\mu_0 - [S_1] - [S_2] - [S_3] - [S_4]) \tag{V.57}$$

✓ Oligômero pentâmero ( $m = 5$ )

• Reação direta

$$r_{5,5} = k_{5,5} \cdot [C_5] \cdot [S_1] + k_{5,5} \cdot [C_5] \cdot [S_2] + k_{5,5} \cdot [C_5] \cdot [S_3] + \dots \quad (\text{V.58})$$

$$r_{5,5} = k_{5,5} \cdot [C_5] \cdot \mu_0 \quad (\text{V.59})$$

• Reação reversa

$$r'_{5,5} = k'_{5,5} \cdot [S_6] + k_{5,5} \cdot [S_7] + k_{5,4} \cdot [S_8] + \dots \quad (\text{V.60})$$

$$r'_{5,5} = k'_{5,5} \cdot \sum_{n=6}^{\infty} [S_n] = k'_{5,5} \cdot \left( \sum_{n=1}^{\infty} [S_n] - [S_1] - [S_2] - [S_3] - [S_4] - [S_5] \right) \quad (\text{V.61})$$

$$r'_{5,5} = k'_{5,5} \cdot (\mu_0 - [S_1] - [S_2] - [S_3] - [S_4] - [S_5]) \quad (\text{V.62})$$

• Taxa líquida na reação direta

$$r_{5,5,L} = k_{5,5} \cdot [C_5] \cdot \mu_0 - k'_{5,5} \cdot (\mu_0 - [S_1] - [S_2] - [S_3] - [S_4] - [S_5]) \quad (\text{V.63})$$

Generalizando a taxa para um oligômero de grau  $n$ , obtém-se:

• Reação direta

$$r_{5,m} = k_{5,m} \cdot [C_m] \cdot \mu_0 \quad (\text{V.64})$$

• Reação reversa

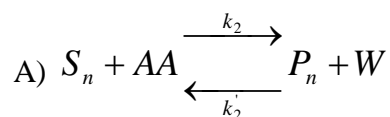
$$r'_{5,m} = k'_{5,m} \cdot \left( \mu_0 - \sum_{n=1}^m [S_n] \right) \quad (\text{V.65})$$

• Taxa líquida na reação direta

$$r_{5,m,L} = k_{5,m} \cdot [C_m] \cdot \mu_0 - k'_{5,m} \cdot \left( \mu_0 - \sum_{n=1}^m [S_n] \right) \quad (\text{V.66})$$

h) Reação para os terminadores de cadeia:

Como o ácido acético reage através do mecanismo de condensação, considera-se que  $k$  da finalização com o ácido acético é igual à  $k$  da reação de policondensação. Para a amina monofuncional, quando ocorre o mecanismo de policondensação da amina, considera-se que  $k$  da finalização com a amina monofuncional é igual à  $k$  da reação de policondensação. Por fim, quando ocorre o mecanismo de adição da amina monofuncional à caprolactama, considera-se que  $k$  é igual à  $k$  da reação de poliadição. Levando em conta que nos experimentos da Unidade Experimental a ciclohexilamina não é utilizada como terminador de cadeia, apenas a reação de terminação envolvendo o ácido acético é abordada aqui. Assim, tem-se:



Considerando, neste caso:  $\mu_0 = \sum_{n=1}^{\infty} [P_n]$ , tem-se:

## • Reação direta

$$r_A = k_2 \cdot [AA] \cdot [S_1] + k_2 \cdot [AA] \cdot [S_2] + k_2 \cdot [AA] \cdot [S_3] + \dots \quad (\text{V.67})$$

Colocando [AA] em evidência:

$$r_A = k_2 \cdot [AA] \cdot ([S_1] + [S_2] + [S_3] + \dots) \quad (\text{V.68})$$

$$r_A = k_2 \cdot [AA] \cdot \sum_{n=1}^{\infty} [S_n] \quad (\text{V.69})$$

## • Reação reversa

$$r_A' = k_2' \cdot [W] \cdot \sum_{n=1}^{\infty} [P_n] \quad (\text{V.70})$$

Substituindo o somatório de  $P_n$  por  $\mu_0$ :

$$r_A' = k_2' \cdot [W] \cdot \mu_0 \quad (\text{V.71})$$

- Reação direta líquida

$$r_{A,l} = k_2 \cdot [AA] \cdot \sum_{n=1}^{\infty} [S_n] - k_2' \cdot [W] \mu_0 \quad (\text{V.72})$$

### V.1.2.2. Taxas de Reação por Componente

- a) Reação para o monômero:

A taxa de reação para o monômero  $\varepsilon$  – caprolactama,  $[CL]$ , na fase líquida é:

$$r_{CL} = -k_1 \cdot [CL] \cdot [W] + k_1' \cdot [S_1] - k_3 \cdot [CL] \cdot \mu_0 + k_3' (\mu_0 - [S_1]) \quad (\text{V.73})$$

- b) Reação para o ácido amino-capróico:

A taxa de reação para o ácido amino-capróico,  $[S_1]$ , é dada por:

$$\begin{aligned} r_{S_1} = & k_1 \cdot [CL] \cdot [W] - k_1' \cdot [S_1] - \\ & - k_2 \cdot [S_1] \cdot (\mu_0 - [S_1]) - 2 \cdot k_2 \cdot [S_1] \cdot [S_1] + k_2' \cdot [W] \cdot (\mu_0 - [S_1] - [S_2]) + 2 \cdot k_2' \cdot [W] \cdot [S_2] - \\ & - k_3 \cdot [S_1] \cdot [CL] + k_3' \cdot [S_2] - k_5 \cdot [S_1] \cdot [CD] + k_5' \cdot [S_3] \end{aligned} \quad (\text{V.74})$$

Agrupando os termos em  $k_2$  e  $k_2'$ :

$$\begin{aligned} r_{S_1} = & k_1 \cdot [CL] \cdot [W] - k_1' \cdot [S_1] - \\ & - k_2 \cdot [S_1] \cdot (\mu_0 - [S_1] + 2 \cdot [S_1]) + k_2' \cdot [W] \cdot (\mu_0 - [S_1] - [S_2] + 2 \cdot [S_2]) - \\ & - k_3 \cdot [S_1] \cdot [CL] + k_3' \cdot [S_2] - k_5 \cdot [S_1] \cdot [CD] + k_5' \cdot [S_3] \end{aligned} \quad (\text{V.75})$$

Finalmente:

$$\begin{aligned} r_{S_1} = & k_1 \cdot [CL] \cdot [W] - k_1' \cdot [S_1] - k_2 \cdot [S_1] \cdot (\mu_0 + [S_1]) + k_2' \cdot [W] \cdot (\mu_0 - [S_1] + [S_2]) - \\ & - k_3 \cdot [S_1] \cdot [CL] + k_3' \cdot [S_2] - k_5 \cdot [S_1] \cdot [CD] + k_5' \cdot [S_3] \end{aligned} \quad (\text{V.76})$$

c) Taxas para os momentos da distribuição de peso molecular:

A taxa de reação para uma espécie  $i$  qualquer,  $i > 2$ , é dada por:

$$\begin{aligned}
 r_{S_i} = & -k_2 \cdot [S_i] \cdot (\mu_0 - [S_i]) - 2 \cdot k_2 \cdot [S_i] \cdot [S_i] + \\
 & + \left( k_2 \cdot \left[ \left( \sum_{j=1}^{\frac{i}{2}} [S_j] \cdot [S_{i-j}] \right)_{par} \right]_{j+k=i} \right) - \\
 & - \left[ \left( \frac{i}{2} \cdot k_2' \cdot [W] \cdot [S_i] \right)_{i=par} \right] + \\
 & + k_2' \cdot [W] \cdot ([S_{i+1}] + [S_{i+2}] + \dots + [S_{i+n}])_{n \rightarrow \infty, i+n \neq 2 \cdot i} + 2 \cdot k_2' \cdot [W] \cdot [S_{2 \cdot i}] - \\
 & - k_3 \cdot [S_i] \cdot [CL] + k_3 \cdot [S_{i-1}] \cdot [CL] + k_3' \cdot [S_{i+1}] - k_3' \cdot [S_i] \\
 & - k_5 \cdot [S_i] \cdot [CD] + k_5 \cdot [S_{i-2}] \cdot [CD] + k_5' \cdot [S_{i+2}] - k_5' \cdot [S_i]
 \end{aligned} \tag{V.77}$$

$$\begin{aligned}
 r_{S_i} = & -k_2 \cdot [S_i] \cdot (\mu_0 + [S_i]) + \left( k_2 \cdot \left[ \left( \sum_{j=1}^{\frac{i}{2}} [S_j] \cdot [S_{i-j}] \right)_{par} \right]_{j+k=i} \right) - \\
 & - \left[ \left( \frac{i}{2} \cdot k_2' \cdot [W] \cdot [S_i] \right)_{i=par} \right] + \\
 & + k_2' \cdot [W] \cdot \left( \mu_0 - \sum_{j=1}^i [S_j] + [S_{2 \cdot i}] \right) - \\
 & - k_3 \cdot [S_i] \cdot [CL] + k_3 \cdot [S_{i-1}] \cdot [CL] + k_3' \cdot [S_{i+1}] - k_3' \cdot [S_i] - \\
 & - k_5 \cdot [S_i] \cdot [CD] + k_5 \cdot [S_{i-2}] \cdot [CD] + k_5' \cdot [S_{i+2}] - k_5' \cdot [S_i]
 \end{aligned} \tag{V.78}$$

Somando de 3 a infinito:

$$\begin{aligned}
 \sum_{i=3}^{\infty} r_{S_i} = & -k_2 \cdot \sum_{i=3}^{\infty} ([S_i] \cdot (\mu_0 + [S_i])) + \\
 & + k_2 \cdot \sum_{i=3}^{\infty} \left( \left( \sum_{j=1}^{\frac{i}{2}} [S_j] \cdot [S_{i-j}] \right)_{par} \right)_{j+k=i} + \\
 & + k_2' \cdot [W] \cdot \sum_{i=3}^{\infty} \left( \mu_0 - \sum_{j=1}^i [S_j] + [S_{2i}] \right) - \\
 & - \sum_{i=3}^{\infty} \left[ \left( \frac{i}{2} \cdot k_2' \cdot [W] \cdot [S_i] \right)_{i=par} \right] \\
 & - k_3 \cdot [CL] \cdot \sum_{i=3}^{\infty} [S_i] + k_3 \cdot [CL] \cdot \sum_{i=3}^{\infty} [S_{i-1}] + k_3' \cdot \sum_{i=3}^{\infty} [S_{i+1}] - k_3' \cdot \sum_{i=3}^{\infty} [S_i] - \\
 & - k_5 \cdot [CD] \cdot \sum_{i=3}^{\infty} [S_i] + k_5 \cdot [CD] \cdot \sum_{i=3}^{\infty} [S_{i-2}] + k_5' \cdot \sum_{i=3}^{\infty} [S_{i+2}] - k_5' \cdot \sum_{i=3}^{\infty} [S_i]
 \end{aligned} \tag{V.79}$$

Fazendo o balanço para i=2:

$$\begin{aligned}
 r_{S_2} = & -k_2 \cdot [S_2] \cdot (\mu_0 - [S_2]) - 2 \cdot k_2 \cdot [S_2] \cdot [S_2] + k_2 \cdot [S_1] \cdot [S_1] - k_2' \cdot [W] \cdot [S_2] + \\
 & + k_2' \cdot [W] \cdot ([S_3] + \dots + [S_n])_{n \rightarrow \infty, i+n \neq 4} + 2 \cdot k_2' \cdot [W] \cdot [S_4] - k_3 \cdot [S_2] \cdot [CL] + k_3 \cdot [S_1] \cdot [CL] + \\
 & + k_3' \cdot [S_3] - k_3' \cdot [S_2] + k_4 \cdot [W] \cdot [CD] - k_4' \cdot [S_2] - k_5 \cdot [S_2] \cdot [CD] + k_5' \cdot [S_4]
 \end{aligned} \tag{V.80}$$

$$\begin{aligned}
 r_{S_2} = & -k_2 \cdot [S_2] \cdot (\mu_0 + [S_2]) + k_2 \cdot [S_1] \cdot [S_1] - k_2' \cdot [W] \cdot [S_2] + k_2' \cdot [W] \cdot \left( \mu_0 - \sum_{j=1}^2 [S_j] + [S_4] \right) - \\
 & - k_3 \cdot [S_2] \cdot [CL] + k_3 \cdot [S_1] \cdot [CL] + k_3' \cdot [S_3] - k_3' \cdot [S_2] + k_4 \cdot [W] \cdot [CD] - k_4' \cdot [S_2] - \\
 & - k_5 \cdot [S_2] \cdot [CD] + k_5' \cdot [S_4]
 \end{aligned} \tag{V.81}$$

Para uma espécie qualquer, é possível escrever o seguinte balanço:

$$\begin{aligned}
r_{S_i} = & -k_2 \cdot [S_i] \cdot (\mu_0 + [S_i]) + \left( k_2 \cdot \left[ \left( \sum_{j=1}^i [S_j] \cdot [S_{i-j}] \right)_{par} \right]_{j+k=i \neq 1} \right) - \\
& - \left( \left[ \left( \frac{i}{2} \cdot k_2 \cdot [W] \cdot [S_i] \right)_{i=par} \right]_{i \neq 1} \right) + \\
& + k_2' \cdot [W] \cdot \left( \mu_0 - \sum_{j=1}^i [S_j] + [S_{2i}] \right) - \\
& - k_3 \cdot [CL] \cdot [S_i] + (k_3 \cdot [CL] \cdot [S_{i-1}])_{i \neq 1} + k_3' \cdot [S_{i+1}] - (k_3' \cdot [S_i])_{i \neq 1} - \\
& - k_5 \cdot [CD] \cdot [S_i] + (k_5 \cdot [CD] \cdot [S_{i-2}])_{i \neq 1,2} + k_5' \cdot [S_{i+2}] - (k_5' \cdot [S_i])_{i \neq 1,2} + \\
& + (k_1 \cdot [CL] \cdot [W] - k_1' \cdot [S_1])_{i=1} + (k_4 \cdot [W] \cdot [CD] - k_4' \cdot [S_2])_{i=2}
\end{aligned} \tag{V.82}$$

Multiplicando por  $i^k$ :

$$\begin{aligned}
i^k \cdot r_{S_i} = & -k_2 \cdot i^k \cdot [S_i] \cdot (\mu_0 + [S_i]) + \\
& + \left( k_2 \cdot i^k \cdot \left[ \left( \sum_{j=1}^i [S_j] \cdot [S_{i-j}] \right)_{par} \right]_{j+k=i \neq 1} \right) - \\
& - i^k \cdot \left( \left[ \left( \frac{i}{2} \cdot k_2 \cdot [W] \cdot [S_i] \right)_{i=par} \right]_{i \neq 1} \right) + \\
& + k_2' \cdot [W] \cdot i^k \cdot \left( \mu_0 - \sum_{j=1}^i [S_j] + [S_{2i}] \right) - \\
& - k_3 \cdot [CL] \cdot i^k \cdot [S_i] + (k_3 \cdot [CL] \cdot i^k \cdot [S_{i-1}])_{i \neq 1} + k_3' \cdot i^k \cdot [S_{i+1}] - (k_3' \cdot i^k \cdot [S_i])_{i \neq 1} - \\
& - k_5 \cdot [CD] \cdot i^k \cdot [S_i] + (k_5 \cdot [CD] \cdot i^k \cdot [S_{i-2}])_{i \neq 1,2} + k_5' \cdot i^k \cdot [S_{i+2}] - (k_5' \cdot i^k \cdot [S_i])_{i \neq 1,2} + \\
& + 1^k \cdot (k_1 \cdot [CL] \cdot [W] - k_1' \cdot [S_1])_{i=1} + 2^k \cdot (k_4 \cdot [W] \cdot [CD] - k_4' \cdot [S_2])_{i=2}
\end{aligned} \tag{V.83}$$

Fazendo o somatório em todas as espécies:

$$\begin{aligned}
\sum_{i=1}^{\infty} (i^k \cdot r_{S_i}) &= \frac{d\mu_k}{dt} = \\
&-k_2 \cdot \sum_{i=1}^{\infty} (i^k \cdot [S_i] \cdot (\mu_0 + [S_i])) + \\
&+ \left( k_2 \cdot \sum_{i=2}^{\infty} i^k \cdot \left[ \left( \sum_{j=1}^{\frac{i}{2}} [S_j] \cdot [S_{i-j}] \right)_{par} \right] \right)_{j+k=i} - \\
&- \sum_{i=2}^{\infty} i^k \cdot \left[ \left( \frac{i}{2} \cdot k_2' \cdot [W] \cdot [S_i] \right)_{i=par} \right] + \\
&+ k_2' \cdot [W] \cdot \sum_{i=1}^{\infty} \left( i^k \cdot \left( \mu_0 - \sum_{j=1}^i [S_j] + [S_{2i}] \right) \right) - \\
&- k_3 \cdot [CL] \cdot \sum_{i=1}^{\infty} i^k \cdot [S_i] + k_3 \cdot [CL] \cdot \sum_{i=2}^{\infty} i^k \cdot [S_{i-1}] + k_3' \cdot \sum_{i=1}^{\infty} i^k \cdot [S_{i+1}] - k_3' \cdot \sum_{i=2}^{\infty} i^k \cdot [S_i] - \\
&- k_5 \cdot [CD] \cdot \sum_{i=1}^{\infty} i^k \cdot [S_i] + k_5 \cdot [CD] \cdot \sum_{i=3}^{\infty} i^k \cdot [S_{i-2}] + k_5' \cdot \sum_{i=1}^{\infty} i^k \cdot [S_{i+2}] - k_5' \cdot \sum_{i=3}^{\infty} i^k \cdot [S_i] + \\
&+ 1^k \cdot (k_1 \cdot [CL] \cdot [W] - k_1' \cdot [S_1])_{i=1} + 2^k \cdot (k_4 \cdot [W] \cdot [CD] - k_4' \cdot [S_2])_{i=2}
\end{aligned} \tag{V.84}$$

Resolvendo os termos mais simples:

$$\begin{aligned}
\frac{d\mu_k}{dt} &= \\
&-k_2 \cdot \sum_{i=1}^{\infty} (i^k \cdot [S_i] \cdot (\mu_0 + [S_i])) + \\
&+ \left( k_2 \cdot \sum_{i=2}^{\infty} i^k \cdot \left[ \left( \sum_{j=1}^{\frac{i}{2}} [S_j] \cdot [S_{i-j}] \right)_{par} \right] \right)_{j+k=i} - \\
&- \sum_{i=2}^{\infty} i^k \cdot \left[ \left( \frac{i}{2} \cdot k_2' \cdot [W] \cdot [S_i] \right)_{i=par} \right] + \\
&+ k_2' \cdot [W] \cdot \sum_{i=1}^{\infty} \left( i^k \cdot \left( \mu_0 - \sum_{j=1}^i [S_j] + [S_{2i}] \right) \right) - \\
&- k_3 \cdot [CL] \cdot \mu_k + k_3 \cdot [CL] \cdot \sum_{i=2}^{\infty} i^k \cdot [S_{i-1}] + k_3' \cdot \sum_{i=1}^{\infty} i^k \cdot [S_{i+1}] - k_3' \cdot \sum_{i=2}^{\infty} i^k \cdot [S_i] - \\
&- k_5 \cdot [CD] \cdot \mu_k + k_5 \cdot [CD] \cdot \sum_{i=3}^{\infty} i^k \cdot [S_{i-2}] + k_5' \cdot \sum_{i=1}^{\infty} i^k \cdot [S_{i+2}] - k_5' \cdot \sum_{i=3}^{\infty} i^k \cdot [S_i] + \\
&+ k_1 \cdot [CL] \cdot [W] - k_1' \cdot [S_1] + 2^k \cdot (k_4 \cdot [W] \cdot [CD] - k_4' \cdot [S_2])
\end{aligned} \tag{V.85}$$



Assim, definindo variáveis auxiliares:

$$\begin{aligned}
\frac{d\mu_{k,S}}{dt} &= -k_3 \cdot [CL] \cdot \mu_k - k_5 \cdot [CD] \cdot \mu_k + \\
&+ k_1 \cdot [CL] \cdot [W] - k_1' \cdot [S_1] + 2^k \cdot (k_4 \cdot [W] \cdot [CD] - k_4' \cdot [S_2]) \\
\frac{d\mu_{k,1}}{dt} &= -\sum_{i=2}^{\infty} i^k \cdot \left( \left[ \left( \frac{i}{2} \cdot k_2' \cdot [W] \cdot [S_i] \right) \right]_{i=par} \right) \\
\frac{d\mu_{k,2}}{dt} &= +k_3' \cdot \sum_{i=1}^{\infty} i^k \cdot [S_{i+1}] \\
\frac{d\mu_{k,3}}{dt} &= +k_5' \cdot \sum_{i=1}^{\infty} i^k \cdot [S_{i+2}] \\
\frac{d\mu_{k,4}}{dt} &= -k_2 \cdot \sum_{i=1}^{\infty} (i^k \cdot [S_i] \cdot (\mu_0 + [S_i])) \\
\frac{d\mu_{k,5}}{dt} &= +k_2' \cdot [W] \cdot \sum_{i=1}^{\infty} \left( i^k \cdot \left( \mu_0 - \sum_{j=1}^i [S_j] + [S_{2i}] \right) \right) \\
\frac{d\mu_{k,6}}{dt} &= -k_3' \cdot \sum_{i=2}^{\infty} i^k \cdot [S_i] - k_5' \cdot \sum_{i=3}^{\infty} i^k \cdot [S_i] \\
\frac{d\mu_{k,7}}{dt} &= +k_3 \cdot [CL] \cdot \sum_{i=2}^{\infty} i^k \cdot [S_{i-1}] \\
\frac{d\mu_{k,8}}{dt} &= +k_5 \cdot [CD] \cdot \sum_{i=3}^{\infty} i^k \cdot [S_{i-2}] \\
\frac{d\mu_{k,9}}{dt} &= + \left( k_2 \cdot \sum_{i=2}^{\infty} i^k \cdot \left[ \left( \sum_{j=1}^{\frac{i}{2}} [S_j] \cdot [S_{i-j}] \right) \right]_{par} \right)_{j+k=i} \\
\frac{d\mu_k}{dt} &= \frac{d\mu_{k,S}}{dt} + \frac{d\mu_{k,1}}{dt} + \frac{d\mu_{k,2}}{dt} + \frac{d\mu_{k,3}}{dt} + \frac{d\mu_{k,4}}{dt} + \frac{d\mu_{k,5}}{dt} + \frac{d\mu_{k,6}}{dt} + \frac{d\mu_{k,7}}{dt} + \frac{d\mu_{k,8}}{dt} + \frac{d\mu_{k,9}}{dt}
\end{aligned} \tag{V.86}$$

É possível resolver cada um dos termos.

Para o primeiro termo, temos:

$$\begin{aligned} \frac{d\mu_{k,1}}{dt} &= -\sum_{i=2}^{\infty} i^k \cdot \left( \left( \frac{i}{2} \cdot k_2' \cdot [W] \cdot [S_i] \right)_{i=par} \right) \\ \frac{d\mu_{k,1}}{dt} &= -\frac{k_2' \cdot [W]}{2} \cdot (2^k \cdot [S_2] + 3^k \cdot [S_3] + 4^k \cdot 2 \cdot [S_4] + 5^k \cdot 2 \cdot [S_5] + 6^k \cdot 3 \cdot [S_6] + 7^k \cdot 3 \cdot [S_7] + \dots) \\ \frac{d\mu_{k,1}}{dt} &= -\frac{k_2' \cdot [W]}{4} \cdot \left( 2^k \cdot 2 \cdot [S_2] + 3^k \cdot 2 \cdot [S_3] + 4^k \cdot 4 \cdot [S_4] + \right. \\ &\quad \left. + 5^k \cdot 4 \cdot [S_5] + 6^k \cdot 6 \cdot [S_6] + 7^k \cdot 6 \cdot [S_7] + \dots \right) \\ \frac{d\mu_{k,1}}{dt} &= -\frac{k_2' \cdot [W]}{4} \cdot \left( 2^k \cdot 2 \cdot [S_2] + 3^k \cdot 2 \cdot [S_3] + 4^k \cdot 4 \cdot [S_4] + \right. \\ &\quad \left. + 5^k \cdot 4 \cdot [S_5] + 6^k \cdot 6 \cdot [S_6] + 7^k \cdot 6 \cdot [S_7] + \dots + \right. \\ &\quad \left. 1^k \cdot [S_1] + 3^k \cdot [S_3] + 5^k \cdot [S_5] + 7^k \cdot [S_7] + \dots - \right. \\ &\quad \left. - 1^k \cdot [S_1] - 3^k \cdot [S_3] - 5^k \cdot [S_5] - 7^k \cdot [S_7] - \dots \right) \\ \frac{d\mu_{k,1}}{dt} &= -\frac{k_2' \cdot [W]}{4} \cdot \left( 1^k \cdot 1 \cdot [S_1] + 2^k \cdot 2 \cdot [S_2] + 3^k \cdot 3 \cdot [S_3] + 4^k \cdot 4 \cdot [S_4] + \right. \\ &\quad \left. + 5^k \cdot 5 \cdot [S_5] + 6^k \cdot 6 \cdot [S_6] + 7^k \cdot 7 \cdot [S_7] + \dots - \right. \\ &\quad \left. - 1^k \cdot [S_1] - 3^k \cdot [S_3] - 5^k \cdot [S_5] - 7^k \cdot [S_7] - \dots \right) \\ \frac{d\mu_{k,1}}{dt} &= -\frac{k_2' \cdot [W]}{4} \cdot \left( \sum_{i=1}^{\infty} i^{k+1} [S_i] - \sum_{i=1}^{\infty} (2 \cdot i - 1)^k [S_{2i-1}] \right) \end{aligned} \quad (V.87)$$

Portanto:

$$\frac{d\mu_{k,1}}{dt} = -\frac{k_2' \cdot [W]}{4} \cdot \left( \mu_{k+1} - \frac{\mu_k}{2} \right) \quad (V.88)$$

Para o segundo termo:

$$\frac{d\mu_{k,2}}{dt} = +k_3' \cdot \sum_{i=1}^{\infty} i^k \cdot [S_{i+1}] = +k_3' \cdot (1^k \cdot [S_2] + 2^k \cdot [S_3] + 3^k \cdot [S_4] + 4^k \cdot [S_5] + \dots) \quad (V.89)$$

Para k=0:

$$\frac{d\mu_{0,2}}{dt} = +k_3' \cdot ([S_2] + [S_3] + [S_4] + [S_5] + \dots + [S_1] - [S_1]) \quad (V.90)$$

Portanto:

$$\frac{d\mu_{0,2}}{dt} = +k_3' \cdot (\mu_1 - [S_1]) \quad (V.91)$$

Para k=1:

$$\frac{d\mu_{1,2}}{dt} = +k_3' \cdot \left( \begin{array}{l} 1 \cdot [S_2] + 2 \cdot [S_3] + 3 \cdot [S_4] + 4 \cdot [S_5] + \dots + \\ [S_1] + [S_2] + [S_3] + [S_4] + [S_5] + \dots - [S_1] - [S_2] - [S_3] - [S_4] - [S_5] - \dots \end{array} \right) \quad (\text{V.92})$$

Portanto:

$$\frac{d\mu_{1,2}}{dt} = +k_3' \cdot (\mu_1 - \mu_0) \quad (\text{V.93})$$

Para k=2:

$$\begin{aligned} \frac{d\mu_{2,2}}{dt} &= +k_3' \cdot (1 \cdot [S_2] + 4 \cdot [S_3] + 9 \cdot [S_4] + 16 \cdot [S_5] + \dots) \\ \frac{d\mu_{2,2}}{dt} &= +k_3' \cdot \left( \begin{array}{l} 1 \cdot [S_2] + 4 \cdot [S_3] + 9 \cdot [S_4] + 16 \cdot [S_5] + \dots + \\ 1 \cdot [S_1] + 3 \cdot [S_2] + 5 \cdot [S_3] + 7 \cdot [S_4] + 9 \cdot [S_5] + \dots - \\ 1 \cdot [S_1] - 3 \cdot [S_2] - 5 \cdot [S_3] - 7 \cdot [S_4] - 9 \cdot [S_5] - \dots \end{array} \right) \\ \frac{d\mu_{2,2}}{dt} &= +k_3' \cdot \left( \begin{array}{l} \mu_2 - \\ -1 \cdot [S_1] - 3 \cdot [S_2] - 5 \cdot [S_3] - 7 \cdot [S_4] - 9 \cdot [S_5] - \dots + \\ + [S_2] + 2 \cdot [S_3] + 3 \cdot [S_4] + 4 \cdot [S_5] + \dots - \\ - [S_2] - 2 \cdot [S_3] - 3 \cdot [S_4] - 4 \cdot [S_5] - \dots \end{array} \right) \end{aligned} \quad (\text{V.94})$$

$$\begin{aligned} \frac{d\mu_{2,2}}{dt} &= +k_3' \cdot (\mu_2 - \mu_1 - [S_2] - 2 \cdot [S_3] - 3 \cdot [S_4] - 4 \cdot [S_5] - \dots) \\ &- [S_2] - 2 \cdot [S_3] - 3 \cdot [S_4] - 4 \cdot [S_5] - \dots = -(\mu_1 - \mu_0) \end{aligned}$$

Portanto:

$$\frac{d\mu_{2,2}}{dt} = +k_3' \cdot (\mu_2 - 2 \cdot \mu_1 + \mu_0) \quad (\text{V.95})$$

Para o terceiro termo:

$$\frac{d\mu_{k,3}}{dt} = +k_5' \cdot \sum_{i=1}^{\infty} i^k \cdot [S_{i+2}] \quad (\text{V.96})$$

Para k=0:

$$\frac{d\mu_{0,3}}{dt} + k_5' \cdot ([S_3] + [S_4] + [S_5] + \dots + [S_1] + [S_2] - [S_1] - [S_2]) \quad (\text{V.97})$$

$$\frac{d\mu_{0,3}}{dt} + k_5' \cdot (\mu_0 - [S_1] - [S_2]) \quad (\text{V.98})$$

Para  $k=1$ :

$$\begin{aligned} \frac{d\mu_{1,3}}{dt} &= +k_5' \cdot (1 \cdot [S_3] + 2 \cdot [S_4] + 3 \cdot [S_5] + \dots) \\ \frac{d\mu_{1,3}}{dt} &= +k_5' \cdot \begin{pmatrix} 1 \cdot [S_3] + 2 \cdot [S_4] + 3 \cdot [S_5] + \dots \\ [S_1] + 2 \cdot [S_2] + 2 \cdot [S_3] + 2 \cdot [S_3] + \dots - \\ -[S_1] - 2 \cdot [S_2] - 2 \cdot [S_3] - 2 \cdot [S_3] - \dots \end{pmatrix} \\ \frac{d\mu_{1,3}}{dt} &= +k_5' \cdot (\mu_1 - [S_1] - 2 \cdot [S_2] - 2 \cdot [S_3] - 2 \cdot [S_3] - \dots) \\ \frac{d\mu_{1,3}}{dt} &= +k_5' \cdot (\mu_1 - \mu_0 - [S_2] - [S_3] - [S_3] - \dots) \\ \frac{d\mu_{1,3}}{dt} &= +k_5' \cdot (\mu_1 - \mu_0 - (\mu_0 - [S_1])) \end{aligned} \tag{V.99}$$

Portanto:

$$\frac{d\mu_{1,3}}{dt} = +k_5' \cdot (\mu_1 - 2 \cdot \mu_0 + [S_1]) \tag{V.100}$$

Para  $k=2$ :

$$\begin{aligned}
\frac{d\mu_{2,3}}{dt} &= +k_5' \cdot \begin{pmatrix} 1 \cdot [S_3] + 4 \cdot [S_4] + 9 \cdot [S_5] + 16 \cdot [S_6] + \dots + \\ 1 \cdot [S_1] + 4 \cdot [S_2] + 8 \cdot [S_3] + 12 \cdot [S_4] + 16 \cdot [S_5] + \dots - \\ -1 \cdot [S_1] - 4 \cdot [S_2] - 8 \cdot [S_3] - 12 \cdot [S_4] - 16 \cdot [S_5] - \dots \end{pmatrix} \\
\frac{d\mu_{2,3}}{dt} &= +k_5' \cdot (\mu_2 - 1 \cdot [S_1] - 4 \cdot [S_2] - 8 \cdot [S_3] - 12 \cdot [S_4] - 16 \cdot [S_5] - \dots) \\
\frac{d\mu_{2,3}}{dt} &= +k_5' \cdot \begin{pmatrix} \mu_2 - 1 \cdot [S_1] - 2 \cdot [S_2] - 3 \cdot [S_3] - 4 \cdot [S_4] - 5 \cdot [S_5] - \dots - \\ -2 \cdot [S_2] - 5 \cdot [S_3] - 8 \cdot [S_4] - 11 \cdot [S_5] - \dots \end{pmatrix} \\
\frac{d\mu_{2,3}}{dt} &= +k_5' \cdot \begin{pmatrix} \mu_2 - \mu_1 - \\ -2 \cdot [S_2] - 5 \cdot [S_3] - 8 \cdot [S_4] - 11 \cdot [S_5] - \dots \end{pmatrix} \\
\frac{d\mu_{2,3}}{dt} &= +k_5' \cdot \begin{pmatrix} \mu_2 - \mu_1 - 2 \cdot [S_2] - 5 \cdot [S_3] - 8 \cdot [S_4] - 11 \cdot [S_5] - 14 \cdot [S_6] \dots \\ -1 \cdot [S_1] + 2 \cdot [S_3] + 4 \cdot [S_4] + 6 \cdot [S_5] + 8 \cdot [S_6] + \dots + \\ +1 \cdot [S_1] - 2 \cdot [S_3] - 4 \cdot [S_4] - 6 \cdot [S_5] - 8 \cdot [S_6] \end{pmatrix} \\
\frac{d\mu_{2,3}}{dt} &= +k_5' \cdot \begin{pmatrix} \mu_2 - \mu_1 - 1 \cdot [S_1] - 2 \cdot [S_2] - 3 \cdot [S_3] - 4 \cdot [S_4] - 5 \cdot [S_5] - 6 \cdot [S_6] \dots + \\ +1 \cdot [S_1] - 2 \cdot [S_3] - 4 \cdot [S_4] - 6 \cdot [S_5] - 8 \cdot [S_6] - \dots \end{pmatrix} \\
\frac{d\mu_{2,3}}{dt} &= +k_5' \cdot \begin{pmatrix} \mu_2 - \mu_1 - \mu_1 + [S_1] - \\ -2 \cdot [S_3] - 4 \cdot [S_4] - 6 \cdot [S_5] - 8 \cdot [S_6] \end{pmatrix} \\
\frac{d\mu_{2,3}}{dt} &= +k_5' \cdot \begin{pmatrix} \mu_2 - \mu_1 - \mu_1 + [S_1] - \\ -2 \cdot [S_3] - 4 \cdot [S_4] - 6 \cdot [S_5] - 8 \cdot [S_6] - \dots - \\ -1 \cdot [S_1] - 2 \cdot [S_2] - [S_3] + [S_5] + 2 \cdot [S_6] + 3 \cdot [S_7] + 4 \cdot [S_8] + 5 \cdot [S_9] + \dots + \\ +1 \cdot [S_1] + 2 \cdot [S_2] + [S_3] - [S_5] - 2 \cdot [S_6] - 3 \cdot [S_7] - 4 \cdot [S_8] - 5 \cdot [S_9] + \dots \end{pmatrix} \\
\frac{d\mu_{2,3}}{dt} &= +k_5' \cdot \begin{pmatrix} \mu_2 - \mu_1 - \mu_1 + [S_1] - \mu_1 + \\ +1 \cdot [S_1] + 2 \cdot [S_2] + [S_3] - [S_5] - 2 \cdot [S_6] - 3 \cdot [S_7] - 4 \cdot [S_8] - 5 \cdot [S_9] + \dots \end{pmatrix} \\
\frac{d\mu_{2,3}}{dt} &= +k_5' \cdot \begin{pmatrix} \mu_2 - \mu_1 - \mu_1 + [S_1] - \mu_1 + [S_1] + 2 \cdot [S_2] + [S_3] - \\ -[S_5] - 2 \cdot [S_6] - 3 \cdot [S_7] - 4 \cdot [S_8] - 5 \cdot [S_9] + \dots \\ -1 \cdot [S_1] - 2 \cdot [S_2] - 3 \cdot [S_3] - 4 \cdot [S_4] - 4 \cdot [S_5] - 4 \cdot [S_6] - \dots + \\ +1 \cdot [S_1] + 2 \cdot [S_2] + 3 \cdot [S_3] + 4 \cdot [S_4] + 4 \cdot [S_5] + 4 \cdot [S_6] - \dots + \end{pmatrix} \\
\frac{d\mu_{2,3}}{dt} &= +k_5' \cdot \begin{pmatrix} \mu_2 - \mu_1 - \mu_1 + [S_1] - \mu_1 + [S_1] + 2 \cdot [S_2] + [S_3] - \mu_1 \\ +1 \cdot [S_1] + 2 \cdot [S_2] + 3 \cdot [S_3] + 4 \cdot [S_4] + 4 \cdot [S_5] + 4 \cdot [S_6] - \dots + \end{pmatrix} \\
\frac{d\mu_{2,3}}{dt} &= +k_5' \cdot \begin{pmatrix} \mu_2 - \mu_1 - \mu_1 - \mu_1 - \mu_1 \\ +3 \cdot [S_1] + 4 \cdot [S_2] + 4 \cdot [S_3] + 4 \cdot [S_4] + 4 \cdot [S_5] + 4 \cdot [S_6] - \dots + \end{pmatrix} \\
\frac{d\mu_{2,3}}{dt} &= +k_5' \cdot \begin{pmatrix} \mu_2 - \mu_1 - \mu_1 - \mu_1 - \mu_1 - [S_1] \\ +4 \cdot [S_1] + 4 \cdot [S_2] + 4 \cdot [S_3] + 4 \cdot [S_4] + 4 \cdot [S_5] + 4 \cdot [S_6] - \dots + \end{pmatrix}
\end{aligned} \tag{V.101}$$

Portanto:

$$\frac{d\mu_{2,3}}{dt} = +k_5' \cdot (\mu_2 - 4 \cdot \mu_1 + 4 \cdot \mu_0 - [S_1]) \quad (\text{V.102})$$

Para o quarto termo:

$$\begin{aligned} \frac{d\mu_{k,4}}{dt} &= -k_2 \cdot \sum_{i=1}^{\infty} (i^k \cdot [S_i] \cdot (\mu_0 + [S_i])) \\ \frac{d\mu_{k,4}}{dt} &= -k_2 \cdot \left( \sum_{i=1}^{\infty} i^k \cdot [S_i] \cdot \mu_0 + \sum_{i=1}^{\infty} i^k \cdot [S_i]^2 \right) = -k_2 \cdot \sum_{i=1}^{\infty} i^k \cdot ([S_i] \cdot \mu_0 + [S_i]^2) \\ &- k_2 \cdot \sum_{i=1}^{\infty} i^k \cdot ([S_i] \cdot \mu_0 + [S_i]^2) \cong -k_2 \cdot \sum_{i=1}^{\infty} i^k \cdot [S_i] \cdot \mu_0 \end{aligned} \quad (\text{V.103})$$

Portanto:

$$\frac{d\mu_{k,4}}{dt} = -k_2 \cdot \mu_0 \cdot \mu_k \quad (\text{V.104})$$

Para o quinto termo:

$$\frac{d\mu_{k,5}}{dt} = +k_2' \cdot [W] \cdot \sum_{i=1}^{\infty} \left( i^k \cdot \left( \mu_0 - \sum_{j=1}^i [S_j] + [S_{2-i}] \right) \right) \quad (\text{V.105})$$

Portanto:

$$\frac{1}{k_2' \cdot [W]} \cdot \frac{d\mu_{k,5}}{dt} = \sum_{i=1}^{\infty} i^k \cdot \left( \mu_0 - \sum_{j=1}^i [S_j] \right) + \sum_{i=1}^{\infty} (i^k \cdot [S_{2-i}]) \quad (\text{V.106})$$

Considerando, inicialmente, a análise do termo da direita.

Para k=0:

$$\sum_{i=1}^{\infty} (i^k \cdot [S_{2-i}]) = [S_2] + [S_4] + [S_6] + [S_8] + [S_{10}] + \dots \cong \frac{\mu_0}{2} \quad (\text{V.107})$$

Para  $k=1$ :

$$\begin{aligned} \sum_{i=1}^{\infty} (i^k \cdot [S_{2,i}]) &= [S_2] + 2 \cdot [S_4] + 3 \cdot [S_6] + 4 \cdot [S_8] + 5 \cdot [S_{10}] + \dots \\ 2 \cdot \sum_{i=1}^{\infty} (i^k \cdot [S_{2,i}]) &= 2 \cdot [S_2] + 4 \cdot [S_4] + 6 \cdot [S_6] + 7 \cdot [S_8] + 10 \cdot [S_{10}] + \dots \cong \frac{\mu_1}{2} \\ \sum_{i=1}^{\infty} (i^k \cdot [S_{2,i}]) &= \frac{\mu_1}{4} \end{aligned} \quad (\text{V.108})$$

Para  $k=2$ :

$$\begin{aligned} \sum_{i=1}^{\infty} (i^k \cdot [S_{2,i}]) &= [S_2] + 4 \cdot [S_4] + 9 \cdot [S_6] + 16 \cdot [S_8] + 25 \cdot [S_{10}] + 36 \cdot [S_{11}] + \dots \\ 4 \cdot \sum_{i=1}^{\infty} (i^k \cdot [S_{2,i}]) &= 4 \cdot [S_2] + 16 \cdot [S_4] + 36 \cdot [S_6] + 64 \cdot [S_8] + 100 \cdot [S_{10}] + \dots \cong \frac{\mu_2}{2} \\ \sum_{i=1}^{\infty} (i^k \cdot [S_{2,i}]) &= \frac{\mu_2}{8} \end{aligned} \quad (\text{V.109})$$

Considerando, agora, a análise do termo da esquerda.

Para  $k=0$ :

$$\begin{aligned} \sum_{i=1}^{\infty} i^k \cdot \left( \mu_0 - \sum_{j=1}^i [S_j] \right) &= \begin{pmatrix} [S_1] + [S_2] + [S_3] + [S_4] + \dots - [S_1] \\ + [S_1] + [S_2] + [S_3] + [S_4] + \dots - [S_1] - [S_2] \\ + [S_1] + [S_2] + [S_3] + [S_4] + \dots - [S_1] - [S_2] - [S_3] \end{pmatrix} = \\ = ([S_2] + 2 \cdot [S_3] + 3 \cdot [S_4] + \dots) &= \begin{pmatrix} [S_2] + 2 \cdot [S_3] + 3 \cdot [S_4] + \dots + \\ [S_1] + [S_2] + [S_3] + \dots - [S_1] - [S_2] - [S_3] \end{pmatrix} = \\ ([S_1] + 2 \cdot [S_2] + 3 \cdot [S_3] + \dots - [S_1] - [S_2] - [S_3]) &= \mu_1 - \mu_0 \end{aligned} \quad (\text{V.110})$$

Portanto:

$$\frac{d\mu_{0,5}}{dt} = k_2' \cdot [W] \cdot \left( \mu_1 - \mu_0 + \frac{\mu_0}{2} \right) \quad (\text{V.111})$$

Para  $k=1$ :

$$\begin{aligned}
& \sum_{i=1}^{\infty} i^k \cdot \left( \mu_0 - \sum_{j=1}^i [S_j] \right) = \\
& = \left( [S_1] + [S_2] + [S_3] + [S_4] + \dots - [S_1] \right. \\
& \quad \left. + 2 \cdot [S_1] + 2 \cdot [S_2] + 2 \cdot [S_3] + 2 \cdot [S_4] + \dots - 2 \cdot [S_1] - 2 \cdot [S_2] \right. \\
& \quad \left. + 3 \cdot [S_1] + 3 \cdot [S_2] + 3 \cdot [S_3] + 3 \cdot [S_4] + \dots - 3 \cdot [S_1] - 3 \cdot [S_2] - 3 \cdot [S_3] \right) = \\
& = ([S_2] + 3 \cdot [S_3] + 6 \cdot [S_4] + 10 \cdot [S_5] + 15 \cdot [S_6] + \dots) \\
& \mu_0 + \sum_{i=1}^{\infty} i^k \cdot \left( \mu_0 - \sum_{j=1}^i [S_j] \right) = (1 \cdot [S_1] + 2 \cdot [S_2] + 4 \cdot [S_3] + 7 \cdot [S_4] + 11 \cdot [S_5] + 16 \cdot [S_6] + \dots) \\
& 2 \cdot \left( \mu_0 + \sum_{i=1}^{\infty} i^k \cdot \left( \mu_0 - \sum_{j=1}^i [S_j] \right) \right) = \\
& = (2 \cdot [S_1] + 4 \cdot [S_2] + 8 \cdot [S_3] + 14 \cdot [S_4] + 22 \cdot [S_5] + 32 \cdot [S_6] + \dots) \\
& 2 \cdot \left( \mu_0 + \sum_{i=1}^{\infty} i^k \cdot \left( \mu_0 - \sum_{j=1}^i [S_j] \right) \right) + \mu_1 = \\
& = (3 \cdot [S_1] + 6 \cdot [S_2] + 11 \cdot [S_3] + 18 \cdot [S_4] + 27 \cdot [S_5] + 38 \cdot [S_6] + \dots) \\
& 2 \cdot \left( \mu_0 + \sum_{i=1}^{\infty} i^k \cdot \left( \mu_0 - \sum_{j=1}^i [S_j] \right) \right) + \mu_1 - 2 \cdot \mu_0 = \tag{V.112} \\
& = (1 \cdot [S_1] + 4 \cdot [S_2] + 9 \cdot [S_3] + 16 \cdot [S_4] + 25 \cdot [S_5] + 36 \cdot [S_6] + \dots) = \mu_2
\end{aligned}$$

Portanto:

$$\mu_0 + \sum_{i=1}^{\infty} i^k \cdot \left( \mu_0 - \sum_{j=1}^i [S_j] \right) = \frac{\mu_2 - \mu_1 + 2 \cdot \mu_0}{2} = \frac{\mu_2 - \mu_1}{2} + \mu_0 \tag{V.113}$$

$$\sum_{i=1}^{\infty} i^k \cdot \left( \mu_0 - \sum_{j=1}^i [S_j] \right) = \frac{\mu_2 - \mu_1}{2} \tag{V.114}$$

No desenvolvimento acima, e abaixo, valem as seguintes duas observações:

- Na soma ou subtração de duas séries, o incremento da nova série é a soma dos incrementos das séries originais;
- Somar ou diminuir “séries inferiores, mas de mesmo incremento, desloca a série absoluta”. Desta forma:

$$\frac{d\mu_{1,5}}{dt} = k_2 \cdot [W] \cdot \left( \frac{\mu_2 - \mu_1}{2} + \frac{\mu_1}{4} \right) \tag{V.115}$$



Finalmente, para  $k=2$ :

$$\begin{aligned}
& \sum_{i=1}^{\infty} i^k \cdot \left( \mu_0 - \sum_{j=1}^i [S_j] \right) = \\
& \left( [S_1] + [S_2] + [S_3] + [S_4] + \dots - [S_1] \right. \\
& \left. + 4 \cdot [S_1] + 4 \cdot [S_2] + 4 \cdot [S_3] + 4 \cdot [S_4] + \dots - 4 \cdot [S_1] - 4 \cdot [S_2] \right. \\
& \left. + 9 \cdot [S_1] + 9 \cdot [S_2] + 9 \cdot [S_3] + 9 \cdot [S_4] + \dots - 9 \cdot [S_1] - 9 \cdot [S_2] - 9 \cdot [S_3] \right) = \\
& = ([S_2] + 5 \cdot [S_3] + 14 \cdot [S_4] + 30 \cdot [S_5] + 55 \cdot [S_6] + \dots) \\
& \mu_0 + \sum_{i=1}^{\infty} i^k \cdot \left( \mu_0 - \sum_{j=1}^i [S_j] \right) = (1 \cdot [S_1] + 2 \cdot [S_2] + 6 \cdot [S_3] + 15 \cdot [S_4] + 31 \cdot [S_5] + 56 \cdot [S_6] + \dots) \\
& 2 \cdot \left( \mu_0 + \sum_{i=1}^{\infty} i^k \cdot \left( \mu_0 - \sum_{j=1}^i [S_j] \right) \right) = \\
& = (2 \cdot [S_1] + 4 \cdot [S_2] + 12 \cdot [S_3] + 30 \cdot [S_4] + 62 \cdot [S_5] + 112 \cdot [S_6] + \dots) \\
& 3 \cdot \left( \mu_0 + \sum_{i=1}^{\infty} i^k \cdot \left( \mu_0 - \sum_{j=1}^i [S_j] \right) \right) = \\
& = (3 \cdot [S_1] + 6 \cdot [S_2] + 18 \cdot [S_3] + 45 \cdot [S_4] + 93 \cdot [S_5] + 168 \cdot [S_6] + \dots) \\
& 3 \cdot \left( \mu_0 + \sum_{i=1}^{\infty} i^k \cdot \left( \mu_0 - \sum_{j=1}^i [S_j] \right) \right) + \mu_2 = \\
& = (4 \cdot [S_1] + 10 \cdot [S_2] + 27 \cdot [S_3] + 61 \cdot [S_4] + 118 \cdot [S_5] + 204 \cdot [S_6] + \dots) \\
& 3 \cdot \left( \mu_0 + \sum_{i=1}^{\infty} i^k \cdot \left( \mu_0 - \sum_{j=1}^i [S_j] \right) \right) + \mu_2 + \frac{\mu_2}{2} = \\
& = (4.5 \cdot [S_1] + 12 \cdot [S_2] + 31.5 \cdot [S_3] + 69 \cdot [S_4] + 130.5 \cdot [S_5] + 222 \cdot [S_6] + \dots) \\
& 3 \cdot \left( \mu_0 + \sum_{i=1}^{\infty} i^k \cdot \left( \mu_0 - \sum_{j=1}^i [S_j] \right) \right) + \mu_2 + \frac{\mu_2}{2} + \frac{\mu_1}{2} = \\
& = (5 \cdot [S_1] + 13 \cdot [S_2] + 33 \cdot [S_3] + 71 \cdot [S_4] + 133 \cdot [S_5] + 225 \cdot [S_6] + \dots) \\
& 3 \cdot \left( \mu_0 + \sum_{i=1}^{\infty} i^k \cdot \left( \mu_0 - \sum_{j=1}^i [S_j] \right) \right) + \mu_2 + \frac{\mu_2}{2} + \frac{\mu_1}{2} - 4 \cdot \mu_0 = \\
& = (1 \cdot [S_1] + 9 \cdot [S_2] + 29 \cdot [S_3] + 67 \cdot [S_4] + 129 \cdot [S_5] + 221 \cdot [S_6] + \dots) \\
& 3 \cdot \left( \mu_0 + \sum_{i=1}^{\infty} i^k \cdot \left( \mu_0 - \sum_{j=1}^i [S_j] \right) \right) + \mu_2 + \frac{\mu_2}{2} + \frac{\mu_1}{2} - 4 \cdot \mu_0 - \mu_1 = \\
& = (0 \cdot [S_1] + 7 \cdot [S_2] + 26 \cdot [S_3] + 63 \cdot [S_4] + 124 \cdot [S_5] + 215 \cdot [S_6] + \dots) \\
& 3 \cdot \left( \mu_0 + \sum_{i=1}^{\infty} i^k \cdot \left( \mu_0 - \sum_{j=1}^i [S_j] \right) \right) + \mu_2 + \frac{\mu_2}{2} + \frac{\mu_1}{2} - 4 \cdot \mu_0 - \mu_1 + \mu_0 = \\
& = (1 \cdot [S_1] + 8 \cdot [S_2] + 27 \cdot [S_3] + 64 \cdot [S_4] + 125 \cdot [S_5] + 216 \cdot [S_6] + \dots) = \mu_3
\end{aligned} \tag{V.116}$$

$$3 \cdot \mu_0 + 3 \cdot \sum_{i=1}^{\infty} i^k \cdot \left( \mu_0 - \sum_{j=1}^i [S_j] \right) + \mu_2 + \frac{\mu_2}{2} + \frac{\mu_1}{2} - 4 \cdot \mu_0 - \mu_1 + \mu_0 = \mu_3 \quad (\text{V.117})$$

$$\sum_{i=1}^{\infty} i^k \cdot \left( \mu_0 - \sum_{j=1}^i [S_j] \right) = \frac{1}{3} \cdot \left( \mu_3 - \frac{3 \cdot \mu_2}{2} + \frac{\mu_1}{2} \right)$$

Portanto:

$$\frac{d\mu_{2,5}}{dt} = k_2' \cdot [W] \cdot \left( \frac{1}{3} \cdot \left( \mu_3 - \frac{3 \cdot \mu_2}{2} + \frac{\mu_1}{2} \right) + \frac{\mu_2}{8} \right) \quad (\text{V.118})$$

Para o sexto termo:

$$\frac{d\mu_{k,6}}{dt} = -k_3' \cdot \sum_{i=2}^{\infty} i^k \cdot [S_i] - k_5' \cdot \sum_{i=3}^{\infty} i^k \cdot [S_i] \quad (\text{V.119})$$

$$\frac{d\mu_{k,6}}{dt} = -k_3' \cdot \left( \sum_{i=1}^{\infty} i^k \cdot [S_i] - 1^k \cdot [S_1] \right) - k_5' \cdot \left( \sum_{i=1}^{\infty} i^k \cdot [S_i] - 1^k \cdot [S_1] - 2^k \cdot [S_2] \right)$$

Portanto:

$$\frac{d\mu_{k,6}}{dt} = -k_3' \cdot (\mu_k - [S_1]) - k_5' \cdot (\mu_k - [S_1] - 2^k \cdot [S_2]) \quad (\text{V.120})$$

Para o sétimo termo:

$$\frac{d\mu_{k,7}}{dt} = +k_3 \cdot [CL] \cdot \sum_{i=2}^{\infty} i^k \cdot [S_{i-1}] \quad (\text{V.121})$$

Para k=0:

$$\frac{d\mu_{0,7}}{dt} = +k_3 \cdot [CL] \cdot ([S_1] + [S_2] + [S_3] + \dots) \quad (\text{V.122})$$

Portanto:

$$\frac{d\mu_{0,7}}{dt} = +k_3 \cdot [CL] \cdot \mu_0 \quad (\text{V.123})$$

Para k=1:

$$\begin{aligned} \frac{d\mu_{1,7}}{dt} &= +k_3 \cdot [CL] \cdot (2 \cdot [S_1] + 3 \cdot [S_2] + 4 \cdot [S_3] + \dots) = +k_3 \cdot [CL] \cdot \\ &(2 \cdot [S_1] + 3 \cdot [S_2] + 4 \cdot [S_3] + \dots - [S_1] - [S_2] - [S_3] - \dots + [S_1] + [S_2] + [S_3] + \dots) \end{aligned} \quad (V.124)$$

$$\frac{d\mu_{1,7}}{dt} = +k_3 \cdot [CL] \cdot ([S_1] + 2 \cdot [S_2] + 3 \cdot [S_3] + \dots + [S_1] + [S_2] + [S_3] + \dots)$$

Portanto:

$$\frac{d\mu_{1,7}}{dt} = +k_3 \cdot [CL] \cdot (\mu_1 + \mu_0) \quad (V.125)$$

Para k=2:

$$\begin{aligned} \frac{d\mu_{2,7}}{dt} &= +k_3 \cdot [CL] \cdot \sum_{i=2}^{\infty} i^2 \cdot [S_{i-1}] \\ \frac{d\mu_{2,7}}{dt} &= +k_3 \cdot [CL] \cdot (4 \cdot [S_1] + 9 \cdot [S_2] + 16 \cdot [S_3] + \dots) \\ \frac{d\mu_{2,7}}{dt} &= +k_3 \cdot [CL] \cdot \begin{pmatrix} 4 \cdot [S_1] + 9 \cdot [S_2] + 16 \cdot [S_3] + \dots - \\ - 3 \cdot [S_1] - 5 \cdot [S_2] - 7 \cdot [S_3] - \dots + \\ 3 \cdot [S_1] + 5 \cdot [S_2] + 7 \cdot [S_3] + \dots \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (V.126)$$

$$\frac{d\mu_{2,7}}{dt} = +k_3 \cdot [CL] \cdot \begin{pmatrix} \mu_2 + 3 \cdot [S_1] + 5 \cdot [S_2] + 7 \cdot [S_3] + \dots - \\ - 2 \cdot [S_1] - 3 \cdot [S_2] - 4 \cdot [S_3] - \dots + \\ + 2 \cdot [S_1] + 3 \cdot [S_2] + 4 \cdot [S_3] + \dots \end{pmatrix}$$

$$\frac{d\mu_{2,7}}{dt} = +k_3 \cdot [CL] \cdot \begin{pmatrix} \mu_2 + \mu_1 + \\ + 2 \cdot [S_1] + 3 \cdot [S_2] + 4 \cdot [S_3] + \dots - \\ - [S_1] - [S_2] - [S_3] - \dots + [S_1] + [S_2] + [S_3] + \dots \end{pmatrix} \quad (V.127)$$

Portanto:

$$\frac{d\mu_{2,7}}{dt} = +k_3 \cdot [CL] \cdot (\mu_2 + \mu_1 + \mu_1 + \mu_0) = +k_3 \cdot [CL] \cdot (\mu_2 + 2 \cdot \mu_1 + \mu_0) \quad (V.128)$$

Para o oitavo termo:

$$\frac{d\mu_{k,8}}{dt} = +k_5 \cdot [CD] \cdot \sum_{i=3}^{\infty} i^k \cdot [S_{i-2}] \quad (V.129)$$

Para  $k=0$ :

$$\frac{d\mu_{0,8}}{dt} = +k_5 \cdot [CD] \cdot ([S_1] + [S_2] + [S_3] + \dots) \quad (\text{V.130})$$

$$\frac{d\mu_{0,8}}{dt} = +k_5 \cdot [CD] \cdot \mu_0 \quad (\text{V.131})$$

Para  $k=1$ :

$$\begin{aligned} \frac{d\mu_{1,8}}{dt} = +k_5 \cdot [CD] \cdot (3 \cdot [S_1] + 4 \cdot [S_2] + 5 \cdot [S_3] + \dots) = +k_5 \cdot [CD] \cdot \\ \left( 3 \cdot [S_1] + 4 \cdot [S_2] + 5 \cdot [S_3] + \dots - 2 \cdot [S_1] - 2 \cdot [S_2] - 2 \cdot [S_3] - \dots \right) \\ \left( + 2 \cdot [S_1] + 2 \cdot [S_2] + 2 \cdot [S_3] + \dots \right) \end{aligned} \quad (\text{V.132})$$

$$\frac{d\mu_{1,8}}{dt} = +k_5 \cdot [CD] \cdot ([S_1] + 2 \cdot [S_2] + 3 \cdot [S_3] + \dots + 2 \cdot [S_1] + 2 \cdot [S_2] + 2 \cdot [S_3] + \dots)$$

$$\frac{d\mu_{1,8}}{dt} = +k_5 \cdot [CD] \cdot (\mu_1 + 2 \cdot \mu_0) \quad (\text{V.133})$$

Para  $k=2$ :

$$\begin{aligned} \frac{d\mu_{2,8}}{dt} = +k_5 \cdot [CD] \cdot (9 \cdot [S_1] + 16 \cdot [S_2] + 25 \cdot [S_3] + 36 \cdot [S_4] + \dots) \\ = +k_5 \cdot [CD] \cdot \left( \begin{array}{l} 9 \cdot [S_1] + 16 \cdot [S_2] + 25 \cdot [S_3] + 36 \cdot [S_4] + \dots - \\ - 8 \cdot [S_1] - 12 \cdot [S_2] - 16 \cdot [S_3] - 20 \cdot [S_4] - \dots + \\ + 8 \cdot [S_1] + 12 \cdot [S_2] + 16 \cdot [S_3] + 20 \cdot [S_4] + \dots \end{array} \right) \end{aligned} \quad (\text{V.134})$$

$$\begin{aligned} = +k_5 \cdot [CD] \cdot \left( \begin{array}{l} \mu_2 + \\ + 8 \cdot [S_1] + 12 \cdot [S_2] + 16 \cdot [S_3] + 20 \cdot [S_4] + \dots \end{array} \right) \\ 8 \cdot [S_1] + 12 \cdot [S_2] + 16 \cdot [S_3] + 20 \cdot [S_4] = \\ (4 + 1 \cdot 4) \cdot [S_1] + (4 + 2 \cdot 4) \cdot [S_2] + (4 + 3 \cdot 4) \cdot [S_3] + (4 + 4 \cdot 4) \cdot [S_4] + \dots = \\ 4 \cdot \mu_0 + 4 \cdot \mu_1 \end{aligned}$$

Portanto:

$$\frac{d\mu_{2,8}}{dt} = +k_5 \cdot [CD] \cdot (\mu_2 + 4 \cdot \mu_0 + 4 \cdot \mu_1) \quad (\text{V.135})$$

Para o nono termo:

$$\begin{aligned} \frac{d\mu_{k,9}}{dt} &= + \left( k_2 \cdot \sum_{i=2}^{\infty} i^k \cdot \left[ \left( \sum_{j=1}^{\frac{i}{2}} [S_j] \cdot [S_{i-j}] \right)_{par} \right] \right)_{j+k=i} \\ \frac{d\mu_{k,9}}{dt} &= k_2 \cdot \left( 2^k \cdot \sum_{j=1}^1 [S_j] \cdot [S_{2-j}] + 3^k \cdot \sum_{j=1}^1 [S_j] \cdot [S_{3-j}] + 4^k \cdot \sum_{j=1}^2 [S_j] \cdot [S_{4-j}] + \right. \\ &\quad \left. 5^k \cdot \sum_{j=1}^2 [S_j] \cdot [S_{5-j}] + 6^k \cdot \sum_{j=1}^3 [S_j] \cdot [S_{6-j}] + 7^k \cdot \sum_{j=1}^3 [S_j] \cdot [S_{7-j}] + \dots \right) \\ \frac{d\mu_{k,9}}{dt} &= k_2 \cdot \left( 2^k \cdot ([S_1] \cdot [S_1]) + 3^k \cdot ([S_1] \cdot [S_2]) + 4^k \cdot ([S_1] \cdot [S_3] + [S_2] \cdot [S_2]) + \right. \\ &\quad \left. 5^k \cdot ([S_1] \cdot [S_4] + [S_2] \cdot [S_3]) + 6^k \cdot ([S_1] \cdot [S_5] + [S_2] \cdot [S_4] + [S_3] \cdot [S_3]) + \right. \\ &\quad \left. 7^k \cdot ([S_1] \cdot [S_6] + [S_2] \cdot [S_5] + [S_3] \cdot [S_4]) + \dots \right) \end{aligned} \quad (V.136)$$

Para k=0:

$$\begin{aligned} \frac{d\mu_{0,9}}{dt} &= k_2 \cdot \left( ([S_1] \cdot [S_1]) + ([S_1] \cdot [S_2]) + ([S_1] \cdot [S_3] + [S_2] \cdot [S_2]) + \right. \\ &\quad \left. ([S_1] \cdot [S_4] + [S_2] \cdot [S_3]) + ([S_1] \cdot [S_5] + [S_2] \cdot [S_4] + [S_3] \cdot [S_3]) + \right. \\ &\quad \left. ([S_1] \cdot [S_6] + [S_2] \cdot [S_5] + [S_3] \cdot [S_4]) + \dots \right) \\ \frac{d\mu_{0,9}}{dt} &= k_2 \cdot \left( ([S_1] \cdot [S_1] + [S_2] \cdot [S_2] + [S_3] \cdot [S_3] + \dots) + \right. \\ &\quad \left. ([S_1] \cdot [S_2] + [S_1] \cdot [S_3] + [S_1] \cdot [S_4] + [S_1] \cdot [S_5] + [S_1] \cdot [S_6] + \dots) + \right. \\ &\quad \left. ([S_2] \cdot [S_3] + [S_2] \cdot [S_4] + [S_2] \cdot [S_5] + [S_3] \cdot [S_4] + \dots) \right) \\ \frac{d\mu_{0,9}}{dt} &= k_2 \cdot \left( \sum_{i=1}^{\infty} ([S_i]^2) + \left( \frac{\sum_{i=1}^{\infty} [S_i] \cdot \sum_{i=1}^{\infty} [S_i] - \sum_{i=1}^{\infty} ([S_i]^2)}{2} \right) \right) = \\ &= k_2 \cdot \left( \sum_{i=1}^{\infty} ([S_i]^2) + \frac{\mu_0^2}{2} - \frac{\sum_{i=1}^{\infty} ([S_i]^2)}{2} \right) \end{aligned} \quad (V.137)$$

Portanto:

$$\frac{d\mu_{0,9}}{dt} = k_2 \cdot \frac{\mu_0^2 + \sum_{i=1}^{\infty} ([S_i]^2)}{2} \cong k_2 \cdot \frac{\mu_0^2}{2} \quad (V.138)$$

Para k=1:

$$\begin{aligned} \frac{d\mu_{1,9}}{dt} &= k_2 \cdot \left( \begin{aligned} &2 \cdot ([S_1] \cdot [S_1]) + 3 \cdot ([S_1] \cdot [S_2]) + 4 \cdot ([S_1] \cdot [S_3] + [S_2] \cdot [S_2]) + \\ &5 \cdot ([S_1] \cdot [S_4] + [S_2] \cdot [S_3]) + 6 \cdot ([S_1] \cdot [S_5] + [S_2] \cdot [S_4] + [S_3] \cdot [S_3]) + \\ &7 \cdot ([S_1] \cdot [S_6] + [S_2] \cdot [S_5] + [S_3] \cdot [S_4]) + \dots \end{aligned} \right) \\ \frac{d\mu_{1,9}}{dt} &= k_2 \cdot \left( \begin{aligned} &(2 \cdot [S_1]^2 + 4 \cdot [S_2]^2 + 6 \cdot [S_3]^2 + \dots) + \\ &\left( \begin{aligned} &3 \cdot [S_1] \cdot [S_2] + 4 \cdot [S_1] \cdot [S_3] + 5 \cdot [S_1] \cdot [S_4] + 6 \cdot [S_1] \cdot [S_5] + \\ &+ 7 \cdot [S_1] \cdot [S_6] + \dots \end{aligned} \right) + \\ &(5 \cdot [S_2] \cdot [S_3] + 6 \cdot [S_2] \cdot [S_4] + 7 \cdot [S_2] \cdot [S_5] + \dots) + \\ &(7 \cdot [S_3] \cdot [S_4] + \dots) + \dots \end{aligned} \right) \quad (V.139) \\ \frac{d\mu_{1,9}}{dt} &= k_2 \cdot \left( \sum_{i=1}^{\infty} 2 \cdot i \cdot [S_i]^2 + \mu_0 \cdot \mu_1 - \sum_{i=1}^{\infty} i \cdot [S_i]^2 \right) \end{aligned}$$

Portanto:

$$\frac{d\mu_{1,9}}{dt} = k_2 \cdot \left( \mu_0 \cdot \mu_1 + \sum_{i=1}^{\infty} i \cdot [S_i]^2 \right) \quad (V.140)$$

Desprezando o segundo termo:

$$\frac{d\mu_{1,9}}{dt} = k_2 \cdot \mu_0 \cdot \mu_1 \quad (V.141)$$

Para k=2:

$$\begin{aligned} \frac{d\mu_{2,9}}{dt} &= k_2 \cdot \left( \begin{aligned} &4 \cdot ([S_1] \cdot [S_1]) + 9 \cdot ([S_1] \cdot [S_2]) + 16 \cdot ([S_1] \cdot [S_3] + [S_2] \cdot [S_2]) + \\ &25 \cdot ([S_1] \cdot [S_4] + [S_2] \cdot [S_3]) + 36 \cdot ([S_1] \cdot [S_5] + [S_2] \cdot [S_4] + [S_3] \cdot [S_3]) + \\ &49 \cdot ([S_1] \cdot [S_6] + [S_2] \cdot [S_5] + [S_3] \cdot [S_4]) + \dots \end{aligned} \right) \\ \frac{d\mu_{2,9}}{dt} &= k_2 \cdot \left( \begin{aligned} &(4 \cdot [S_1]^2 + 16 \cdot [S_2]^2 + 36 \cdot [S_3]^2 + \dots) + \\ &\left( \begin{aligned} &9 \cdot [S_1] \cdot [S_2] + 16 \cdot [S_1] \cdot [S_3] + 25 \cdot [S_1] \cdot [S_4] + 36 \cdot [S_1] \cdot [S_5] + \\ &+ 49 \cdot [S_1] \cdot [S_6] + \dots \end{aligned} \right) + \\ &(25 \cdot [S_2] \cdot [S_3] + 36 \cdot [S_2] \cdot [S_4] + 49 \cdot [S_2] \cdot [S_5] + \dots) + \\ &(49 \cdot [S_3] \cdot [S_4] + \dots) + \dots \end{aligned} \right) \\ \frac{d\mu_{2,9}}{dt} &= k_2 \cdot \left( \begin{aligned} &\sum_{i=1}^{\infty} 4 \cdot i^2 \cdot [S_i]^2 + \\ &\left( \begin{aligned} &(1+2)^2 \cdot [S_1] \cdot [S_2] + (1+3)^2 \cdot [S_1] \cdot [S_3] + (1+4)^2 \cdot [S_1] \cdot [S_4] + \\ &+ (1+5)^2 \cdot [S_1] \cdot [S_5] + (1+6)^2 \cdot [S_1] \cdot [S_6] + \dots \end{aligned} \right) + \\ &\left( \begin{aligned} &(2+3)^2 \cdot [S_2] \cdot [S_3] + (2+4)^2 \cdot [S_2] \cdot [S_4] + (2+5)^2 \cdot [S_2] \cdot [S_5] + \dots + \\ &((3+4)^2 \cdot [S_3] \cdot [S_4] + \dots) + \dots \end{aligned} \right) \end{aligned} \right) \quad (V.142) \end{aligned}$$

Pela série acima, é possível inferir que:

$$\frac{d\mu_{2,9}}{dt} = k_2 \cdot \left( \sum_{i=1}^{\infty} 4 \cdot i^2 \cdot [S_i]^2 + \left( \mu_0 \cdot \mu_2 + \mu_1 \cdot \mu_1 - 2 \cdot \sum_{i=1}^{\infty} i^2 \cdot [S_i]^2 \right) \right) \quad (\text{V.143})$$

$$\frac{d\mu_{2,9}}{dt} = k_2 \cdot \left( \mu_0 \cdot \mu_2 + \mu_1 \cdot \mu_1 + 2 \cdot \sum_{i=1}^{\infty} i^2 \cdot [S_i]^2 \right)$$

Desprezando o termo de somatório:

$$\frac{d\mu_{2,9}}{dt} = k_2 \cdot (\mu_0 \cdot \mu_2 + \mu_1^2) \quad (\text{V.144})$$

Assim, os balanços para os momentos de ordens 0, 1 e 2 podem ser expressos por:

$$\begin{aligned} \frac{d\mu_0}{dt} = & -k_3 \cdot [CL] \cdot \mu_0 - k_5 \cdot [CD] \cdot \mu_0 + \mu_0 \cdot \left( \frac{0.113 \cdot R_{vm} + 0.018 \cdot R_{vw}}{F} \right) \\ & + k_1 \cdot [CL] \cdot [W] - k_1' \cdot [S_1] + (k_4 \cdot [W] \cdot [CD] - k_4' \cdot [S_2]) - \\ & - \frac{k_2' \cdot [W]}{4} \cdot \left( \mu_1 - \frac{\mu_0}{2} \right) + k_3' \cdot (\mu_1 - [S_1]) + k_5' \cdot (\mu_0 - [S_1] - [S_2]) - \\ & - k_2 \cdot \mu_0 \cdot \mu_0 + k_2' \cdot [W] \cdot \left( \mu_1 - \mu_0 + \frac{\mu_0}{2} \right) - k_3' \cdot (\mu_0 - [S_1]) - \\ & - k_5' \cdot (\mu_0 - [S_1] - [S_2]) + k_3 \cdot [CL] \cdot \mu_0 + k_5 \cdot [CD] \cdot \mu_0 + \\ & + k_2 \cdot \frac{\mu_0^2}{2} \end{aligned} \quad (\text{V.145})$$

$$\begin{aligned} \frac{d\mu_1}{dt} = & -k_3 \cdot [CL] \cdot \mu_1 - k_5 \cdot [CD] \cdot \mu_1 + \mu_1 \cdot \left( \frac{0.113 \cdot R_{vm} + 0.018 \cdot R_{vw}}{F} \right) \\ & + k_1 \cdot [CL] \cdot [W] - k_1' \cdot [S_1] + 2 \cdot (k_4 \cdot [W] \cdot [CD] - k_4' \cdot [S_2]) - \\ & - \frac{k_2' \cdot [W]}{4} \cdot \left( \mu_2 - \frac{\mu_1}{2} \right) + k_3' \cdot (\mu_1 - \mu_0) + k_5' \cdot (\mu_1 - 2 \cdot \mu_0 + [S_1]) - \\ & - k_2 \cdot \mu_0 \cdot \mu_1 + k_2' \cdot [W] \cdot \left( \frac{\mu_2 - \mu_1}{2} + \frac{\mu_1}{4} \right) - k_3' \cdot (\mu_1 - [S_1]) - \\ & - k_5' \cdot (\mu_1 - [S_1] - 2 \cdot [S_2]) + k_3 \cdot [CL] \cdot (\mu_1 + \mu_0) + k_5 \cdot [CD] \cdot (\mu_1 + 2 \cdot \mu_0) + \\ & + k_2 \cdot \mu_0 \cdot \mu_1 \end{aligned} \quad (\text{V.146})$$

$$\begin{aligned}
\frac{d\mu_2}{dt} = & -k_3 \cdot [CL] \cdot \mu_2 - k_5 \cdot [CD] \cdot \mu_2 + \mu_2 \cdot \left( \frac{0.113 \cdot R_{vm} + 0.018 \cdot R_{vw}}{F} \right) \\
& + k_1 \cdot [CL] \cdot [W] - k_1' \cdot [S_1] + 4 \cdot (k_4 \cdot [W] \cdot [CD] - k_4' \cdot [S_2]) - \\
& - \frac{k_2' \cdot [W]}{4} \cdot \left( \mu_3 - \frac{\mu_2}{2} \right) + k_3' \cdot (\mu_2 - 2 \cdot \mu_1 + \mu_0) + k_5' \cdot (\mu_2 - 4 \cdot \mu_1 + 4 \cdot \mu_0 - [S_1]) - \\
& - k_2 \cdot \mu_0 \cdot \mu_2 + k_2' \cdot [W] \cdot \left( \frac{1}{3} \cdot \left( \mu_3 - \frac{3 \cdot \mu_2}{2} + \frac{\mu_1}{2} \right) + \frac{\mu_2}{8} \right) - k_3' \cdot (\mu_2 - [S_1]) - \\
& - k_5' \cdot (\mu_2 - [S_1]) - 4 \cdot [S_2] + k_3 \cdot [CL] \cdot (\mu_2 + 2 \cdot \mu_1 + \mu_0) + \\
& + k_5 \cdot [CD] \cdot (\mu_2 + 4 \cdot \mu_0 + 4 \cdot \mu_1) + k_2 \cdot (\mu_0 \cdot \mu_2 + \mu_1^2)
\end{aligned} \tag{V.147}$$

Esta equação pode ainda ser generalizada para um momento de ordem k qualquer:

$$\begin{aligned}
\frac{d\mu_k}{dt} = & -k_2 \cdot \sum_{i=1}^{\infty} (i^k \cdot [S_i] \cdot (\mu_0 + [S_i])) + \\
& + \left( k_2 \cdot \sum_{i=2}^{\infty} i^k \cdot \left[ \left( \sum_{j=1}^{\frac{i}{2}} [S_j] \cdot [S_{i-j}] \right)_{par} \quad ou \quad \left( \sum_{j=1}^{\frac{i-1}{2}} [S_j] \cdot [S_{i-j}] \right)_{impar} \right] \right)_{j+k=i} - \\
& - \sum_{i=2}^{\infty} i^k \cdot \left[ \left( \frac{i}{2} \cdot k_2' \cdot [W] \cdot [S_i] \right)_{i=par} \quad ou \quad \left( \frac{i-1}{2} \cdot k_2' \cdot [W] \cdot [S_i] \right)_{i=impar} \right] + \\
& + k_2' \cdot [W] \cdot \sum_{i=1}^{\infty} \left( i^k \cdot \left( \mu_0 - \sum_{j=1}^i [S_j] + [S_{2i}] \right) \right) - \\
& - k_3 \cdot [CL] \cdot \mu_k + k_3 \cdot [CL] \cdot \sum_{i=2}^{\infty} i^k \cdot [S_{i-1}] + k_3' \cdot \sum_{i=1}^{\infty} i^k \cdot [S_{i+1}] - k_3' \cdot \sum_{i=2}^{\infty} i^k \cdot [S_i] - \\
& - k_5 \cdot [CD] \cdot \mu_k + k_5 \cdot [CD] \cdot \sum_{i=3}^{\infty} i^k \cdot [S_{i-2}] + k_5' \cdot \sum_{i=1}^{\infty} i^k \cdot [S_{i+2}] - k_5' \cdot \sum_{i=3}^{\infty} i^k \cdot [S_i] + \\
& + k_1 \cdot [CL] \cdot [W] - k_1' \cdot [S_1] + 2^k \cdot (k_4 \cdot [W] \cdot [CD] - k_4' \cdot [S_2])
\end{aligned} \tag{V.148}$$



d) Reação para o dímero cíclico:

Balanco para o dímero cíclico,  $[CD]$ , é dada por:

$$\begin{aligned} \frac{d[CD]}{dt} = & -k_4 \cdot [CD] \cdot [W] + k_4' \cdot [S_2] - k_5 \cdot [CD] \cdot \mu_0 + k_5' \cdot (\mu_0 - [S_1] - [S_2]) + \\ & + [CD] \cdot \left( \frac{0.113 \cdot R_{vm} + 0.018 \cdot R_{vw}}{F} \right) \end{aligned} \quad (\text{V.149})$$

e) Reação para a água:

Balanco para a água,  $[W]$ , é dada por:

$$\begin{aligned} \frac{d[W]}{dt} = & -k_1 \cdot [CL] \cdot [W] + k_1' \cdot [S_1] + \frac{k_2 \cdot \mu_0^2}{2} - k_2' \cdot [W] \cdot (\mu_0 - [S_1]) - k_4 \cdot [CD] \cdot [W] + \\ & + k_4' \cdot [S_2] - \left( \frac{R_{vw}}{F} \right) + [W] \cdot \left( \frac{0.113 \cdot R_{vm} + 0.018 \cdot R_{vw}}{F} \right) \end{aligned} \quad (\text{V.150})$$

### V.1.3. Balanços de Massa

#### V.1.3.1. Balanço de Massa para a Fase Líquida

Um balanço de massa genérico pode ser expresso por:

$$\frac{dF_j}{dt} = \sum_{i=1}^{Ne} f_i - \sum_{i=1}^{Ns} f_i \quad (\text{V.151})$$

onde  $F$  representa a massa, o subscrito pode representar a quantidade total ou um componente individual, os  $f$  representam as entradas e saídas do sistema, e  $Ne$  e  $Ns$  representam o número total de entradas e saídas do sistema, respectivamente. Para a fase líquida do reator, as entradas e saídas podem ocorrer de diversas formas:

- Reação química;
- Vazões de entrada e saída;
- Evaporação e condensação, etc.;

Para o caso particular, aplicam-se apenas entradas e saídas devido à evaporação e reação química, sendo que a segunda, evidentemente, não se aplica ao balanço global. Desta forma, um balanço global fornece:

$$\frac{dF_T}{dt} = -R_{v,T} \quad (\text{V.152})$$

A taxa de evaporação é dada pela evaporação do monômero e da água:

$$R_{v,T} = 0.113 \cdot R_{v,CL} + 0.018 \cdot R_{v,W} \quad (\text{V.153})$$

Para um componente C, o balanço fornece:

$$\frac{dF_C}{dt} = -r_C \cdot PM_C \cdot F_T - R_{v,C} \cdot PM_C \quad (\text{V.154})$$

onde  $r_C$  representa a taxa líquida de consumo de C, expressa em (número de moles de C)/(tempo)/(massa total) e  $R_{v,C}$  representa a taxa líquida de evaporação de C, expressa em (número de moles de C)/(tempo). Assim, usando a concentração em mol do componente por massa total, [C]:

$$\begin{aligned} [C] &= \frac{n_C}{F_T} \quad n_C = \frac{F_C}{PM_C} \\ \frac{d(PM_C \cdot n_C)}{dt} &= \frac{d(PM_C \cdot F_T \cdot [C])}{dt} = -r_C \cdot PM_C \cdot F_T - R_{v,C} \cdot PM_C \\ F_T \cdot \frac{d[C]}{dt} + [C] \cdot \frac{dF_T}{dt} &= -r_C \cdot F_T - R_{v,C} \\ \frac{d[C]}{dt} &= -r_C - \frac{R_{v,C}}{F_T} - \frac{[C]}{F_T} \cdot \frac{dF_T}{dt} \end{aligned} \quad (\text{V.155})$$

Assim, usando o balanço global:

$$\frac{d[C]}{dt} = -r_C - \frac{R_{v,C}}{F_T} + [C] \cdot \frac{R_{v,T}}{F_T} \quad (\text{V.156})$$

### V.1.3.2. Balanço de Massa para a Fase Vapor

Na fase vapor não há reação química, e a variação de material é dada pela vazão de gás,  $v$ , expressa em mol/h. Assim:

$$\frac{dF_C}{dt} = R_{v,C} \cdot PM_C - v \cdot \frac{n_C}{n_T} \cdot PM_C \quad (\text{V.157})$$

Usando a definição de concentração volumétrica,  $C$ , expressa em moles do componente pelo volume total:

$$\begin{aligned} \frac{d(n_C \cdot PM_C)}{dt} &= R_{v,C} \cdot PM_C - v \cdot \frac{n_C}{n_T} \cdot PM_C = PM_C \cdot \frac{dn_C}{dt} \\ \frac{dn_C}{dt} &= R_{v,C} - v \cdot \frac{n_C}{n_T} = \frac{d\left(V_T \cdot \frac{n_C}{V_T}\right)}{dt} = \frac{d(V_T \cdot C_C)}{dt} = R_{v,C} - v \cdot \frac{\frac{n_C}{V_T}}{\sum_{i=1}^{NC} \frac{n_i}{V_T}} \end{aligned} \quad (\text{V.158})$$

$$\frac{d(V_T \cdot C_C)}{dt} = R_{v,C} - v \cdot \frac{C_C}{\sum_{i=1}^{NC} C_i} \quad (\text{V.159})$$

Assumindo que o volume é constante:

$$\frac{dC_C}{dt} = \frac{R_{v,C}}{V_T} - \frac{v}{V_T} \cdot \frac{C_C}{\sum_{i=1}^{NC} C_i} \quad (\text{V.160})$$

Para o balanço de massa global, não havendo reação, é possível fazer o seguinte balanço molar:

$$\frac{dn_T}{dt} = R_{v,CL} + R_{v,W} - v \quad (\text{V.161})$$

Sendo um estado gás, a massa, a temperatura, o volume e a pressão estão relacionados por uma equação de estado. Considerando o gás ideal:

$$P \cdot V_T = n_T \cdot R \cdot T \Rightarrow n_T = \frac{P \cdot V_T}{R \cdot T} \quad (\text{V.162})$$

Assim:

$$\frac{d\left(\frac{P \cdot V_T}{R \cdot T}\right)}{dt} = R_{v,CL} + R_{v,W} - v \quad (\text{V.163})$$

Sendo o volume constante:

$$\frac{V_T}{R} \cdot \frac{d\left(\frac{P}{T}\right)}{dt} = R_{v,CL} + R_{v,W} - v = \frac{V_T}{R} \cdot \left( \frac{\frac{dP}{dt} \cdot T - \frac{dT}{dt} \cdot P}{T^2} \right)$$

$$v = R_{v,CL} + R_{v,W} - \left( \frac{V_T}{R \cdot T} \cdot \frac{dP}{dt} - \frac{P \cdot V_T}{R \cdot T^2} \cdot \frac{dT}{dt} \right) \quad (\text{V.164})$$

$$v = R_{v,CL} + R_{v,W} - \frac{V_T}{R \cdot T} \cdot \frac{dP}{dt} + \frac{P \cdot V_T}{R \cdot T^2} \cdot \frac{dT}{dt}$$

$$v = R_{v,CL} + R_{v,W} - \frac{V_T}{R \cdot T} \cdot \frac{dP}{dt} + \frac{n_T}{T} \cdot \frac{dT}{dt} = R_{v,CL} + R_{v,W} - \frac{V_T}{R \cdot T} \cdot \frac{dP}{dt} + \frac{\sum_{i=1}^{NC} n_i}{T} \cdot \frac{dT}{dt}$$

Portanto:

$$v = R_{v,CL} + R_{v,W} - \frac{V_T}{R \cdot T} \cdot \frac{dP}{dt} + \frac{V_T}{T} \cdot \sum_{i=1}^{NC} C_i \cdot \frac{dT}{dt} \quad (\text{V.165})$$

Vale ressaltar, nas equações acima, que a suposição de volume constante para a fase gás é uma suposição com a qual se deve ter cautela. Sendo o reator inelástico, esta suposição implica no fato de que o volume da fase líquida é constante e, conseqüentemente, de que a taxa de variação da densidade com o tempo deve ser proporcional à taxa de variação da massa, e não proporcional às taxas de variação de temperatura e concentrações. Esta suposição poderia ser superada da seguinte forma mostrada a seguir. Para o balanço de massa global:

$$\frac{d(V_T \cdot C_C)}{dt} = R_{v,C} - v \cdot \frac{C_C}{\sum_{i=1}^{NC} C_i} = V_T \cdot \frac{dC_C}{dt} + C_C \cdot \frac{dV_T}{dt} \quad (\text{V.166})$$

Sendo o volume do reator constante:

$$V_T + V_L = V_R \Rightarrow \frac{dV_T}{dt} + \frac{dV_L}{dt} = 0 \Rightarrow \frac{dV_T}{dt} = -\frac{dV_L}{dt} \quad (\text{V.167})$$

O volume do líquido é dado por:

$$V_L = \frac{F_{T,L}}{\rho_L} \Rightarrow \frac{dV_L}{dt} = \frac{\frac{dF_{T,L}}{dt} \cdot \rho_L - \frac{d\rho_L}{dt} \cdot F_{T,L}}{\rho_L^2} \quad (\text{V.168})$$

Assim, uma expressão da densidade do líquido, em função das concentrações e temperatura, é suficiente para fornecer a variação do volume da fase gás.

Para o balanço global:

$$\begin{aligned} \frac{d\left(\frac{P \cdot V_T}{T}\right)}{dt} &= R \cdot (R_{v,CL} + R_{v,W} - v) = \frac{d(P \cdot V_T)}{dt} \cdot T - \frac{dT}{dt} \cdot P \cdot V_T = \\ &= \frac{\left(P \cdot \frac{dV_T}{dt} + V_T \cdot \frac{dP}{dt}\right) \cdot T - \frac{dT}{dt} \cdot P \cdot V_T}{T^2} = \frac{P}{T} \cdot \frac{dV_T}{dt} + \frac{V_T}{T} \cdot \frac{dP}{dt} - \frac{dT}{dt} \cdot \frac{P \cdot V_T}{T^2} = \\ &= \frac{P}{T} \cdot \frac{dV_T}{dt} + \frac{V_T}{T} \cdot \frac{dP}{dt} - \frac{n_T}{R \cdot T} \cdot \frac{dT}{dt} = \frac{P}{T} \cdot \frac{dV_T}{dt} + \frac{V_T}{T} \cdot \frac{dP}{dt} - \frac{R \cdot n_T}{T} \cdot \frac{dT}{dt} \end{aligned} \quad (\text{V.169})$$

Assim:

$$\begin{aligned} (R_{v,CL} + R_{v,W} - v) &= \frac{P}{R \cdot T} \cdot \frac{dV_T}{dt} + \frac{V_T}{R \cdot T} \cdot \frac{dP}{dt} - \frac{V_T}{T} \cdot \sum_{i=1}^{NC} C_i \cdot \frac{dT}{dt} \\ v &= R_{v,CL} + R_{v,W} - \frac{P}{R \cdot T} \cdot \frac{dV_T}{dt} - \frac{V_T}{R \cdot T} \cdot \frac{dP}{dt} + \frac{V_T}{T} \cdot \sum_{i=1}^{NC} C_i \cdot \frac{dT}{dt} \end{aligned} \quad (\text{V.170})$$

#### V.1.4. Balanço de Energia

O princípio da conservação de energia pode ser expresso por diversas fórmulas matemáticas, dependendo dos interesses de quem irá trabalhar com ela. Para aplicações em engenharia química, uma forma bastante útil é a seguinte:

$$\frac{dE}{dt} = \dot{F}_e \hat{E}_e - \dot{F}_s \hat{E}_s + \dot{Q} + \dot{W} \quad (\text{V.171})$$

onde o uso do circunflexo expressa a variável por unidade de massa e, o ponto, expressa a variável por unidade de tempo.

O termo  $\dot{W}$ , trabalho total realizado no sistema, é composto por 3 tipos de trabalho: trabalho de eixo ( $\dot{W}_s$ ), trabalho de contração/expansão ( $\dot{W}_b$ ) e trabalho de fluxo ( $\dot{W}_f$ ).

$$\dot{W} = \dot{W}_f + \dot{W}_s + \dot{W}_b \quad (\text{V.172})$$

$$\dot{W}_f = \dot{F}_e \frac{P_e}{\rho_e} - \dot{F}_s \cdot \frac{P_s}{\rho_s} \quad (\text{V.173})$$

$$\dot{W}_b = -P \cdot \frac{dV}{dt} \quad (\text{V.174})$$

Assim como o termo de trabalho, o termo de energia total ( $\hat{E}$ ) também pode ser considerado uma composição de várias formas de energias. Para o caso de um reator, as principais formas a serem consideradas são: energia interna, energia cinética e energia potencial.

$$\hat{E} = \hat{U} + \hat{K} + \hat{\Phi} \quad (\text{V.175})$$

Pela definição da entalpia, temos que  $H = U + P.V$  ou, expressa em unidades de massa:

$$\hat{H} = \hat{U} + P/\rho \quad (\text{V.176})$$

Substituindo na Eq. V.179 as Eqs. V.175 à V.180 obtém-se:

$$\frac{d(U + K + \Phi)}{dt} = \dot{F}_e \cdot (\hat{H} + \hat{K} + \hat{\Phi})_e - \dot{F}_s \cdot (\hat{H} + \hat{K} + \hat{\Phi})_s + \dot{Q} + \dot{W}_s - P \cdot \frac{dV}{dt} \quad (\text{V.177})$$

Em reatores químicos, é comum assumir que a energia interna é dominante, desconsiderando-se nos cálculos as energias, cinética e potencial. Aplicando-se tais simplificações, chega-se a:

$$\frac{dU}{dt} = \dot{F}_e \cdot \hat{H}_e - \dot{F}_s \cdot \hat{H}_s + \dot{Q} + \dot{W}_s - P \cdot \frac{dV}{dt} \quad (\text{V.178})$$

Da definição de entalpia, tem-se:

$$dU = dH - dP \cdot V - P \cdot dV \quad (\text{V.179})$$

Substituindo na equação:

$$\frac{dH}{dt} - V \cdot \frac{dP}{dt} = \dot{F}_e \cdot \hat{H}_e - \dot{F}_s \cdot \hat{H}_s + \dot{Q} + \dot{W}_s \quad (\text{V.180})$$

Para o sistema em fase líquida, considera-se a mudança em H devido a mudanças em T, P e  $n_j$  e, assim, sua equação diferencial é dada por:

$$dH = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_{P, n_j} dT + \left( \frac{\partial H}{\partial P} \right)_{T, n_j} dP + \sum_j \left( \frac{\partial H}{\partial P} \right)_{T, P, n_k} dn_j \quad (\text{V.181})$$

A primeira derivada parcial é a definição da capacidade calorífica,  $C_p$ .

$$C_p = V \cdot \rho \cdot \hat{C}_p \quad (\text{V.182})$$

A segunda derivada pode ser expressa pela expressão abaixo, onde  $\alpha$  é o coeficiente de expansão da mistura.

$$\left( \frac{\partial H}{\partial P} \right)_{T, n_c} = V - T \cdot \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_{P, n_c} = V \cdot (1 - \alpha \cdot T) \quad (\text{V.183})$$

A derivada final é a entalpia molar parcial,  $\bar{H}_j$ :

$$\left( \frac{\partial H}{\partial P} \right)_{T, P, n_k} = \bar{H}_C \quad (\text{V.184})$$

Assim, a Eq. V.179 pode ser reescrita como:

$$dH = V \cdot \rho \cdot \hat{C}_p \cdot dT + V \cdot (1 - \alpha \cdot T) \cdot dP + \sum_C \bar{H}_C \cdot dn_C \quad (\text{V.185})$$

Substituindo na equação do balanço:

$$V \cdot \rho \cdot \hat{C}_p \cdot \frac{dT}{dt} + V \alpha T \cdot \frac{dP}{dt} + \sum_C \bar{H}_C \cdot \frac{dn_C}{dt} = \dot{F}_e \cdot \hat{H}_e - \dot{F}_s \cdot \hat{H}_s + \dot{Q} + \dot{W}_s \quad (\text{V.186})$$

Adotando-se como volume de controle o interior do reator (volume do líquido), não há entrada de material ( $\dot{F}_e = 0$ ), porém há a saída de massa na forma de vapor:

$$V_R \cdot \rho \cdot \hat{C}_p \cdot \frac{dT}{dt} + V \alpha T \cdot \frac{dP}{dt} + \sum_C \bar{H}_C \cdot \frac{dn_C}{dt} = -v \cdot \hat{H}_s + \dot{Q} + \dot{W}_s \quad (\text{V.187})$$

Do balanço de massa, temos a variação mássica de cada componente C em relação ao tempo, dada pela Eq. V.160. Dividindo tal equação pela massa molar do componente C,  $PM_C$ , chega-se a:

$$\frac{dn_C}{dt} = -r_C \cdot F_T - R_{v,C} \quad (\text{V.188})$$

onde  $r_C$  representa a taxa líquida de consumo de C, expressa em (número de moles de C)/(tempo)/(massa total) e  $R_{v,C}$  representa a taxa líquida de evaporação de C, expressa em (número de moles de C)/(tempo).

Assim:

$$V_R \cdot \rho \cdot \hat{C}_P \cdot \frac{dT}{dt} + V \alpha T \cdot \frac{dP}{dt} + \sum_C \bar{H}_C \cdot (-r_C \cdot F_T - R_{v,C}) = -v \cdot \hat{H}_s + \dot{Q} + \dot{W}_s \quad (\text{V.189})$$

Onde V se refere ao volume do reator.

O valor de  $\dot{Q}$  representa a taxa pela qual energia é transferida ao sistema por suas fronteiras. Pode ser expressa em termos da área, A, na qual ocorre a transferência de calor de um coeficiente de transferência de calor, U, em termos da diferença entre a temperatura da fonte de calor,  $T_m$ , e da temperatura do reator, T.

$$\dot{Q} = U \cdot A \cdot (T_m - T) \quad (\text{V.190})$$

Substituindo na equação principal, chega-se a:

$$V_R \cdot \rho \cdot \hat{C}_P \cdot \frac{dT}{dt} + V \alpha T \cdot \frac{dP}{dt} + \sum_C \bar{H}_C \cdot (-r_C \cdot F_T - R_{v,C}) = -v \cdot \hat{H}_s + U \cdot A \cdot (T_m - T) + \dot{W}_s \quad (\text{V.191})$$

Para o cálculo de  $\dot{Q}_L$ , deve-se considerar que a temperatura ( $T_r$ ) para a qual se possui o valor da entalpia,  $\lambda_i$ , pode ser diferente daquela de operação. Logo:

$$\begin{aligned} \dot{Q}_L = & C p_{mix}^l (0,113 \cdot R_{v,CL} \cdot + 0,018) \cdot (T_r - T) + 0,113 \cdot R_{v,CL} \cdot \lambda_{CL}(T_r) + \\ & + 0,018 \cdot R_{v,W} \cdot \lambda_W(T_r) + (0,113 \cdot R_{v,CL} \cdot C p_{CL}^v + 0,018 \cdot C p_{CL}^v) \cdot (T - T_r) \end{aligned} \quad (\text{V.192})$$

Substituindo na equação do balanço, temos:

$$\begin{aligned} V_R \cdot \rho \cdot \hat{C}_P \cdot \frac{dT}{dt} + C p_{mix}^l (0,113 \cdot R_{v,CL} \cdot + 0,018) \cdot (T_r - T) + 0,113 \cdot R_{v,CL} \cdot \lambda_{CL}(T_r) + \\ + 0,018 \cdot R_{v,W} \cdot \lambda_W(T_r) + (0,113 \cdot R_{v,CL} \cdot C p_{CL}^v + 0,018 \cdot C p_{CL}^v) \cdot (T - T_r) + V \alpha T \cdot \frac{dP}{dt} + \\ + \sum_C \bar{H}_C \cdot (-r_C \cdot F_T - R_{v,C}) = -v \cdot \hat{H}_s + U \cdot A \cdot (T_m - T) + \dot{W}_s \end{aligned} \quad (\text{V.193})$$



A capacidade calorífica da mistura líquida e sua densidade são funções da temperatura. Da literatura (Tai *et al.*, 1983), obtêm-se as seguintes correlações:

$$Cp_{mix}^l (kJ.kg^{-1}.K^{-1}) = 2,0925 + 2,0925 \cdot 10^{-3} \cdot T(^{\circ}C) \quad (V.194)$$

$$\rho_L (kg.m^{-3}) = 1000 \cdot (1,1238 - 0,5663 \cdot 10^{-3} \cdot T(^{\circ}C)) \quad (V.195)$$

O volume da fase líquida, como obtido no balanço de energia, é dado por:

$$V_L = \frac{F_{T,L}}{\rho_L} \Rightarrow \frac{dV_L}{dt} = \frac{\frac{dF_{T,L}}{dt} \cdot \rho_L - \frac{d\rho_L}{dt} \cdot F_{T,L}}{\rho_L^2} \quad (V.196)$$

## V.2. Conclusões

Neste capítulo foi desenvolvido o modelo matemático para o processo de polimerização hidrolítica de Nylon-6. Para o desenvolvimento deste modelo foram realizados cálculos referentes aos momentos da distribuição de peso molecular e taxas de reação, envolvendo as taxas de reação globais e as taxas de reação por componente. No cálculo das taxas de reação globais, foram abordadas as reações de: abertura do anel da caprolactama, policondensação, poliadição, abertura do anel do dímero, poliadição com o dímero, abertura do anel dos oligômeros de ordem superior, poliadição dos oligômeros de ordem superior, e reação para os terminadores de cadeia. Cálculos referentes aos balanços de massa, tanto para a fase líquida como para a fase vapor, e balanço de energia do processo também foram realizados. Com o desenvolvimento deste modelo, foi possível a obtenção do simulador do processo de polimerização hidrolítica em batelada do Nylon-6, o qual permite a avaliação do efeito da variação das condições operacionais e parâmetros cinéticos do processo, na taxa de produção e características do polímero (Capítulos VI e VII).

## CAPÍTULO VI

### **CAPÍTULO VI. Correlações entre Propriedades do Polímero e Condições Operacionais**

#### **Objetivos do Capítulo**

Este capítulo apresenta modelos construídos para correlacionar taxa de produção e propriedades finais do Nylon-6 produzido, tais como peso molecular mássico, peso molecular numérico e índice de polidispersão, com variáveis operacionais do processo de polimerização (temperatura, concentração de monômero, concentração de água, e concentração de ácido acético).

#### **VI.1. Modelagem da Taxa de Produção e Propriedades Finais**

O modelo matemático detalhado anteriormente (Capítulo V) foi utilizado no desenvolvimento do software que possibilita a simulação do comportamento do processo em estudo. Através deste software, avaliou-se o efeito da variação de alguns parâmetros operacionais que exercem influência considerável nas características finais do polímero. Um planejamento fatorial foi desenvolvido para análise dos efeitos da variação destes parâmetros operacionais selecionados (concentração de monômero (CL), concentração de água (W), concentração do terminador ácido monofuncional (AA), e temperatura (T) de operação), na taxa de produção do polímero ( $G_{pi}$ ), no peso molecular mássico (Mw), no peso molecular numérico (Mn), e no índice de polidispersão.

A Tabela VI.1 mostra as variáveis controladas (fatores), e a variação dos níveis utilizada no planejamento fatorial desenvolvido para simulação no software. Neste planejamento, o limite de confiança escolhido foi 95%.

Tabela VI.1 – Valores dos níveis utilizados no planejamento fatorial  $2^4$  com ponto central

Fator	Níveis		
	-1	0	+1
CL	1700g	2000g	2300g
W	19,6g	37,1g	54,6g
AA	1,87g	3,57g	5,27g
T	240°C	260°C	280°C

A seguir, serão apresentados os modelos encontrados para cada uma das características analisadas (taxa de produção, peso molecular mássico, peso molecular numérico e índice de polidispersão). Para cada um dos modelos, serão mostrados: o gráfico de Pareto para avaliação dos efeitos das variáveis controladas (independentes) sobre as variáveis dependentes, a tabela da análise de variância (ANOVA), e o gráfico mostrando os desvios entre os valores observados e os valores preditos (calculados pelos modelos obtidos utilizando o programa Statistica). Além disso, será mostrada uma superfície de resposta para cada variável dependente, considerando as duas variáveis independentes mais significativas. As outras superfícies de resposta, considerando todas as variáveis independentes com efeito significativo, estão apresentadas no **APÊNDICE II**.

#### VI.1.1. Taxa de Produção ( $G_{pi}$ )

Através da Figura VI.1, pode-se observar que a taxa de produção é fortemente influenciada pela temperatura (T) e pela concentração de água (W), sendo que essa propriedade aumenta com o aumento de T e o aumento de W. Existe ainda um efeito sinérgico entre estas variáveis controladas. Os efeitos da variação das concentrações de monômero (CL) e ácido acético (AA) não foram significativos na faixa de valores utilizada.

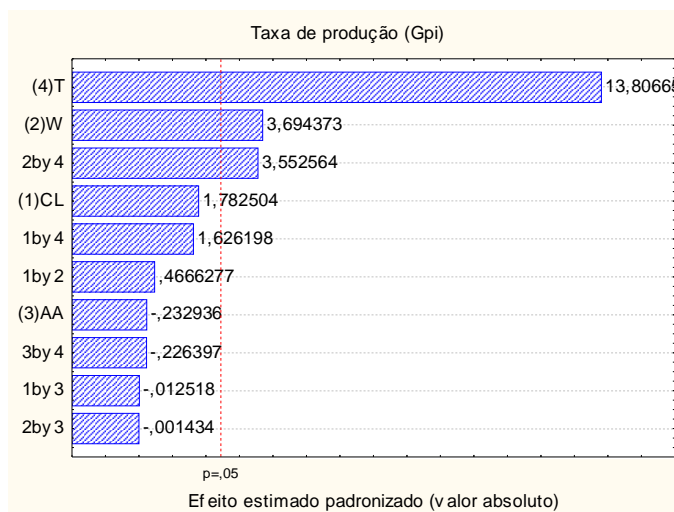


Figura VI.1 – Gráfico de Pareto para a taxa de produção.

O modelo encontrado para a taxa de produção está mostrado na Eq. VI.1.

$$G_{pi} = 0,001577*W + 0,005894*T + 0,001517*W*T + 0,002936 \tag{VI.1}$$

Na Tabela VI.2 está mostrada a análise de variância e o  $R^2$  do modelo, e na Figura VI.2 está mostrado o gráfico de valores preditos (pelo modelo) *versus* valores observados. Através da ANOVA e da Figura VI.2, é possível observar que o modelo obtido para a taxa de produção é satisfatório.

Tabela VI.2 – ANOVA na forma para análise do modelo da taxa de produção (Gpi)

	SS	Grau de liberdade	MS	F <sub>calc.</sub>	F <sub>tab.</sub>	F <sub>calc./F<sub>tab.</sub></sub>	R <sup>2</sup>
<b>Regressão</b>	0,000163	10	0,0000163	24,44	4,06	6,02	0,95
<b>Resíduo</b>	0,000004	6	6,67*10 <sup>-7</sup>				
<b>Total</b>	0,000167	16					

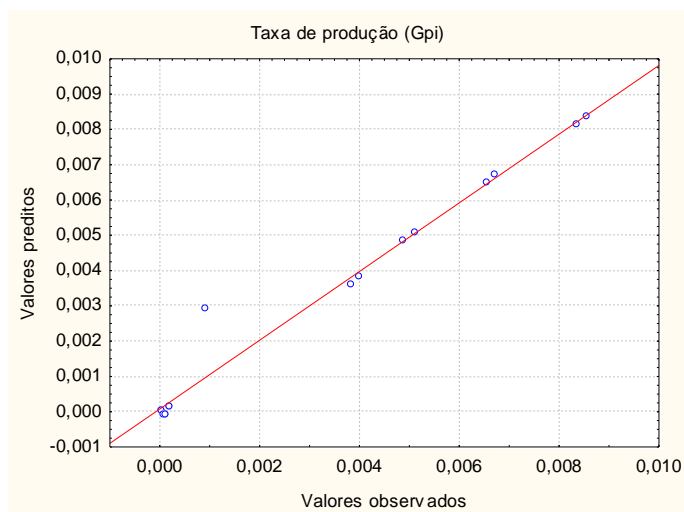


Figura VI.2 – Valores preditos x valores observados para a taxa de produção.

Na ANOVA, o  $F_{\text{calculado}}$  é bem maior que o  $F_{\text{tabelado}}$  e, na Figura VI.2, pode-se observar que os desvios entre os valores preditos e os valores observados experimentalmente são pequenos, além disso, o  $R^2$  do modelo é bastante significativo.

A Figura VI.3 mostra a superfície de resposta para a taxa de produção, em função da temperatura (T) e da concentração de água (W).

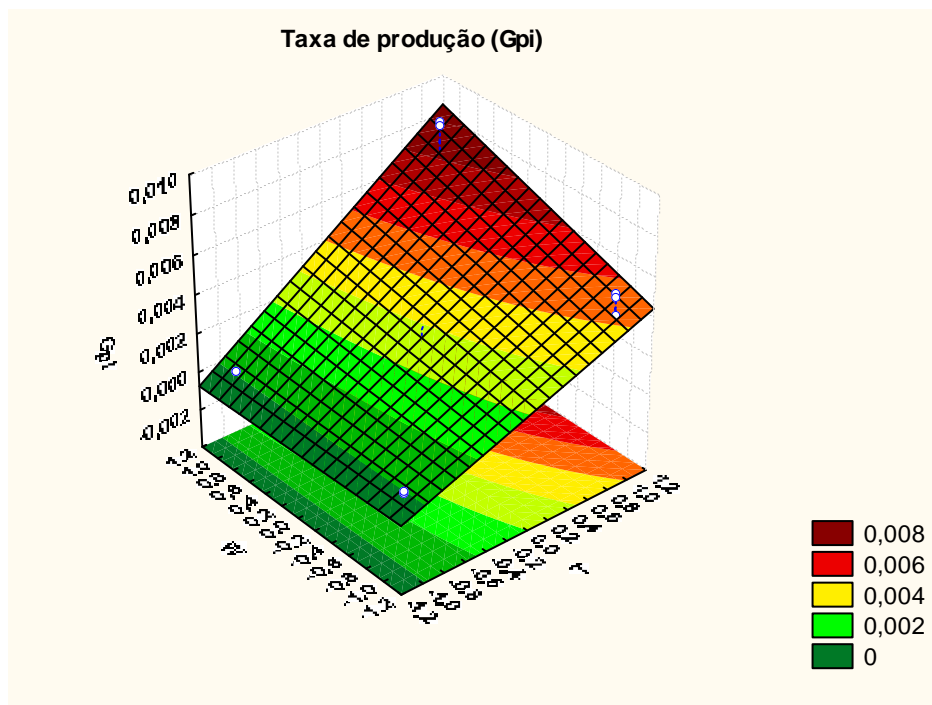


Figura VI.3 – Superfície de resposta para a taxa de produção, em função de T e W.

Através da Figura VI.3 pode-se observar que a taxa de produção aumenta com o aumento da concentração de água e da temperatura. A maior taxa de produção ocorre quando essas variáveis atingem os valores máximos, dentro da faixa de valores usada no planejamento experimental. A água é responsável pela abertura dos anéis da caprolactama e, assim, o aumento da concentração de água acarreta o aumento da taxa de produção. Além disso, a taxa de produção aumenta quando a temperatura de reação aumenta, pois o aumento da temperatura facilita a abertura dos anéis do monômero e, conseqüentemente, facilita a ocorrência das outras etapas envolvidas no processo de polimerização.

### VI.1.2. Peso Molecular Mássico ( $M_w$ )

Através da Figura VI.4 pode-se observar que o peso molecular mássico é influenciado por todas as variáveis controladas. Esta propriedade diminui quando as concentrações de água (W) e de ácido acético (AA) aumentam. Por outro lado, na faixa de valores utilizada, o  $M_w$  aumenta com a concentração de monômero (CL) e a temperatura (T). Existe um fraco efeito antagônico entre CL e W.

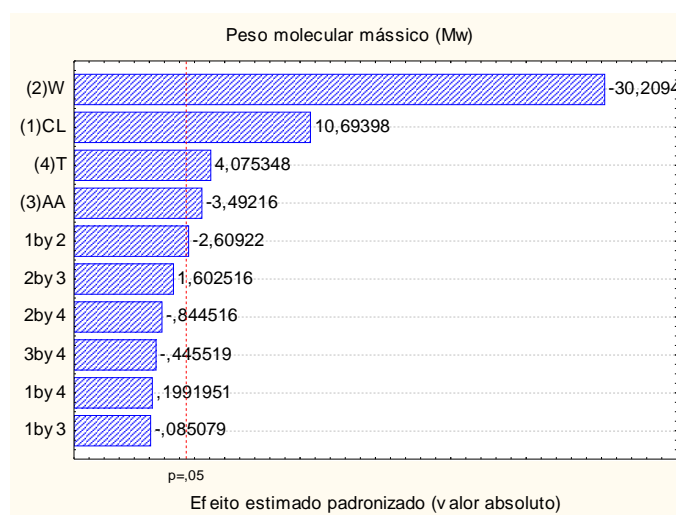


Figura VI.4 – Gráfico de Pareto para o peso molecular mássico.

O modelo encontrado para o peso molecular mássico está mostrado na Eq. VI.2.

$$M_w = 3866,1*CL - 10921,3*W - 1262,5*AA + 1473,3*T - 943,3*CL*W + 22712,4 \quad (VI.2)$$

Na Tabela VI.3 pode ser encontrada a análise de variância e o  $R^2$  do modelo, e na Figura VI.5 está mostrado o gráfico de valores preditos (pelo modelo) *versus* valores observados. Através da ANOVA e da Figura VI.5, é possível observar que o modelo obtido para o peso molecular mássico é satisfatório.

Tabela VI.3 – ANOVA na forma para análise do modelo do peso molecular mássico (Mw)

	SS	Grau de liberdade	MS	F <sub>calc.</sub>	F <sub>tab.</sub>	F <sub>calc./F<sub>tab.</sub></sub>	R <sup>2</sup>
<b>Regressão</b>	557344250	10	55734425	106,61	4,06	26,26	0,99
<b>Resíduo</b>	3136709	6	522784,83				
<b>Total</b>	560480959	16					

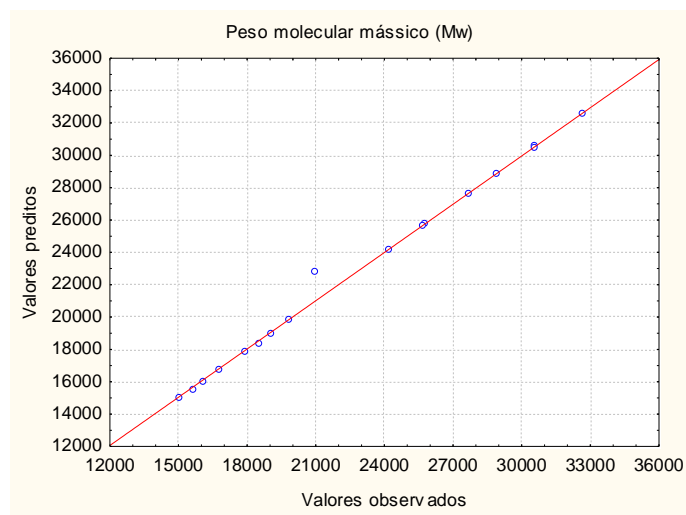


Figura VI.5 – Valores preditos x valores observados para o peso molecular mássico.

Na ANOVA, o  $F_{\text{calculado}}$  é cerca de vinte e seis vezes maior que o  $F_{\text{tabelado}}$  e, na Figura VI.5, pode-se observar que os desvios entre os valores preditos e os valores observados experimentalmente são pequenos, além disso, o  $R^2$  do modelo é 0,99.

A Figura VI.6 mostra a superfície de resposta para o peso molecular mássico, em função da concentração de água (W) e da concentração de monômero (CL).

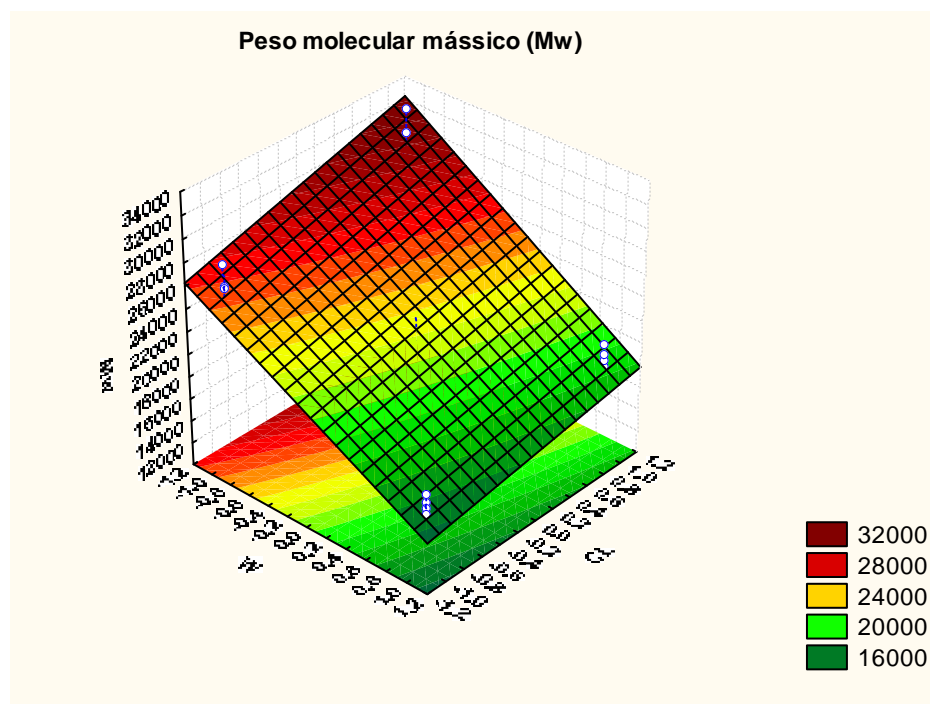


Figura VI.6 – Superfície de resposta para o peso molecular mássico, em função de W e CL.

Pode-se observar, através da Figura VI.6, que o peso molecular aumenta com o decréscimo da concentração de água e o aumento da concentração de caprolactama. Provavelmente isto é devido à redução do número das reações de terminação de cadeia pela água, quando sua concentração diminui, resultando em um maior peso molecular. Além disso, a etapa de policondensação é acelerada com o decréscimo da concentração de água disponível no processo, ou seja, quanto maior a quantidade de água retirada na etapa de policondensação, maior o peso molecular das cadeias poliméricas, uma vez que a retirada de água favorece a união entre as moléculas.

### VI.1.3. Peso Molecular Numérico ( $M_n$ )

Através da Figura VI.7 pode-se observar, como esperado, que o peso molecular numérico também é influenciado por todas as variáveis controladas. Semelhantemente ao peso molecular mássico, essa propriedade diminui quando as concentrações de água (W) e de ácido acético (AA) aumentam e o  $M_n$  aumenta com a concentração de monômero (CL) e a temperatura (T), na faixa de valores utilizada. Existe um fraco efeito antagônico entre CL e W e, ainda, um pequeno efeito sinérgico entre W e AA.



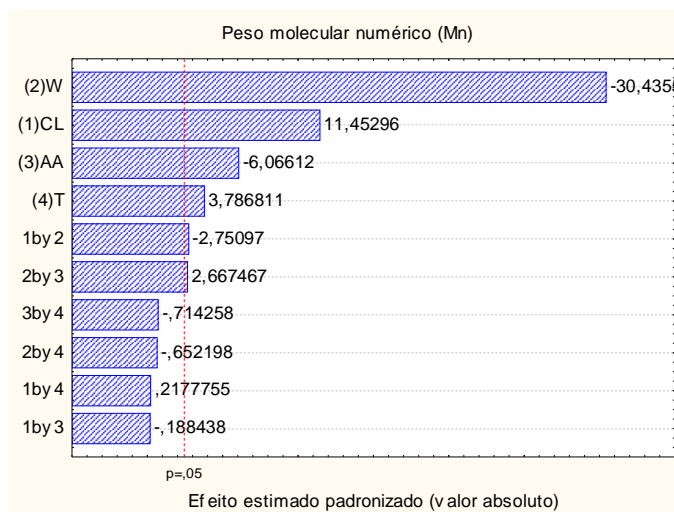


Figura VI.7 – Gráfico de Pareto para o peso molecular numérico.

O modelo encontrado para o peso molecular numérico está mostrado na Eq. VI.3.

$$Mn = 2537,5*CL-6743,25*W-1344*AA+839*T-609,5*CL*W+591*W*AA+14608,12 \quad (VI.3)$$

Na Tabela VI.4 está mostrada a análise de variância e o  $R^2$  do modelo, e na Figura VI.8 está mostrado o gráfico de valores preditos (pelo modelo) *versus* valores observados. Através da ANOVA e da Figura VI.8, é possível observar que o modelo obtido para o peso molecular numérico é satisfatório.

Tabela VI.4 – ANOVA na forma para análise do modelo do peso molecular numérico (Mn)

	SS	Grau de liberdade	MS	F <sub>calc.</sub>	F <sub>tab.</sub>	F <sub>calc</sub> /F <sub>tab</sub>	R <sup>2</sup>
<b>Regressão</b>	220765398	10	22076539,8	112,43	4,06	27,7	0,99
<b>Resíduo</b>	1178116	6	196352,67				
<b>Total</b>	221943514	16					

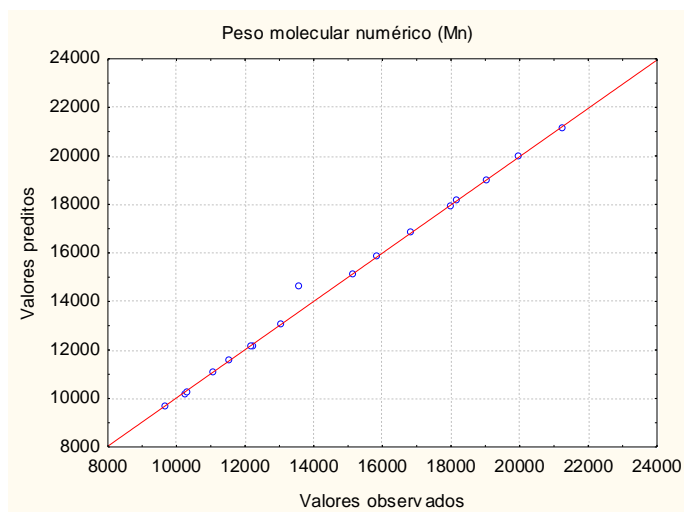


Figura VI.8 – Valores preditos x valores observados para o peso molecular numérico.

Na ANOVA, o  $F_{\text{calculado}}$  é cerca de vinte e sete vezes maior que o  $F_{\text{tabelado}}$  e, na Figura VI.8, pode-se observar que os desvios entre os valores preditos e os valores observados experimentalmente são pequenos, além disso, o  $R^2$  do modelo é 0,99.

A Figura VI.9 mostra a superfície de resposta para o peso molecular numérico, em função da concentração de água (W) e da concentração de monômero (CL).

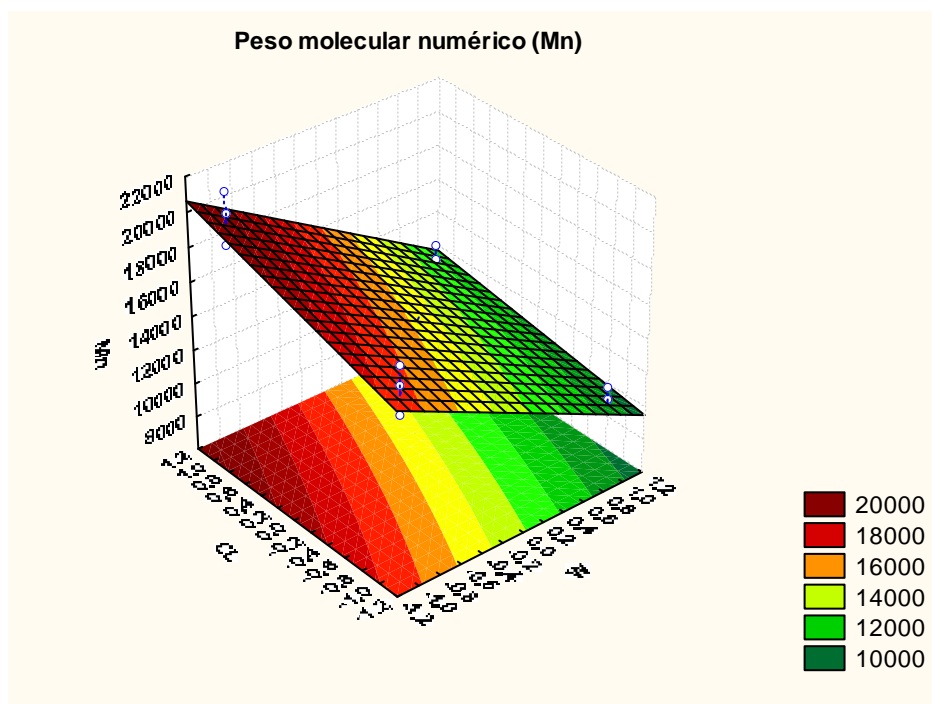


Figura VI.9 – Superfície de resposta para o peso molecular numérico, em função de W e CL.

#### VI.1.4. Índice de Polidispersão (IPD)

A análise da Figura VI.10 permite concluir que todas as variáveis controladas também influenciam no índice de polidispersão do polímero. Na faixa de valores utilizada, esta propriedade diminui quando as concentrações de água (W) e de caprolactama (CL) aumentam e o IPD aumenta com a concentração de ácido acético (AA) e da temperatura (T). Existe um considerável efeito antagônico entre W e AA e, ainda, um efeito sinérgico entre AA e T.

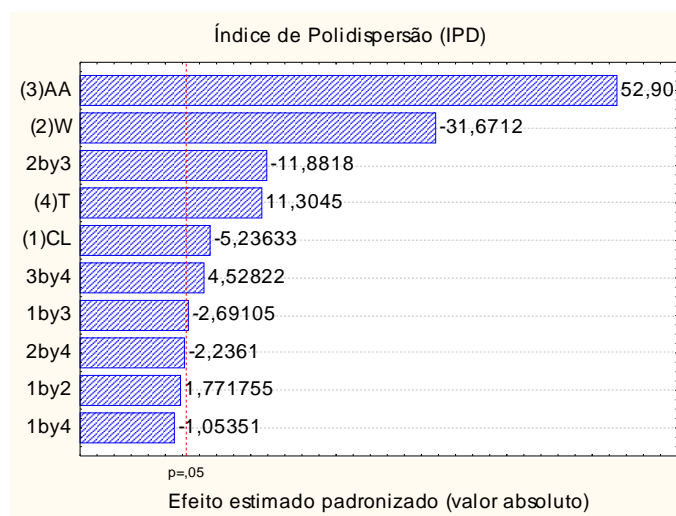


Figura VI.10 – Gráfico de Pareto para o índice de polidispersão.

O modelo encontrado para o índice de polidispersão está mostrado na Eq. VI.4.

$$IPD = -0,005367*CL - 0,032462*W + 0,054224*AA + 0,011587*T - 0,002758*CL*AA - 0,012178*W*AA + 0,004641*AA*T + 1,552613 \quad (VI.4)$$

Na Tabela VI.5 está mostrada a análise de variância e o  $R^2$  do modelo, e na Figura VI.11 está mostrado o gráfico de valores preditos (pelo modelo) *versus* valores observados. Através da ANOVA e da Figura VI.11, é possível observar que o modelo obtido para o índice de polidispersão é satisfatório.

Tabela VI.5 – ANOVA na forma para análise do modelo do índice de polidispersão (IPD)

	SS	Grau de liberdade	MS	F <sub>calc.</sub>	F <sub>tab.</sub>	F <sub>calc./F<sub>tab.</sub></sub>	R <sup>2</sup>
<b>Regressão</b>	0,017377	10	0,0017377	416,71	4,06	102,6	0,99
<b>Resíduo</b>	0,000025	6	4,17*10 <sup>-6</sup>				
<b>Total</b>	0,017402	16					

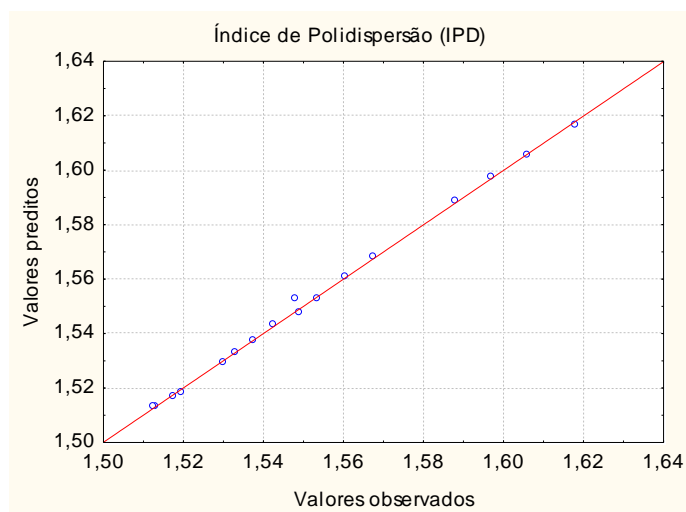


Figura VI.11 – Valores preditos x valores observados para o índice de polidispersão.

Na ANOVA, o  $F_{\text{calculado}}$  é cerca de cem vezes maior que o  $F_{\text{tabelado}}$ . Observando-se a Figura VI.11, pode-se notar que os desvios entre os valores preditos e os valores observados experimentalmente são desprezíveis, e avaliando-se o  $R^2$  do modelo (que é 0,99), pode-se concluir que o modelo é bastante significativo.

A Figura VI.12 mostra a superfície de resposta para o índice de polidispersão, em função da concentração de ácido acético (AA) e da concentração de água (W).

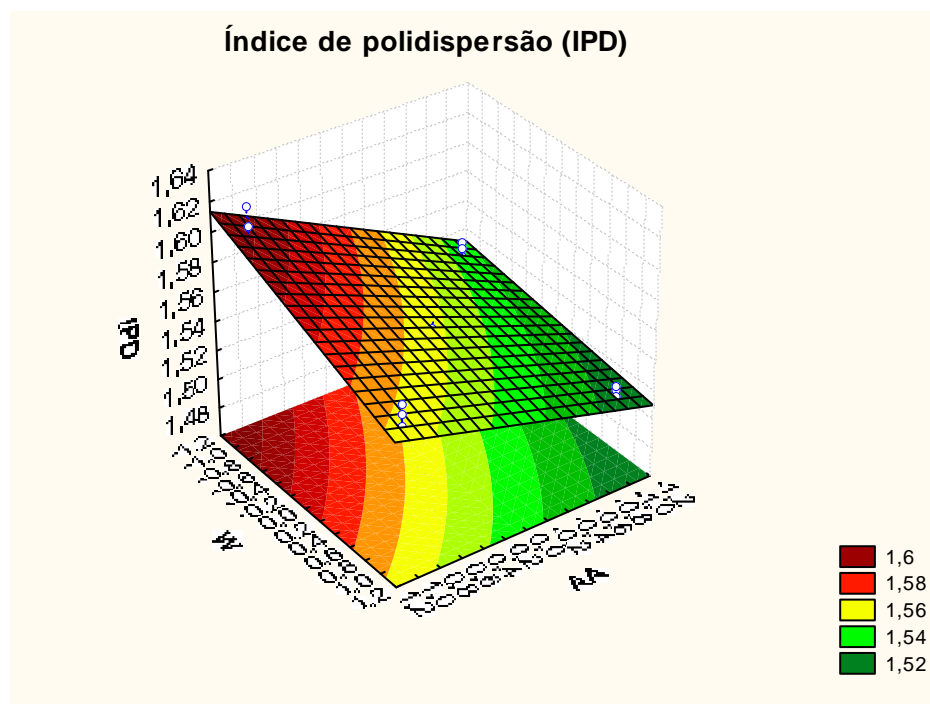


Figura VI.12 – Superfície de resposta para o índice de polidispersão, em função de AA e W.

O Planejamento Fatorial realizado nesta seção para simulação do efeito das variáveis controladas nas características do produto final apresenta uma faixa de valores diferente da faixa de valores utilizada no Planejamento Fatorial construído para realização dos ensaios em laboratório (Capítulo IV – Seção IV.3). No entanto, os valores das variáveis controladas contidos nos dois planejamentos são compatíveis tanto com valores encontrados na literatura, como também com valores de composições utilizadas em processos industriais. Apesar disso, simulações também foram realizadas no software utilizando o planejamento mostrado no Capítulo IV, visando construir modelos no Statistica utilizando outra faixa de valores das variáveis controladas.

## VI.2. Modelagem da Taxa de Produção e Propriedades Finais Utilizando Planejamento Fatorial Desenvolvido para os Experimentos em Laboratório

A Tabela VI.6 mostra novamente as variáveis controladas (fatores), e a variação dos níveis utilizada no planejamento experimental desenvolvido para realização dos ensaios em laboratório (Capítulo IV). Nesta Seção, esta faixa de valores é utilizada aqui para uma nova simulação no software, visando a obtenção de modelos válidos para estas novas condições de operação. No planejamento experimental obtido, o limite de confiança escolhido foi 95%.

Tabela VI.6 – Valores dos níveis utilizados no planejamento experimental  $2^4$  com ponto central, para realização de experimentos em laboratório

Fator	Níveis		
	-1	0	+1
CL	800g	1000g	1200g
W	25,7g	32,12g	38,54g
AA	2,48g	3,10g	3,72g
T	240°C	260°C	280°C

A seguir, serão apresentados os modelos encontrados para cada uma das características analisadas (taxa de produção, peso molecular mássico, peso molecular numérico e índice de polidispersão), nesta faixa de valores. Para cada um dos modelos, serão mostrados: o gráfico de Pareto para avaliação dos efeitos das variáveis controladas (independentes) sobre as variáveis dependentes, a tabela da análise de variância (ANOVA), e o gráfico mostrando os desvios entre os valores observados e os valores preditos (calculados pelos modelos obtidos utilizando o programa Statistica).

### VI.2.1. Taxa de Produção ( $G_{pi}$ )

Através da Figura VI.13, pode-se observar que na nova faixa de valores utilizada, a taxa de produção é fortemente influenciada pela temperatura (T), sendo que as outras variáveis não exercem efeito significativo nessa propriedade. Na faixa de valores utilizada anteriormente, a concentração de água também exercia um efeito positivo.

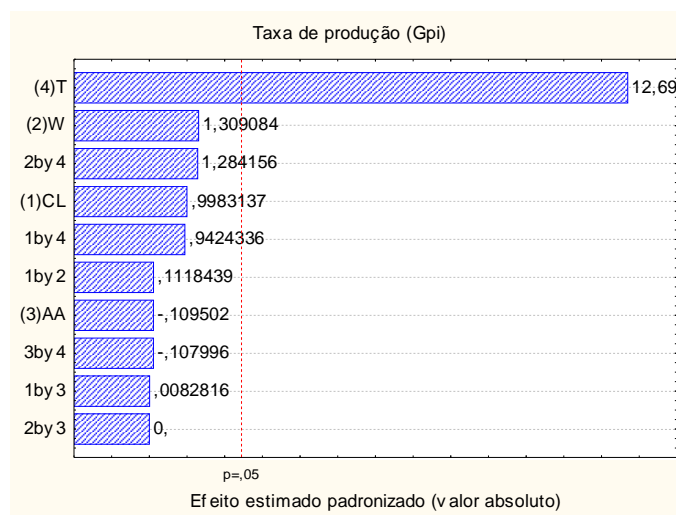


Figura VI.13 – Gráfico de Pareto para a taxa de produção.

O modelo encontrado para a taxa de produção, utilizando o planejamento desenvolvido para ensaios no laboratório, está mostrado na Eq. VI.5.

$$G_{pi} = 0,003795 * T + 0,001844 \quad (\text{VI.5})$$

Na Tabela VI.7 está mostrada a análise de variância e o  $R^2$  do modelo, e na Figura VI.14 está mostrado o gráfico de valores preditos (pelo modelo) *versus* valores observados. Através da ANOVA e da Figura VI.14, é possível observar que o modelo obtido para a taxa de produção é satisfatório.

Tabela VI.7 – ANOVA na forma para análise do modelo da taxa de produção (Gpi)

	SS	Grau de liberdade	MS	F <sub>calc.</sub>	F <sub>tab.</sub>	F <sub>calc./F<sub>tab.</sub></sub>	R <sup>2</sup>
<b>Regressão</b>	0,00006	10	$6 \cdot 10^{-6}$	18,02	4,06	4,44	0,93
<b>Resíduo</b>	0,000002	6	$3,33 \cdot 10^{-7}$				
<b>Total</b>	0,000062	16					

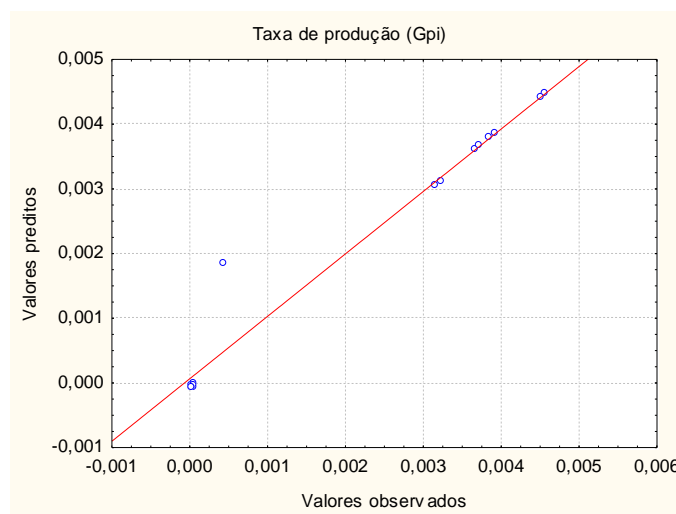


Figura VI.14 – Valores preditos x valores observados para a taxa de produção.

Na ANOVA, o  $F_{\text{calculado}}$  é cerca de quatro vezes maior que o  $F_{\text{tabelado}}$  e, na Figura VI.14, pode-se observar que os desvios entre os valores preditos e os valores observados experimentalmente são pequenos, com exceção de um ponto. Além disso, o  $R^2$  do modelo é significativo. Porém, pode-se observar que foi encontrado um modelo mais significativo no planejamento fatorial que utiliza uma faixa de valores maior para as variáveis controladas (concentração dos reagentes). A faixa de temperatura foi mantida a mesma nos dois planejamentos.

Não foi gerada a superfície de resposta para a taxa de produção, uma vez que apenas uma variável apresentou efeito significativo nesta propriedade.



### VI.2.2. Peso Molecular Mássico ( $M_w$ )

Através da Figura VI.15 pode-se observar que, na faixa de valores utilizada, apenas a concentração de ácido acético (AA) não exerce efeito significativo no peso molecular mássico. Um efeito sinérgico e bastante significativo entre temperatura (T) e concentração de monômero (CL) pode ser observado. Porém, o gráfico de Pareto mostrado na Figura VI.15 mostra um efeito negativo para essas duas variáveis isoladas. Apesar disso, o efeito sinérgico e positivo entre elas, se sobrepõe ao menor efeito negativo de cada uma delas isoladamente, o que resulta no aumento do peso molecular mássico com o aumento dessas duas variáveis, como foi visto no modelo desenvolvido com a faixa de valores utilizada na Seção anterior (Seção VI.1). Pode-se observar também que, o  $M_w$  aumenta com o decréscimo da concentração de água (W), como observado anteriormente. Porém, no planejamento construído com a faixa de valores utilizada na Tabela VI.1, esta variável apresenta um efeito bem mais forte.

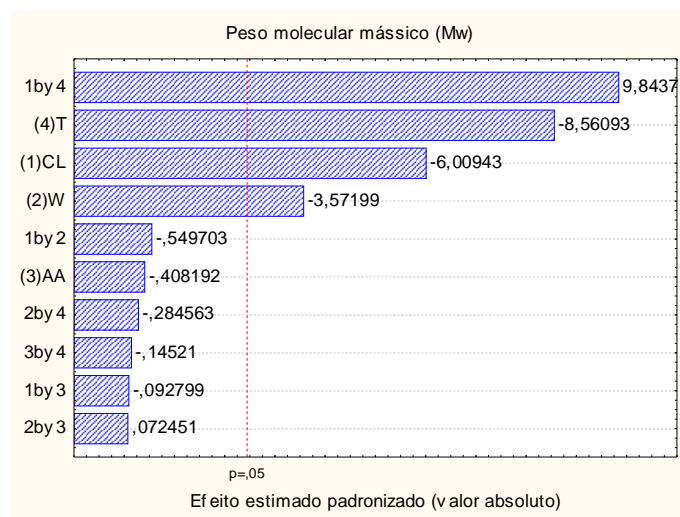


Figura VI.15 – Gráfico de Pareto para o peso molecular mássico.

O modelo encontrado para o peso molecular mássico está mostrado na Eq. VI.6.

$$M_w = -4873*CL - 2896,5*W - 6942*T + 7982,25*CL*T + 19564,59 \quad (\text{VI.6})$$

Na Tabela VI.8 está mostrada a análise de variância e o  $R^2$  do modelo, e na Figura VI.16 está mostrado o gráfico de valores preditos (pelo modelo) *versus* valores observados. Através da ANOVA e da Figura VI.16, é possível observar que o modelo obtido para o peso molecular mássico é satisfatório.

Tabela VI.8 – ANOVA na forma para análise do modelo do peso molecular mássico (Mw)

	SS	Grau de liberdade	MS	F <sub>calc.</sub>	F <sub>tab.</sub>	F <sub>calc./F<sub>tab</sub></sub>	R <sup>2</sup>
<b>Regressão</b>	577711996	10	57771199,6	21,96	4,06	5,41	0,97
<b>Resíduo</b>	15781134	6	2630189				
<b>Total</b>	593493130	16					

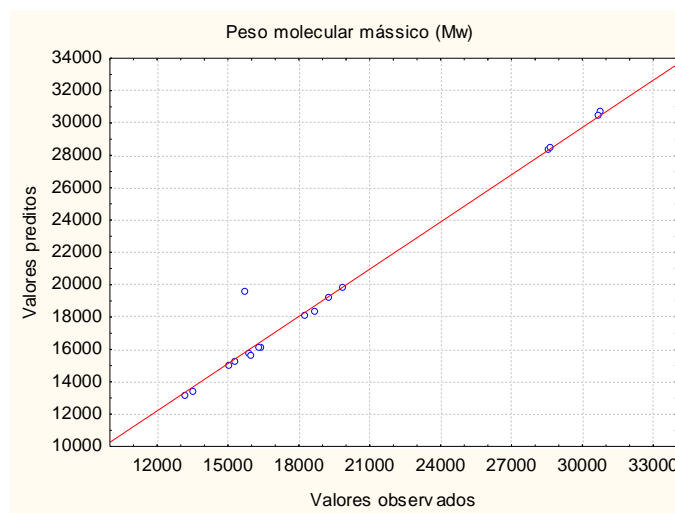


Figura VI.16 – Valores preditos x valores observados para o peso molecular mássico.

Na ANOVA, o  $F_{\text{calculado}}$  é cerca de cinco vezes maior que o  $F_{\text{tabelado}}$  e, na Figura VI.16, pode-se observar que os desvios entre os valores preditos e os valores observados experimentalmente são pequenos, além disso, o  $R^2$  do modelo é 0,97.

A superfície de resposta não foi construída para o peso molecular mássico, pois o efeito sinérgico muito forte existente entre as duas variáveis mais significativas (temperatura (T) e concentração de monômero (CL)) não fica claramente apresentado na

representação por superfície de resposta, uma vez que esta representação mostra o efeito isolado de cada variável independente na variável dependente.

### VI.2.3. Peso Molecular Numérico ( $M_n$ )

Através da Figura VI.17 pode-se observar que, como esperado, as variáveis controladas exercem efeitos similares aos efeitos exercidos no peso molecular mássico, para a faixa de valores utilizada na Tabela VI.6. Mais uma vez, um efeito sinérgico e bastante significativo entre temperatura (T) e concentração de monômero (CL) pode ser observado, se sobrepondo ao efeito negativo exercido por essas duas variáveis isoladas. Assim, o peso molecular numérico aumenta quando essas duas variáveis aumentam. Pode-se observar também que, como acontece com o  $M_w$  em ambas faixas de valores, o  $M_n$  aumenta com o decréscimo da concentração de água (W). Porém, no novo planejamento, esta variável apresenta um efeito mais fraco.

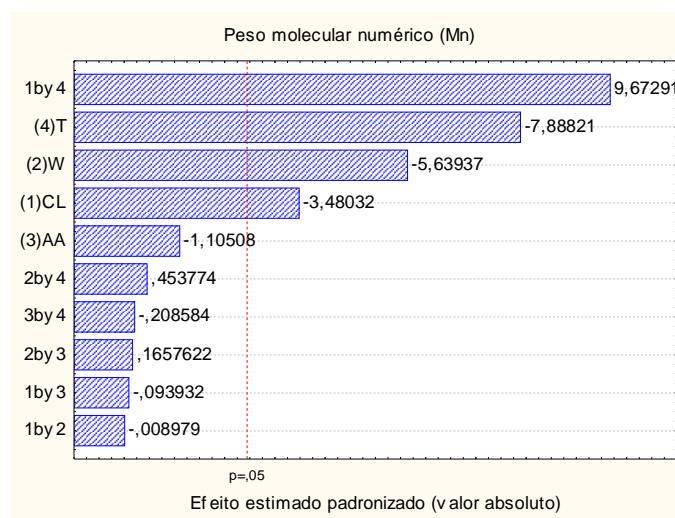


Figura VI.17 – Gráfico de Pareto para o peso molecular numérico.

O modelo encontrado para o peso molecular numérico está mostrado na Eq. VI.7.

$$M_n = -1259,75*CL-2041,25*W-2855,25*T+3501,25*CL*T+11649,18 \quad (VI.7)$$

Na Tabela VI.9 está mostrada a análise de variância e o  $R^2$  do modelo, e na Figura VI.18 está mostrado o gráfico de valores preditos (pelo modelo) *versus* valores observados. Através da ANOVA e da Figura VI.18, é possível observar que o modelo obtido para o peso molecular numérico é satisfatório.

Tabela VI.9 – ANOVA na forma para análise do modelo do peso molecular numérico (Mn)

	SS	Grau de liberdade	MS	F <sub>calc.</sub>	F <sub>tab.</sub>	F <sub>calc./F<sub>tab</sub></sub>	R <sup>2</sup>
<b>Regressão</b>	105449282	10	10544928,2	20,12	4,06	4,96	0,96
<b>Resíduo</b>	3144436	6	524072,7				
<b>Total</b>	108593718	16					

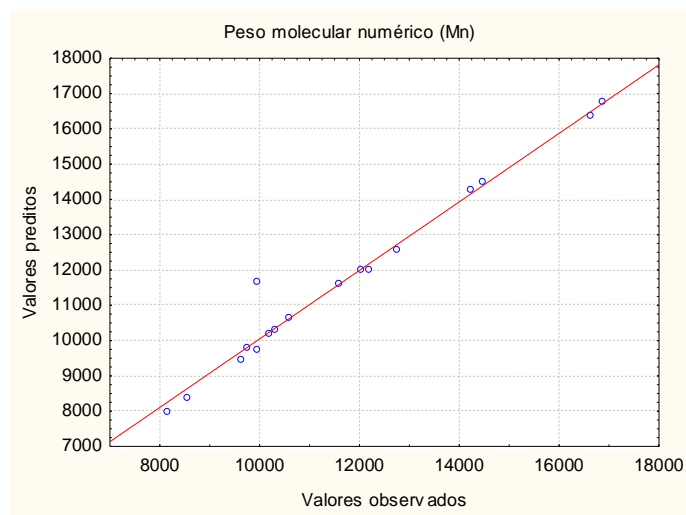


Figura VI.18 – Valores preditos x valores observados para o peso molecular numérico.

Na ANOVA, o  $F_{\text{calculado}}$  é cerca de cinco vezes maior que o  $F_{\text{tabelado}}$  e, na Figura VI.18, pode-se observar que os desvios entre os valores preditos e os valores observados experimentalmente são pequenos, além disso, o  $R^2$  do modelo é 0,96.

A superfície de resposta também não foi gerada para o peso molecular numérico, pois, da mesma forma como ocorre para o peso molecular mássico, o efeito sinérgico muito forte existente entre as duas variáveis mais significativas (temperatura (T) e concentração de monômero (CL)) não fica claramente apresentado na representação por superfície de

resposta, uma vez que esta representação mostra o efeito isolado de cada variável independente na variável dependente.

#### VI.2.4. Índice de Polidispersão (IPD)

A análise da Figura VI.19 permite observar que, na faixa de valores utilizada no planejamento de experimentos desenvolvido para a realização de ensaios em laboratório, apenas a concentração de monômero (CL) e a temperatura exercem efeito significativo no IPD. Ocorre também um efeito sinérgico, forte e positivo, entre estas duas variáveis. De acordo com o planejamento fatorial desenvolvido utilizando-se a faixa de valores da Tabela VI.1, o IPD diminui com o aumento da concentração de monômero (CL), o que também pode ser observado para a nova faixa de valores utilizada (experimentos em laboratório). Por outro lado, o IPD deve aumentar com o aumento da temperatura (T), pois quando a temperatura cresce, a distribuição de peso molecular tende a ficar mais larga, pois se torna mais difícil o controle da reação de polimerização, e mais reações de terminação e transferência de cadeia tendem a ocorrer. Na Figura VI.19, o efeito negativo exercido pela variável temperatura (T) isolada, é amenizado pelo efeito sinérgico e bastante significativo existente entre a concentração de monômero (CL) e a temperatura (T), resultando em um aumento do IPD com aumento desta variável.

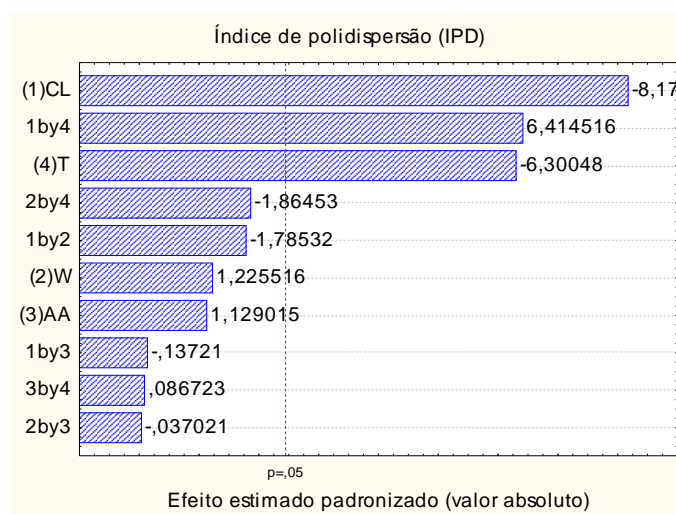


Figura VI.19 – Gráfico de Pareto para o índice de polidispersão.

O modelo encontrado para o índice de polidispersão está mostrado na Eq. VI.8.

$$IPD = -0,199232*CL - 0,153576*T + 0,156355*CL*T + 1,655568 \quad (VI.8)$$

Na Tabela VI.10 está mostrada a análise de variância e o  $R^2$  do modelo, e na Figura VI.20 está mostrado o gráfico de valores preditos (pelo modelo) *versus* valores observados. Através da ANOVA e da Figura VI.20, é possível observar que o modelo obtido para a distribuição de peso molecular é satisfatório.

Tabela VI.10 – ANOVA na forma para análise do modelo do índice de polidispersão (IPD)

	SS	Grau de liberdade	MS	F <sub>calc.</sub>	F <sub>tab.</sub>	F <sub>calc./F<sub>tab.</sub></sub>	R <sup>2</sup>
<b>Regressão</b>	0,373405	10	0,0373405	15,69	4,06	3,86	0,91
<b>Resíduo</b>	0,014260	6	2,38*10 <sup>-3</sup>				
<b>Total</b>	0,387665	16					

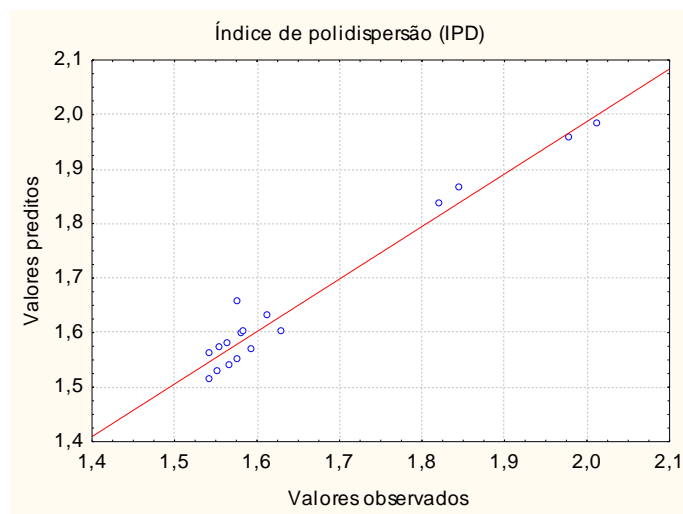


Figura VI.20 – Valores preditos x valores observados para o índice de polidispersão.

Na ANOVA, o  $F_{\text{calculado}}$  é cerca de quatro vezes maior que o  $F_{\text{tabelado}}$  e, na Figura VI.20, pode-se observar que os desvios entre os valores preditos e os valores observados

experimentalmente são pequenos, além disso, o  $R^2$  do modelo é 0,91. Pode-se concluir então que o modelo é significativo.

A superfície de resposta não foi construída para o índice de polidispersão, pois o efeito sinérgico exercido entre concentração de monômero (CL) e temperatura (T) fica mascarado na superfície.

Através dos resultados para as duas faixas de valores dos planejamentos fatoriais desenvolvidos, pode-se observar que, os modelos obtidos para a o planejamento que possui a maior faixa de valores para as concentrações dos reagentes são mais significativos que os modelos obtidos para o planejamento construído com a faixa de valores utilizada nos experimentos do laboratório (menor faixa de concentração dos reagentes). Além disso, a maior taxa de produção e melhores propriedades do polímero (maior peso molecular e distribuição de peso molecular mais estreita) são obtidas quando se utiliza maior concentração dos reagentes. A Tabela VI.11 mostra as correlações qualitativas existentes entre as características analisadas ( $G_{pi}$ ,  $M_w$ ,  $M_n$ , IPD) e as variáveis operacionais controladas.

Tabela VI.11 – Correlação qualitativa entre condições operacionais e características do polímero e da produção

	<b><math>G_{pi}</math></b>	<b><math>M_w</math></b>	<b><math>M_n</math></b>	<b>IPD</b>
<b>↑ CL</b>	Pequena influência, tendendo a aumentar	Aumenta	Aumenta	Diminui
<b>↑ W</b>	Aumenta	Diminui	Diminui	Diminui
<b>↑ AA</b>	Pequena influência, tendendo a diminuir	Diminui	Diminui	Aumenta
<b>↑ T</b>	Aumenta	Aumenta	Aumenta	Aumenta

Para facilitar a análise da influência da variação das condições operacionais na taxa de produção, no peso molecular e no índice de polidispersão, simulações foram feitas utilizando o software desenvolvido para o processo de polimerização em estudo, variando-se um fator de cada vez. Dessa forma, foram utilizados os valores das variáveis apresentados na Tabela VI.1. Na primeira simulação (Figura VI.21), apenas a concentração de monômero (CL) foi variada, e as outras variáveis foram mantidas constantes nos valores do ponto central. Os níveis inferior e superior de cada variável, quando controlada, também são os mostrados na Tabela VI.1.

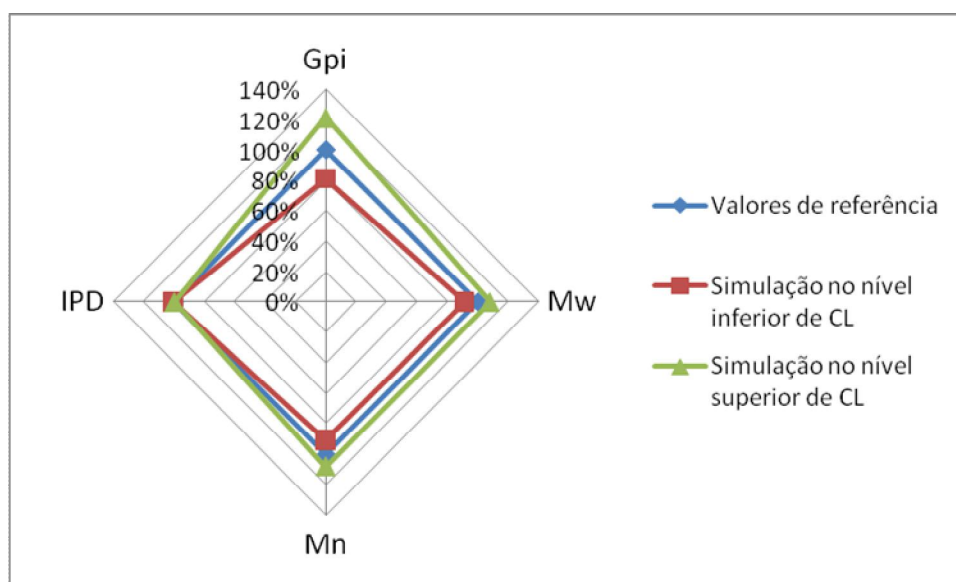


Figura VI.21 – Resultados da simulação 1.

A Tabela VI.12 fornece informações quantitativas da influência da variação isolada de CL nas características da produção e do polímero.

Tabela VI.12 – Valores quantitativos para a simulação 1.

Variável manipulada	Nível	Gpi	Mw	Mn	IPD
CL	-1	-18,76%	-8,67%	-8,84%	0,18%
	+1	21,75%	8,12%	8,27%	-0,14%



A Tabela VI.12 mostra que quando a concentração de monômero (CL) foi manipulada para o nível superior, o aumento da taxa de produção foi de 21,75%, e o Mw e Mn aumentaram de 8,12% e 8,27%, respectivamente, em relação aos valores de referência. O IPD apresentou um decréscimo de 0,14%.

Na segunda simulação, apenas a concentração de água (W) foi variada, e as outras variáveis foram mantidas constantes nos valores do ponto central. Os resultados desta simulação estão mostrados na Figura VI.22.

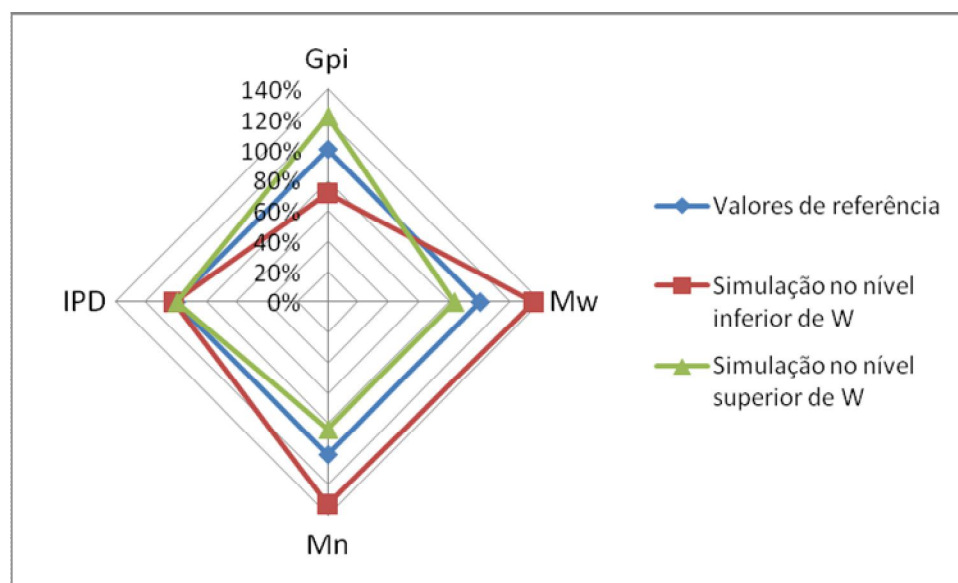


Figura VI.22 – Resultados da simulação 2.

A Tabela VI.13 fornece informações quantitativas da influência da variação isolada de W nas características da produção e do polímero.

Tabela VI.13 – Valores quantitativos para a simulação 2.

Variável manipulada	Nível	Gpi	Mw	Mn	IPD
W	-1	-28,36%	35,19%	33,30%	1,42%
	+1	22,28%	-16,98%	-16,38%	-0,72%

A Tabela VI.13 mostra que quando a concentração de água (W) foi manipulada para o nível superior, o aumento da taxa de produção foi de 22,28%, e o Mw e Mn apresentaram decréscimo de 16,98% e 16,38%, respectivamente, em relação aos valores de referência. O IPD apresentou um decréscimo de 0,72%.

Na terceira simulação, apenas a concentração do terminador de cadeia (AA) foi variada, e as outras variáveis foram mantidas constantes nos valores do ponto central. Os resultados desta simulação estão mostrados na Figura VI.23.

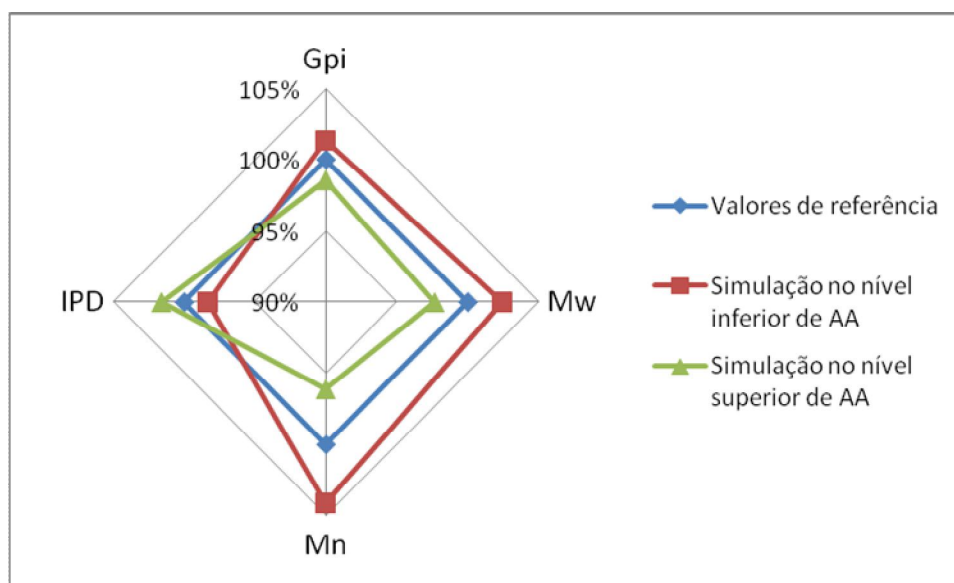


Figura VI.23 – Resultados da simulação 3.

A Tabela VI.14 fornece informações quantitativas da influência da variação isolada de AA nas características da produção e do polímero.

Tabela VI.14 – Valores quantitativos para a simulação 3.

Variável manipulada	Nível	Gpi	Mw	Mn	IPD
AA	-1	1,38%	2,41%	4,14%	-1,66%
	+1	-1,39%	-2,34%	-3,85%	1,57%

A Tabela VI.14 mostra que quando a concentração de ácido acético (AA) foi manipulada para o nível inferior, o aumento da taxa de produção foi de 1,38%, e o Mw e Mn apresentaram aumento de 2,41% e 4,14%, respectivamente, em relação aos valores de referência. O IPD apresentou um decréscimo de 1,66%.

Por fim, na quarta simulação, apenas a temperatura foi variada, e as outras variáveis foram mantidas constantes nos valores do ponto central. Os resultados desta simulação estão mostrados na Figura VI.24.

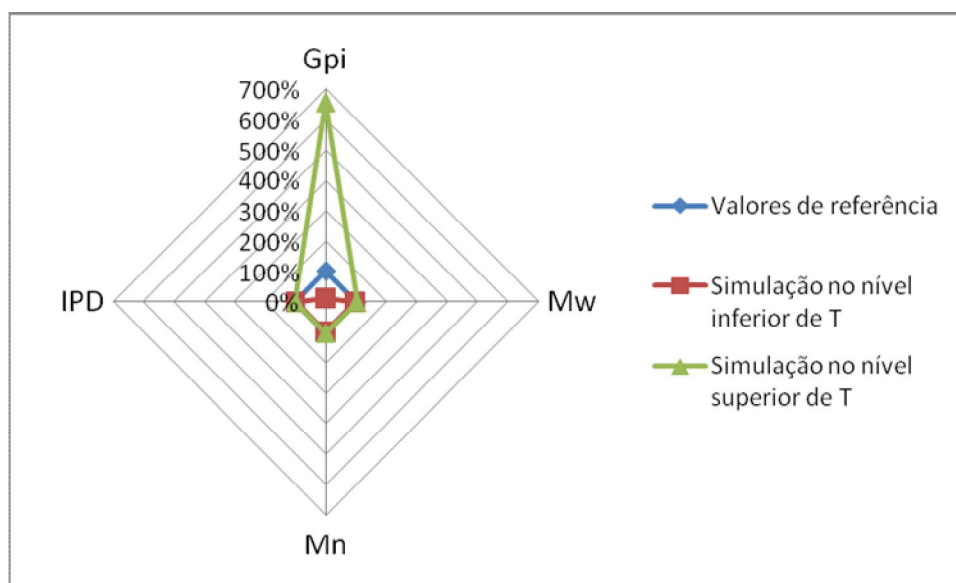


Figura VI.24 – Resultados da simulação 4.

Pode-se observar, através da Figura VI.24, que a temperatura exerce forte influência na taxa de produção do polímero, como foi visto nos gráficos de Pareto das Figuras VI.1 e VI.13. A Tabela VI.15 dá uma idéia quantitativa da influência da variação isolada da T nas características da produção e do polímero.

Tabela VI.15 – Valores quantitativos para a simulação 4.

Variável manipulada	Nível	Gpi	Mw	Mn	IPD
<b>T</b>	-1	-87,95%	-3,48%	-3,13%	-0,36%
	+1	557,77%	3,11%	2,75%	0,35%

### VI.3. Conclusões

Após desenvolvimento dos planejamentos fatoriais e simulação no software de modelagem do processo, conclusões interessantes foram obtidas com relação às correlações existentes entre condições operacionais e características do polímero e da produção.

O aumento da concentração de água acarreta diminuição do peso molecular do polímero, uma vez que, na reação de polimerização do Nylon-6, a água atua na abertura de anel do monômero e, quanto mais água for adicionada, mais cadeias menores serão formadas, o que também resulta em um menor índice de polidispersão. Já o aumento da concentração de ácido acético resulta na diminuição do peso molecular pois, o ácido acético atua na reação como terminador de cadeia e, quanto mais ácido acético for adicionado, maior o número de cadeias terminadas e menor o peso molecular do polímero. Porém, o índice de polidispersão aumenta com o aumento da concentração de AA, pois com um maior número de terminação de cadeias, menos cadeias de tamanho maior serão formadas, e ocorrerão terminações de cadeias de tamanhos variados. O aumento da temperatura determina o aumento do peso molecular do polímero, pois o aumento desta variável auxilia na retirada de água da reação, facilitando a ocorrência das reações de policondensação e a combinação de cadeias poliméricas. Por outro lado, há um aumento do IPD porque o controle da reação de polimerização torna-se mais difícil quando a temperatura aumenta. A taxa de produção aumenta com o aumento da concentração de água e com a temperatura, como esperado. O aumento da concentração de água aumenta a taxa de polimerização, pois a água atua como iniciador da reação.

## CAPÍTULO VII

### **CAPÍTULO VII. Influência dos Parâmetros Cinéticos nas Propriedades do Polímero**

#### **Objetivos do Capítulo**

O objetivo deste capítulo é mostrar a influência dos parâmetros cinéticos do modelo desenvolvido para o processo em batelada de polimerização hidrolítica do Nylon-6, nas características finais do polímero produzido. A ideia é que, a partir dessas análises e das correlações apresentadas no Capítulo VI, sejam obtidas informações que contribuam para a obtenção de polímeros com propriedades especificadas para aplicação no processo de RP.

#### **VII.1. Análise do Efeito dos Parâmetros Cinéticos nas Propriedades do Polímero**

Um estudo foi realizado para analisar a influência dos parâmetros cinéticos do modelo desenvolvido para o processo de polimerização hidrolítica do Nylon-6, na taxa de produção, peso molecular e índice de polidispersão do polímero. O software contendo o modelo matemático foi usado nas simulações do processo, sob diferentes condições operacionais.

De acordo com o esquema cinético mostrado no Capítulo II, têm-se as principais reações do processo de polimerização em estudo, mostradas na Tabela VII.1.

Tabela VII.1 – Principais reações do esquema cinético de polimerização hidrolítica do Nylon-6

<b>Abertura dos anéis do monômero</b>	$W + CL \xrightleftharpoons[k_1']{k_1} S_1$
<b>Reação de polimerização por policondensação</b>	$S_m + S_n \xrightleftharpoons[k_2']{k_2} S_{m+n} + W$
<b>Reação de polimerização por poliadição</b>	$CL + S_n \xrightleftharpoons[k_3']{k_3} S_{n+1}$
<b>Reação de abertura do anel do dímero cíclico</b>	$W + CD \xrightleftharpoons[k_4']{k_4} S_2$
<b>Reação de poliadição do dímero cíclico</b>	$CD + S_n \xrightleftharpoons[k_5']{k_5} S_{n+2}$

Inicialmente, avaliou-se a influência isolada de cada um dos parâmetros da reação direta, nas características estudadas. Para isso, cada parâmetro ( $k_1$ ,  $k_2$ ,  $k_3$ ,  $k_4$ ,  $k_5$ ) foi manipulado separadamente. O valor inicial dos parâmetros está mostrado na Tabela VII.2, e está baseado nos valores obtidos para cada um deles de acordo com cálculos realizados através dos dados da Tabela II.4.

Tabela VII.2 – Valor inicial de cada parâmetro da reação direta do modelo

<b>Parâmetro</b>	<b>Valor</b>	<b>Reação</b>
$k_1$	0,000207467	Abertura do anel do monômero
$k_2$	0,004571787	Polimerização por policondensação
$k_3$	0,012736827	Polimerização por poliadição
$k_4$	0,000609492	Abertura do anela do dímero cíclico
$k_5$	0,001604472	Poliadição do dímero cíclico

Na medida em que apenas um parâmetro foi variado de cada vez, visando avaliar o efeito dele nas características da produção e do produto, os outros parâmetros foram mantidos constantes de acordo com os valores da Tabela VII.2. Os valores inferiores e superiores de cada parâmetro, quando variados, estão mostrados na Tabela VII.3. Essa variação representa um decréscimo e um aumento de 50%, respectivamente, em relação aos valores iniciais dos  $k$ 's das reações diretas, mostrados na Tabela VII.2.

Tabela VII.3 – Valores superiores e inferiores de cada parâmetro

	<b>-1</b>	<b>0</b>	<b>+1</b>
$k_1$	0,000103733	0,000207467	0,0003112
$k_2$	0,002285893	0,004571787	0,00685768
$k_3$	0,006368413	0,012736827	0,01910524
$k_4$	0,000304746	0,000609492	0,000914237
$k_5$	0,000802236	0,001604472	0,002406708

Na análise dos efeitos dos parâmetros, os valores das variáveis operacionais (T, CL, W, AA) foram mantidos no ponto central do planejamento fatorial desenvolvido para realização dos experimentos em laboratório (Tabela IV.1). As Figuras VII.1 à VII.5 mostram os gráficos “radar” que ilustram o efeito da variação de cada parâmetro da cinética de reação, nas características da produção e do polímero.

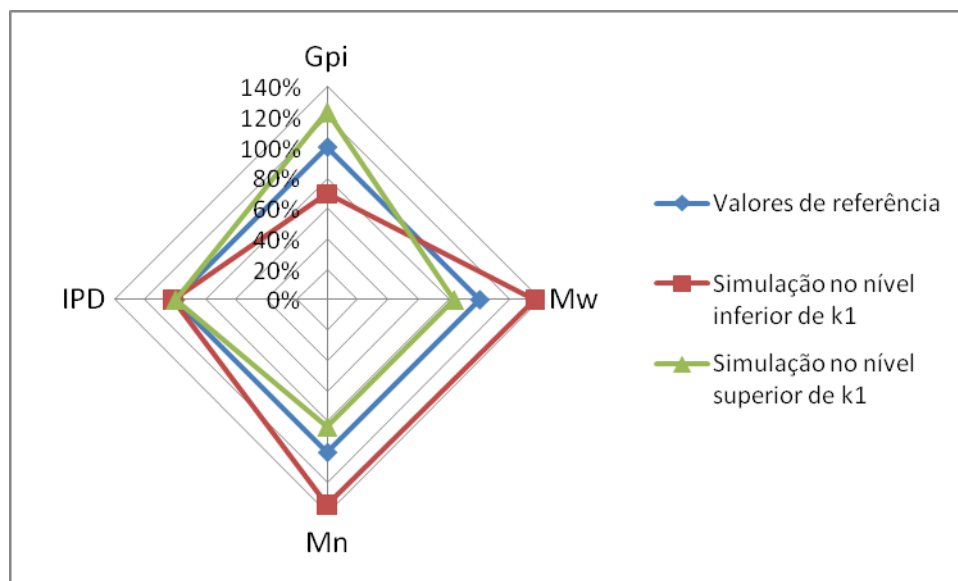
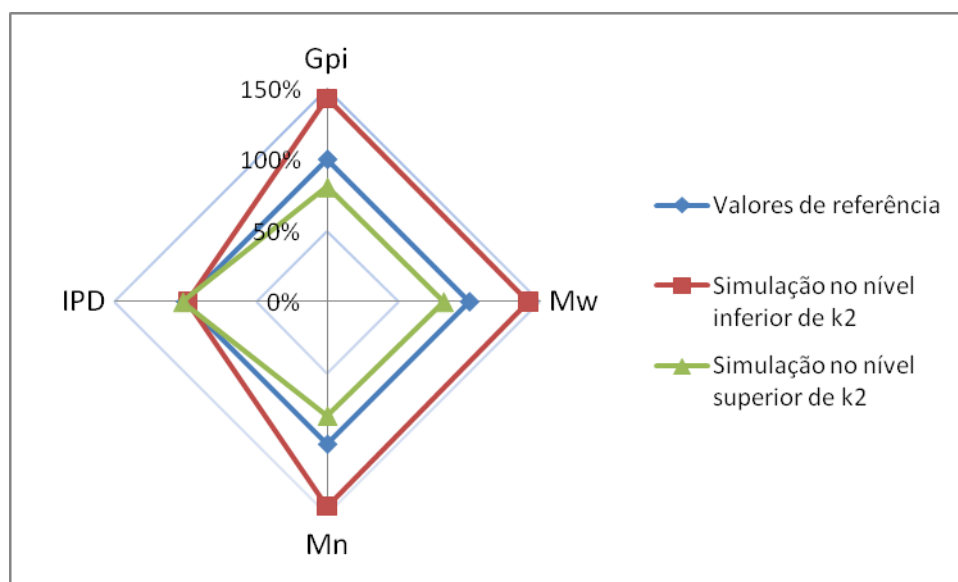


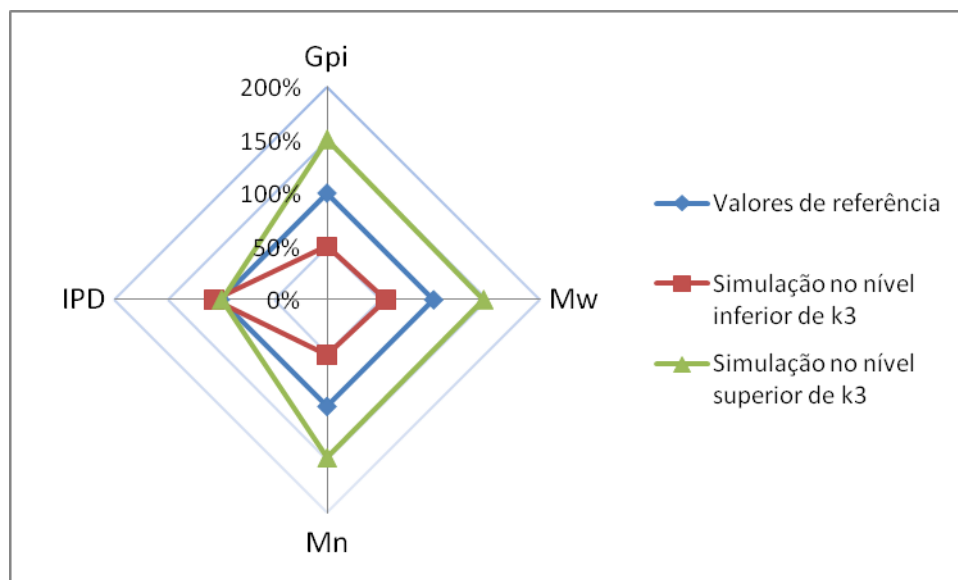
Figura VII.1 – Efeito da variação de  $k_1$ .

Através da Figura VII.1 pode-se observar que a variação de  $k_1$  para o nível inferior tende a aumentar o peso molecular do polímero e diminuir a taxa de produção. Isso é esperado já que  $k_1$  é o parâmetro que controla a reação de abertura do anel do monômero. Assim, quanto mais lenta essa etapa de reação, menor a taxa de produção. O peso molecular do polímero diminui quando  $k_1$  está no nível superior, pois se as reações de abertura do anel do monômero ocorrem muito rapidamente, um maior número de centros ativos será formado logo no início da reação, e menor o tamanho das cadeias poliméricas formadas. O IPD apresenta um aumento de cerca de 1,3%, no nível inferior de  $k_1$ , pois cadeias com maior peso molecular podem ser obtidas neste nível. A Figura VII.2 mostra o gráfico que ilustra o efeito da variação de  $k_2$ .

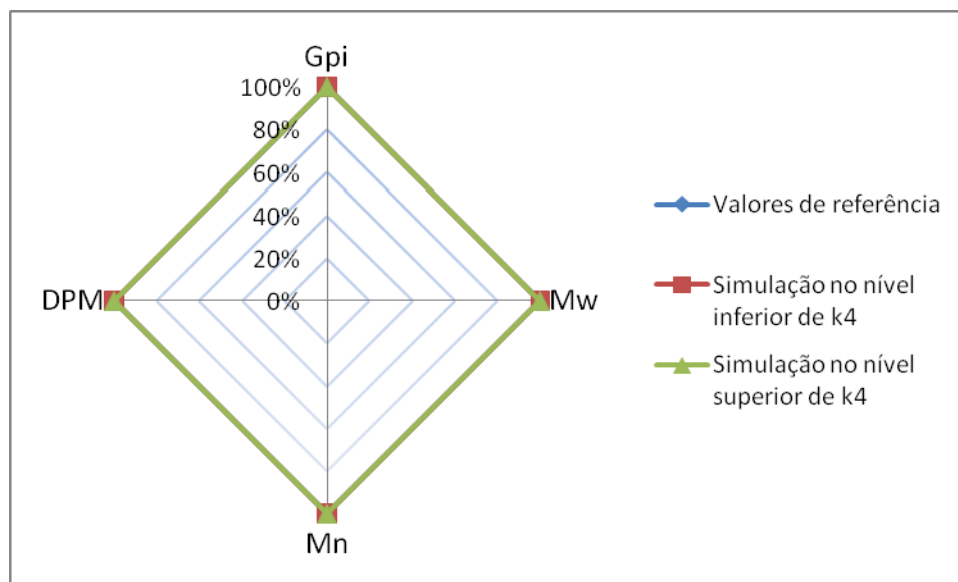
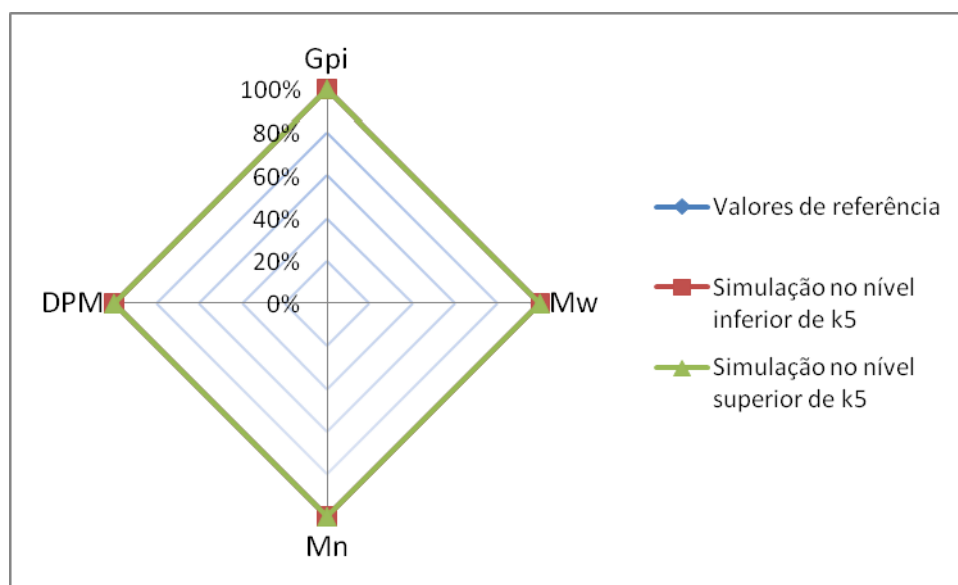


Figura VII.2 – Efeito da variação de  $k_2$ .

Através da Figura VII.2 pode-se observar que a variação de  $k_2$  para o nível inferior tende a aumentar a taxa de produção e o peso molecular do polímero. Isso é justificado devido à presença do reagente  $S_n$  tanto na reação de policondensação, como na reação de poliadição. Se moléculas  $S_n$  são consumidas lentamente na reação de policondensação, essas moléculas ficam disponibilizadas no meio reacional e são consumidas rapidamente pelo mecanismo de reação de poliadição, cujo parâmetro ( $k_3$ ) é cerca de três vezes maior que o parâmetro da reação de policondensação  $k_2$ . Dessa forma, o efeito de  $k_3$  se sobrepõe ao efeito de  $k_2$ , e o peso molecular do polímero aumenta. É importante, portanto, notar a influência da grandeza dos outros parâmetros (mantidos no valor central) sobre a taxa de produção e as características do polímero. Por exemplo,  $k_3$  apresenta um valor relativamente alto em relação aos outros parâmetros (Tabela VII.2) e, este parâmetro, referente à etapa de poliadição, tende a aumentar a taxa de produção e o peso molecular do polímero. O IPD apresenta uma diminuição de aproximadamente 2%, no nível inferior de  $k_2$ . A Figura VII.3 mostra o gráfico que ilustra o efeito da variação de  $k_3$ .

Figura VII.3 – Efeito da variação de  $k_3$ .

Através da Figura VII.3 pode-se observar que a variação de  $k_3$  para o nível inferior tende a diminuir a taxa de produção e o peso molecular do polímero. Isso é justificado pelo fato de que a etapa de poliadição é caracterizada pela união de monômeros à cadeia polimérica em formação e, quanto mais lenta essa etapa da reação, menos monômeros são adicionados aos centros ativos. Por outro lado, quando a simulação é realizada no nível superior de  $k_3$ , o peso molecular e a taxa de produção aumentam consideravelmente. O IPD apresenta um aumento de aproximadamente 6%, no nível inferior de  $k_3$ . As Figuras VII.4 e VII.5 mostram os gráficos que ilustram os efeitos da variação de  $k_4$  e  $k_5$ .

Figura VII.4 – Efeito da variação de  $k_4$ .Figura VII.5 – Efeito da variação de  $k_5$ .

Através das Figuras VII.4 e VII.5 pode-se observar que as características analisadas não variam com a mudança nos valores de  $k_4$  e  $k_5$  na faixa utilizada, ou seja, esses parâmetros não exercem influência considerável nas propriedades estudadas. Isso era esperado, uma vez que esses parâmetros são correspondentes às etapas de abertura do anel do dímero e poliadição do dímero, respectivamente, resultando em uma influência desprezível no processo global quando pequenas concentrações de reagentes são utilizadas.

Após essa análise, decidiu-se realizar um planejamento fatorial  $2^3$  completo, com um ponto central, envolvendo os parâmetros de reação direta  $k_1$ ,  $k_2$  e  $k_3$  como variáveis manipuladas, e as características  $G_{pi}$ ,  $M_w$ ,  $M_n$  e  $IPD$ , como variáveis dependentes. A partir deste planejamento, é possível avaliar o efeito conjunto da variação dos parâmetros cinéticos nas características da produção e do polímero. Os valores referentes aos níveis inferiores, superiores e ponto central utilizados no planejamento para cada parâmetro, são os mostrados na Tabela VII.3. O planejamento fatorial desenvolvido está mostrado na Tabela VII.4.

Tabela VII.4 – Planejamento experimental  $2^3$  com ponto central

Ensaio	$k_1$	$k_2$	$k_3$
1	-1	-1	1
2	1	-1	-1
3	-1	-1	-1
4	1	-1	1
5	1	1	-1
6	0	0	0
7	-1	1	-1
8	-1	1	1
9	1	1	1

A seguir, serão apresentados os modelos encontrados para cada uma das características analisadas (taxa de produção, peso molecular mássico, peso molecular numérico e índice de polidispersão), em função dos parâmetros cinéticos do processo ( $k_1$ ,  $k_2$  e  $k_3$ ), que exerceram efeito significativo nas características de produção e do polímero. Para cada um dos modelos, serão mostrados: o gráfico de Pareto para avaliação dos efeitos das variáveis controladas (independentes) sobre as variáveis dependentes, a tabela da análise de variância (ANOVA), e o gráfico mostrando os desvios entre os valores observados e os valores preditos (calculados pelos modelos obtidos utilizando o programa

Statística). As superfícies de resposta das variáveis dependentes em função dos parâmetros cinéticos com efeito significativo estão mostradas no **APÊNDICE II**.

### VII.1.1. Taxa de Produção ( $G_{pi}$ )

Através da Figura VII.6 pode-se observar que os três parâmetros cinéticos exercem efeitos significativos na taxa de produção, sendo que essa variável aumenta quando  $k_1$  e  $k_3$  aumentam e diminui quando  $k_2$  aumenta. O parâmetro cinético que exerce maior influência na taxa de produção é o parâmetro correspondente à reação de poliadição ( $k_3$ ).

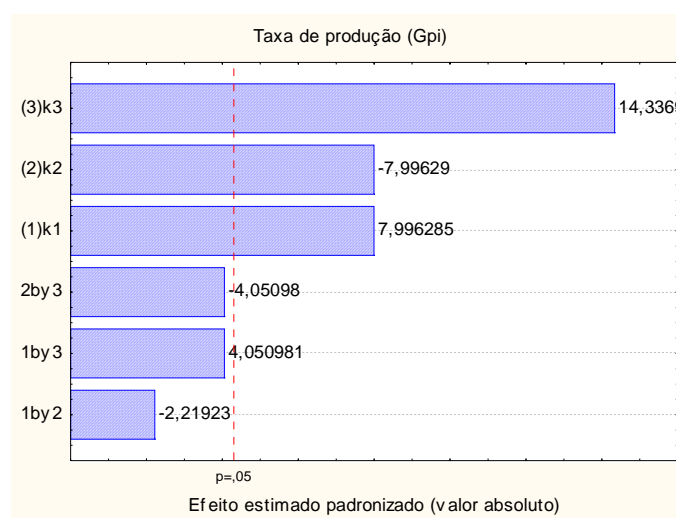


Figura VII.6 – Gráfico de Pareto para a taxa de produção.

O modelo encontrado para a taxa de produção, em função dos parâmetros cinéticos do processo de polimerização, está mostrado na Eq. VII.1.

$$G_{pi} = 0,000567*k_1 - 0,000568*k_2 + 0,001018*k_3 + 0,001006 \quad (\text{VII.1})$$

Pode-se observar que  $k_2$  exerce um efeito negativo, contrariando o esperado. Como dito anteriormente, isso pode ser justificado pela faixa de valores utilizada no planejamento e pela grandeza dos outros parâmetros (mantidos no valor central) sobre a taxa de produção e as características do polímero. Por exemplo,  $k_3$  apresenta um valor relativamente alto em relação aos outros parâmetros (Tabela VII.2) e, este parâmetro, referente à etapa de poliadição, tende a aumentar a taxa de produção e o peso molecular do polímero. Além

disso, a presença do reagente  $S_n$  tanto na reação de policondensação, como na reação de poliadição também pode interferir neste resultado. Se moléculas  $S_n$  são consumidas lentamente na reação de policondensação, essas moléculas ficam disponibilizadas no meio reacional e são consumidas rapidamente pelo mecanismo de reação de poliadição, cujo parâmetro ( $k_3$ ) é cerca de três vezes maior que o parâmetro da reação de policondensação  $k_2$ . Dessa forma, o efeito de  $k_3$  se sobrepõe ao efeito de  $k_2$ . Na Tabela VII.5 está mostrada a análise de variância e o  $R^2$  do modelo, e na Figura VII.7 está mostrado o gráfico de valores preditos (pelo modelo) *versus* valores observados. Através da ANOVA e da Figura VII.7, é possível observar que o modelo obtido para a taxa de produção é satisfatório.

Tabela VII.5 – ANOVA na forma para análise do modelo da taxa de produção (Gpi)

	SS	Grau de liberdade	MS	F <sub>calc.</sub>	F <sub>tab.</sub>	F <sub>calc./F<sub>tab.</sub></sub>	R <sup>2</sup>
<b>Regressão</b>	$4 \cdot 10^{-6}$	6	$6,67 \cdot 10^{-7}$	133400	19,33	6901,2	0,99
<b>Resíduo</b>	0,00000000001	2	$5 \cdot 10^{-12}$				
<b>Total</b>	0,000004	8					

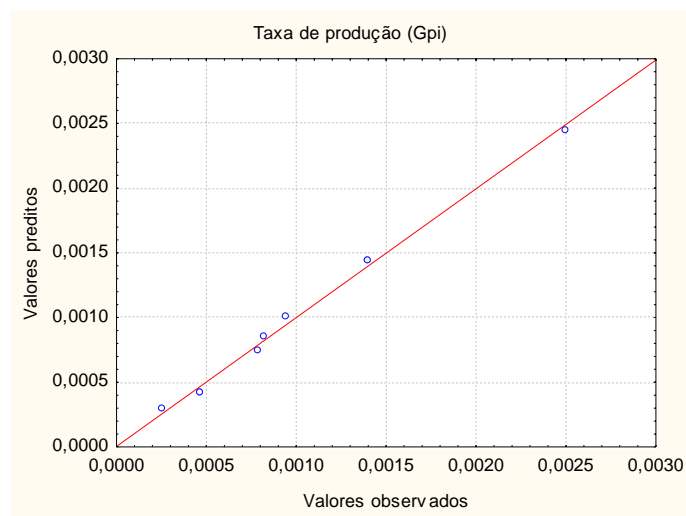


Figura VII.7 – Valores preditos x valores observados para a taxa de produção.

Na ANOVA, o  $F_{\text{calculado}}$  é consideravelmente maior que o  $F_{\text{tabelado}}$  e, na Figura VII.7 pode-se observar que os desvios entre os valores preditos e os valores observados experimentalmente são desprezíveis. Além disso, o  $R^2$  do modelo é altamente significativo.

### VII.1.2. Peso Molecular Mássico ( $M_w$ )

Através da Figura VII.8 pode-se observar que os três parâmetros cinéticos exercem efeitos significativos no peso molecular mássico, sendo que essa variável aumenta quando  $k_3$  aumenta e diminui quando  $k_1$  e  $k_2$  aumentam. Novamente, o parâmetro cinético que exerce maior influência no peso molecular do polímero é o parâmetro correspondente à reação de poliadição ( $k_3$ ).

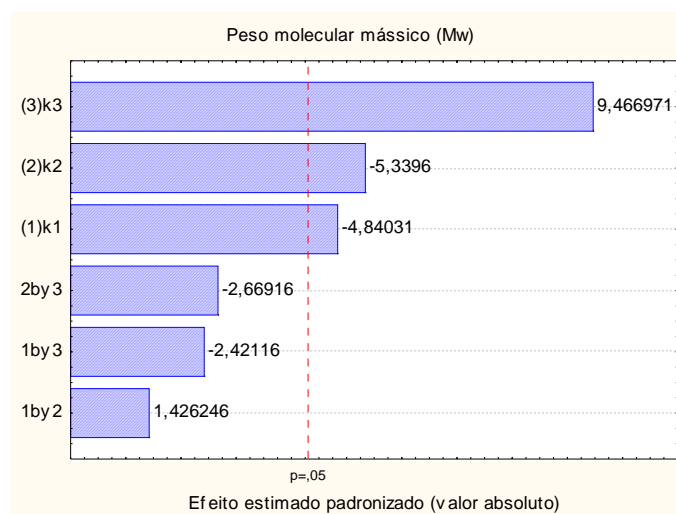


Figura VII.8 – Gráfico de Pareto para o peso molecular mássico.

O modelo encontrado para o peso molecular mássico está mostrado na Eq. VII.2.

$$M_w = -13174,5*k_1 - 14533,5*k_2 + 25767,5*k_3 + 25432,4 \quad (\text{VII.2})$$

O peso molecular do polímero apresenta correlação negativa com  $k_1$ , pois se as reações de abertura do anel do monômero ocorrem lentamente (menor  $k_1$ ), um maior número de centros ativos será formado logo no início da reação, e menor o tamanho das cadeias poliméricas formadas. O parâmetro  $k_2$  também apresenta correlação negativa com

Mw, em função da presença das moléculas  $S_n$  tanto nas reações de poliadicação como nas reações de policondensação, como explicado anteriormente. O parâmetro  $k_3$  é maior em relação aos outros parâmetros, e apresenta correlação positiva com Mw. Na Tabela VII.6 está mostrada a análise de variância e o  $R^2$  do modelo, e na Figura VII.9 está mostrado o gráfico de valores preditos (pelo modelo) *versus* valores observados. Através da ANOVA e da Figura VII.9, é possível observar que o modelo obtido para o peso molecular mássico é satisfatório.

Tabela VII.6 – ANOVA na forma para análise do modelo do peso molecular mássico (Mw)

	SS	Grau de liberdade	MS	F <sub>calc.</sub>	F <sub>tab.</sub>	F <sub>calc./F<sub>tab.</sub></sub>	R <sup>2</sup>
<b>Regressão</b>	2320064540	6	386677423,3	26,10	19,33	1,35	0,99
<b>Resíduo</b>	2,963346*10 <sup>7</sup>	2	14816730				
<b>Total</b>	2,349698*10 <sup>9</sup>	8					

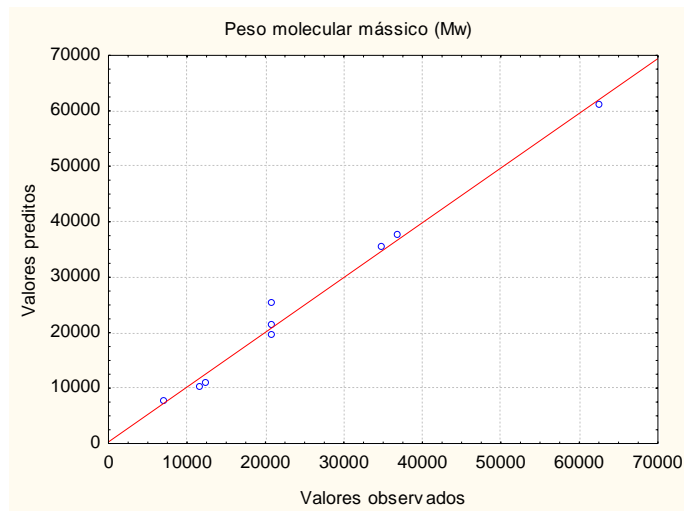


Figura VII.9 – Valores preditos x valores observados para o peso molecular mássico.

Na ANOVA, o  $F_{\text{calculado}}$  não é consideravelmente maior que o  $F_{\text{tabelado}}$ , porém, através da Figura VII.9, pode-se observar que os desvios entre os valores preditos e os valores observados experimentalmente são muito pequenos. Além disso, o  $R^2$  do modelo é



0,99. A pequena diferença entre os valores de  $F_{\text{calculado}}$  e  $F_{\text{tabelado}}$  ocorre em função da grandeza dessa variável de resposta. Pode-se concluir então que o modelo é significativo.

### VII.1.3. Peso Molecular Numérico ( $M_n$ )

Através da Figura VII.10 pode-se observar que os três parâmetros cinéticos exercem efeitos significativos no peso molecular numérico, atuando da mesma forma que atuam no peso molecular mássico, como esperado. O  $M_n$  aumenta quando  $k_3$  aumenta e diminui quando  $k_1$  e  $k_2$  aumentam. Este comportamento é semelhante ao obtido para o peso molecular mássico, e pode ser explicado da mesma forma.

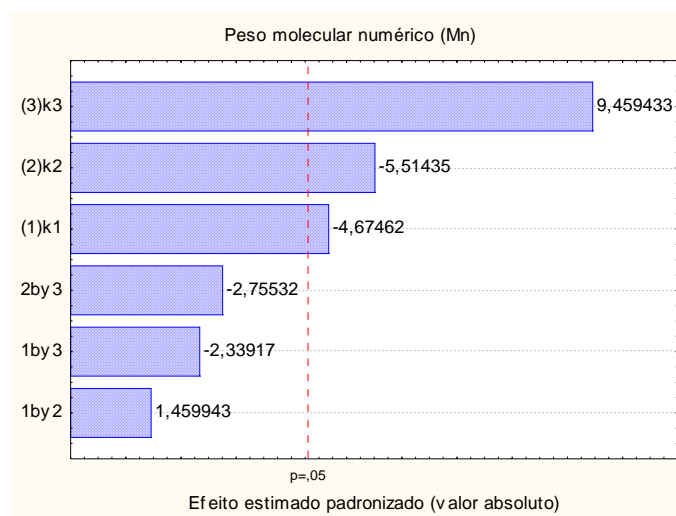


Figura VII.10 – Gráfico de Pareto para o peso molecular numérico.

O modelo encontrado para o peso molecular numérico está mostrado na Eq. VII.3.

$$M_n = -8166,5*k_1 - 9633,5*k_2 + 16525,5*k_3 + 16386$$

Eq. VII.3

Na Tabela VII.7 está mostrada a análise de variância e o  $R^2$  do modelo, e na Figura VII.11 está mostrado o gráfico de valores preditos (pelo modelo) *versus* valores observados.

Tabela VII.7 – ANOVA na forma para análise do modelo do peso molecular numérico  
(Mn)

	SS	Grau de liberdade	MS	F <sub>calc.</sub>	F <sub>tab.</sub>	F <sub>calc./F<sub>tab.</sub></sub>	R <sup>2</sup>
<b>Regressão</b>	957925019	6	159654169,8	26,16	19,33	1,35	0,99
<b>Resíduo</b>	12207845	2	6103922,5				
<b>Total</b>	970132864	8					

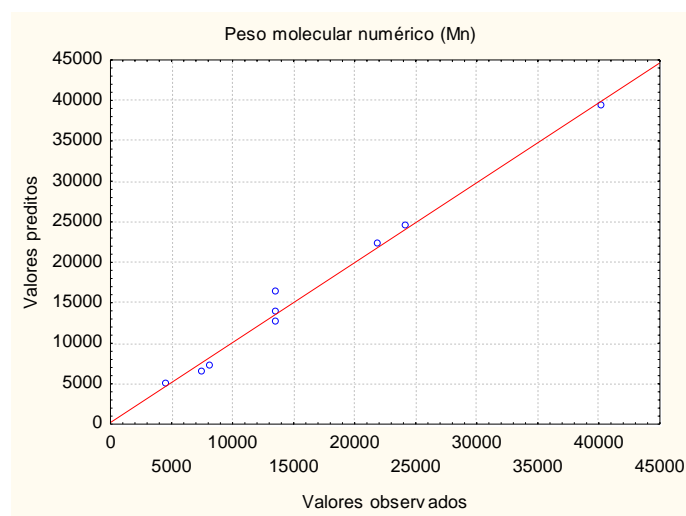


Figura VII.11 – Valores preditos x valores observados para o peso molecular numérico.

Pode-se concluir então que o modelo obtido para o peso molecular numérico é significativo, assim como para o peso molecular mássico.

#### VII.1.4. Índice de Polidispersão (IPD)

Através da Figura VII.12 pode-se observar que os três parâmetros cinéticos exercem efeitos significativos no índice de polidispersão, sendo que essa variável aumenta quando  $k_2$  e  $k_3$  aumentam, e diminui quando  $k_1$  aumenta. De acordo com o planejamento fatorial,  $k_3$  exerce um efeito positivo no IPD, diferentemente do que ocorreu quando apenas esse parâmetro foi variado, mantendo-se constantes  $k_1$  e  $k_2$ . Isto mostra que, no caso da variação simultânea dos parâmetros, na faixa de valores utilizada, o IPD aumenta, pois, quando ambas as constantes  $k_2$  e  $k_3$  são aumentadas, o efeito líquido é tal que a distribuição de peso

molecular aumenta devido ao efeito conjunto destes parâmetros, como mostrado pela equação Eq. VII.4.

Além disso, existe um efeito antagônico entre  $k_1$  e  $k_2$ . O parâmetro cinético que exerce maior influência no índice de polidispersão do polímero é o parâmetro correspondente à reação de abertura do anel da caprolactama ( $k_1$ ). Quanto maior a quantidade de centros ativos na reação (maior  $k_1$ ), menor o IPD.

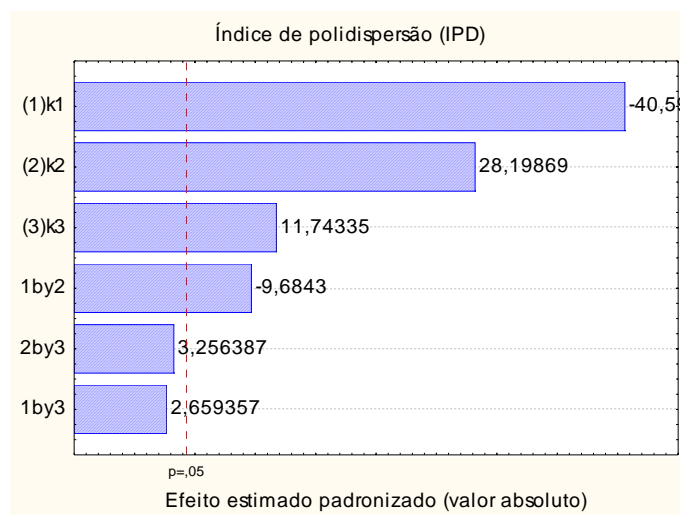


Figura VII.12 – Gráfico de Pareto para o índice de polidispersão.

O modelo encontrado para o índice de polidispersão está mostrado na Eq. VII.4.

$$IPD = -0,035119*k_1 + 0,024397*k_2 + 0,010160*k_3 - 0,008379*k_1*k_2 + 1,549665 \quad (\text{VII.4})$$

Na Tabela VII.8 está mostrada a análise de variância e o  $R^2$  do modelo, e na Figura VII.13 está mostrado o gráfico de valores preditos (pelo modelo) *versus* valores observados.

Tabela VII.8 – ANOVA na forma para análise do modelo do índice de polidispersão (IPD)

	SS	Grau de liberdade	MS	F <sub>calc.</sub>	F <sub>tab.</sub>	F <sub>calc./F<sub>tab.</sub></sub>	R <sup>2</sup>
<b>Regressão</b>	4,03*10 <sup>-6</sup>	6	6,72*10 <sup>-4</sup>	448	19,33	23,18	0,99
<b>Resíduo</b>	0,000003	2	1,5*10 <sup>-6</sup>				
<b>Total</b>	0,004033	8					

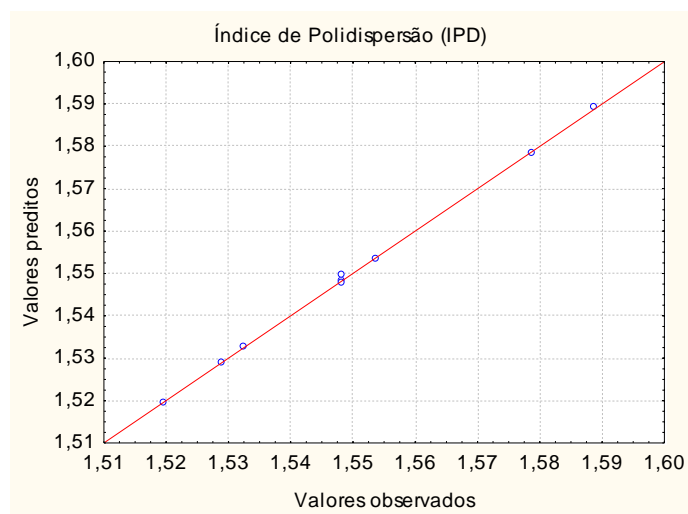


Figura VII.13 – Valores preditos x valores observados para o índice de polidispersão.

Na ANOVA, o  $F_{\text{calculado}}$  é cerca de vinte e quatro vezes maior que o  $F_{\text{tabelado}}$  e, na Figura VII.13, pode-se observar que os desvios entre os valores preditos e os valores observados experimentalmente são pequenos, além disso, o  $R^2$  do modelo é 0,91. Pode-se concluir então que o modelo é significativo.

A Tabela VII.9 mostra as correlações qualitativas existentes entre parâmetros cinéticos do modelo matemático desenvolvido para o processo e características do polímero e da produção.

Tabela VII.9 – Correlação qualitativa entre parâmetros cinéticos e características do polímero e da produção

<b>Propriedades</b>	$\uparrow k_1$	$\uparrow k_2$	$\uparrow k_3$
<b>G<sub>pi</sub></b>	Aumenta	Diminui	Aumenta
<b>M<sub>w</sub></b>	Diminui	Diminui	Aumenta
<b>M<sub>n</sub></b>	Diminui	Diminui	Aumenta
<b>IPD</b>	Diminui	Aumenta	Diminui*

\*Quando ambas as constantes  $k_2$  e  $k_3$  são aumentadas, o efeito líquido é tal que o IPD aumenta devido ao efeito sinérgico mostrado pela Eq. VII.4.

O estudo da influência dos parâmetros cinéticos nas propriedades do polímero é de grande importância pois, em alguns casos, o ajuste dos parâmetros pode ser necessário para que os desvios obtidos entre os valores das variáveis resposta preditos através das simulações e os valores observados experimentalmente sejam desprezíveis. No entanto, neste trabalho, os valores experimentais obtidos para o peso molecular numérico das amostras produzidas em laboratório (Ensaio 9, 13 e 17 da Tabela IV.2), são muito próximos dos valores obtidos nas simulações realizadas através do software, para os mesmos ensaios do planejamento fatorial construído (Tabela IV.2). Estes resultados estão mostrados na Tabela VII.10.

Tabela VII.10 – Comparação entre valores experimentais e valores simulados para Mn.

<b>Amostra</b>	<b>Mn Experimental</b>	<b>Mn Simulado</b>
<i>Ensaio 9</i>	10020	10314
<i>Ensaio 13</i>	9723	9773
<i>Ensaio 17</i>	9555	9974

A Tabela VII.10 mostra que os desvios encontrados entre os valores experimentais e os valores obtidos através das simulações são muito próximos e, para o caso em estudo, não há necessidade de ajuste dos parâmetros cinéticos, pois o modelo determinístico desenvolvido para o processo de polimerização está validado, uma vez que os valores

experimentais para o peso molecular numérico experimental são muito próximos dos valores simulados para esta propriedade.

## VII.2. Conclusões

As análises realizadas neste capítulo possibilitaram a avaliação da influência dos parâmetros cinéticos do processo de polimerização em estudo, na taxa de produção e em algumas características do polímero. Pôde-se observar ainda que as características analisadas não variaram com a mudança de valores de  $k_4$  e  $k_5$  na faixa utilizada, ou seja, esses parâmetros não exerceram influência considerável nas propriedades estudadas. Isso era esperado, uma vez que esses parâmetros são correspondentes às etapas de abertura do anel do dímero e poliadição do dímero, respectivamente, resultando em uma influência desprezível no processo global quando pequenas concentrações de reagentes são utilizadas. O parâmetro cinético que exerce maior influência na taxa de produção e no peso molecular do polímero é o parâmetro correspondente à reação de poliadição ( $k_3$ ). Já o índice de polidispersão é mais afetada por  $k_1$ , uma vez que as reações de abertura do anel do monômero irão definir o número de centros ativos na reação, resultando em um menor IPD quando essa etapa é mais rápida. Estes conhecimentos são importantes para a definição das condições operacionais no processo de prototipagem rápida, uma vez que neste processo é possível ter-se um controle muito bom da quantidade de calor irradiada por laser que, em última instância, afeta a temperatura do polímero e, portanto, as taxas de reação de cura/sinterização. No próximo capítulo são apresentados os conceitos do processo de prototipagem rápida e como a irradiação do laser pode ser controlada.

## CAPÍTULO VIII

### CAPÍTULO VIII. Conclusões e Sugestões para Trabalhos Futuros

#### Objetivos do Capítulo

Neste capítulo, são apresentadas as conclusões e as sugestões para trabalhos futuros.

#### VIII.1. Conclusões

Após uma extensa revisão da literatura, foi possível obter conhecimentos mais aprofundados acerca das diferentes rotas existentes para produção de Nylon, o que viabilizou a definição dos equipamentos e de possíveis condições operacionais adequadas para a unidade experimental de polimerização. Além disso, foram realizados estudos sobre as características, propriedades e aplicações do Nylon e dos plásticos de engenharia em geral, em especial, na prototipagem rápida. Uma pesquisa de prospecção no Centro de Tecnologia da Informação ajudou na obtenção de informações necessárias para o desenvolvimento de novas resinas de Nylon-6, com propriedades adequadas para aplicação na técnica de RP.

Com base nos conhecimentos obtidos através dos estudos realizados, a unidade experimental de polimerização foi montada e um modelo matemático determinístico foi desenvolvido para descrever o processo de polimerização em batelada para produção de Nylon-6. Através do modelo foi possível uma análise da influência de algumas variáveis controladas na taxa de polimerização, no peso molecular dos polímeros e, conseqüentemente, na temperatura de fusão dos mesmos. Alguns “grades” de polímero obtidos em laboratório apresentaram propriedades muito próximas dos valores obtidos para as propriedades das amostras industriais, porém com propriedades mais adequadas para aplicação na prototipagem rápida. Através da manipulação/controle das variáveis operacionais, pode-se obter “grades” de Nylon-6 com propriedades especificadas para aplicação nesta técnica. Por fim, foi realizado também um estudo da influência dos

parâmetros cinéticos do modelo, que descreve o processo de polimerização hidrolítica do Nylon-6, nas propriedades do polímero. Após esse estudo, foi possível concluir que, caso seja necessário, esses parâmetros também podem ser ajustados com o objetivo de se obter “grades” de polímero com propriedades requeridas para aplicação no processo de RP. O modelo matemático determinístico desenvolvido para o processo de polimerização hidrolítica do Nylon-6 foi validado com dados experimentais de peso molecular numérico médio, medidos através da técnica de Osmometria de Pressão de Vapor.

## VIII.2. Sugestões para Trabalhos Futuros

Com a finalização da montagem da Unidade Experimental de polimerização, dos ensaios de pré-operação, da realização dos experimentos preliminares de polimerização, da prospecção e estudos feitos para conhecimento das propriedades requeridas para que o polímero seja aplicado na técnica de prototipagem rápida, dos ensaios experimentais do Planejamento Experimental realizados na Unidade, do desenvolvimento do software para simulação do processo e, finalmente, da caracterização das propriedades dos diferentes “grades” de Nylon-6 obtidos, as propostas para trabalhos futuros inclui as seguintes atividades:

- 1) Utilizar o reator projetado e implementado para produção de outros tipos de Poliamida, inclusive Poliamida-6.6.
- 2) Inclusão de novas variáveis operacionais e de resposta, inclusive com realização de novos experimentos.
- 2) Proposição e implementação de estratégias de otimização visando altas conversões e tomando como restrições as propriedades desejadas do polímero.
- 3) Caracterização dos polímeros obtidos, com relação a outras propriedades importantes para aplicação dos mesmos na prototipagem rápida: condutividade térmica, coeficiente de compressibilidade, resistência à degradação térmica (deve ser alta), memória elástica, alongação na ruptura, módulo de elasticidade (E), temperatura de distorção térmica (HDT) (deve ser elevada), “creep” (deve ser baixo).
- 4) Usar Modelagem Molecular para entender a influência de propriedades morfológicas e moleculares do polímero, nas propriedades de uso final do produto.



5) Avaliar o potencial do Nylon-6 obtido, submetendo as amostras na máquina piloto de Prototipagem Rápida do LOPCA, através de testes experimentais com a aplicação do laser de CO<sub>2</sub> no material para obtenção de protótipos e peças tridimensionais. Estes resultados trarão contribuição no conhecimento do comportamento de diferentes “grades” do Nylon-6 para uso em prototipagem rápida, tais como aplicação de laser de CO<sub>2</sub>, desenvolvimento e síntese de novos materiais, e no planejamento experimental para caracterização e desenvolvimento de produtos com alto valor tecnológico. Investigar o efeito das diferentes formas de obtenção do Nylon (com e sem aditivos na etapa de polimerização) e os efeitos das propriedades dos polímeros quando usados em Sinterização Seletiva a Laser de CO<sub>2</sub>.

6) Verificar as possibilidades da retirada do polímero em pasta, ainda na etapa de policondensação da polimerização, para que a polimerização seja completada com o uso da técnica de prototipagem rápida, sendo que, para este caso, não será mais utilizada a Sinterização Seletiva a Laser, e sim uma outra técnica de RP. Este procedimento acarreta economia de tempo, e elimina algumas etapas do projeto (obtenção do polímero em pó) antes da produção final da peça.

7) Desenvolvimento do processo de prototipagem rápida para o Nylon-6, conforme descrito no **APÊNDICE III**.

**Referências Bibliográficas**

1. AGRAWAL, A. K., DEVIKA, K., MANABE, T. Simulation of hydrolytic polymerization of nylon-6 in industrial reactors: Part I. Mono-acid-stabilized systems in VK tube reactors. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 40, n. 12, p. 2563-2572, 2001.
2. AMON, M., DENSON, C. D. Simplified analysis of the performance of wiped-film polycondensation reactors. *Industrial and Engineering Fundamentals*, v. 19, n. 4, p. 415-420, 1980.
3. ANTUNES, A. J. B., PEREIRA, J. A. F. R., FILETI, A. M. F. Fuzzy control of a PMMA batch reactor: development and experimental testing. *Computers & Chemical Engineering*, v. 30, n. 2, p. 268-276, 2005.
4. ARAI, Y., TAI, K., TERANISHI, H., TAGAWA, T. Kinetics of hydrolytic polymerization of  $\epsilon$ -caprolactam: 3. Formation of cyclic dimer. *Polymer*, v. 22, n. 2, p. 273-277, 1981.
5. BELFORTE, D. A. Rapid prototyping speeds product development. *Laser Focus Word*, p. 126, June 1993.
6. BOKIS, C. P., ORBEY, H., CHEN, C. C. Properly model polymer processes. *Chemical Engineering Progress*, v. 95, n. 4, p. 39-52, 1999.
7. BOURELL, D. L., MARCUS, H. L., BARLOW, J. W., BEAMAN, J. J. Selective laser sintering of metal and ceramics. *International Journal of Powder Metallurgy*, v. 28, n.4, p. 369, 1992.
8. CHYLLA, R. W., HAASE, D. R. Temperature control of semibatch polymerization reactors. *Computers & Chemical Engineering*, v. 17, n. 3, p. 257-264, 1993.
9. CLARKE-PRINGLE, T., MACGREGOR, J. F. Nonlinear adaptive temperature control of multi-product, semi-batch polymerization reactors. *Computers & Chemical Engineering*, v. 21, n. 12, p. 1395-1409, 1997.
10. COSTA, MARIA CAROLINA BURGOS. *Modelagem e simulação para correlação entre as características do Polietileno (PE) com as propriedades finais dos artefatos*

*produzidos na indústria*. Campinas: Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas - Unicamp, 2007. 214 p. Dissertação (Mestrado).

11. DAVÉ, R. S., KRUSE, R. L., UDIPI, K., WILLIAMS, D. E. Polyamides from lactams via anionic ring-opening polymerization: 3. Rheology. *Polymer*, v. 38, n. 4, p. 949-954, 1997.
12. DAVENPORT, R. E., RIEPL, J., SASANO, T. *Nylon resins, chemical economics handbook*. SRI International, Menlo Park, CA, 2001.
13. EMBIRUÇU, M., LIMA, E. L., PINTO, J. C. A survey of advanced control of polymerization reactors. *Polymer Engineering and Science*, v. 36, n. 4, p. 433-447, 1996.
14. FILIPPINI, R. F. *Polyamide 6: basic chemistry of caprolactam polymerization*. Published by NOY ENGINEERING, 1990.
15. FISCHER, P., BLATTER, A., ROMANO, V., WEBER, H. P. Selective laser sintering of amorphous metal powder. *Applied Physics: A Materials Science & Processing*, v. 80, p. 489-492, 2005.
16. FRIEDERICH, M., PERNE, R. Design and control of batch reactors – an industrial viewpoint, *Computers Chem. Eng.*, v. 19, p. S357-S368, 1995.
17. GIBSON, I., SHI, D. Material properties and fabrication parameters in selective laser sintering process. *Rapid Prototyping Journal*, v. 3, n. 4, p. 129-136, 1997.
18. GIORI, C., HAYES, B. T. Nylon-6 polymerization in the solid state. *Journal of Applied Polymer Science: Part A-1*, v. 8, p. 335-349, 1970.
19. GIUDICI, R., NASCIMENTO, C. A. O., TRESMONDI, A., PELLICCIOTTA, R., DOMINGUES, A. Mathematical modeling of an industrial process of Nylon-6,6 polymerization in a two phase-flow tubular reactor. *Chemical Engineering Science*, v. 54, n. 16, p. 3243-3249, 1999.
20. GUPTA, S. K., KUMAR, A., TANDON, P.; NAIK, C. D. Molecular weight distributions for reversible nylon-6 polymerizations in batch reactors. *Polymer*, v. 22, n. 4, p. 481-487, 1981.

21. GUPTA, S. K., KUNZRU, D., KUMAR, A., AGARWAL, A. K. Simulation of nylon 6 polymerization in tubular reactors with recycle. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 28, n. 5, p. 1625-1640, 1983.
22. GUPTA, S. K., KUMAR, A. *Reaction engineering of step-growth polymerization*, Plenum Press, New York, 1987.
23. GUPTA, A., GUPTA, S. K., GANDHI, K. S., MEHTA, M. H., PADH, M. R., SONI, A. V., ANKLESWARIA, B. V. Modeling of hydrolytic polymerization in a semibatch nylon 6 Reactor. *Chem Eng. Comun.*, v. 113, p. 63-89, 1992.
24. HADJUK, E. F. *Nylon fibers, chemical economics handbook*. SRI International, Menlo Park, CA, 2002.
25. JACOBS, P.F. *Stereolithography and other RP&M technologies: from rapid prototyping to rapid tooling*, SME, 1996.
26. JARDINI, ANDRÉ LUIZ. *Desenvolvimento de sistema de termolitografia para construção de protótipos tridimensionais com laser de CO2*. Campinas: Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas - Unicamp, 2001. Tese (Doutorado).
27. JARDINI A. L., MACIEL FILHO, R., SCARPARO, M. A. F., ANDRADE, S. R., MOURA, L. F. M. Improvement of the spatial resolution of prototypes using infrared laser stereolithography on thermosensitive resins. *Journal of Materials Processing Technology*, v. 172, p. 104, 2006.
28. KARODE, S. K., KULKARNI, S. S., SURESH, A. K.; MASHELKAR, R. A. Molecular weight distribution in interfacial polymerization – model development and verification. *Chemical Engineering Science*, v. 52, n. 19, p. 3243-3255, 1997.
29. KAPLAN, H. Stereolithography: a marriage of technologies. *Photonics Spectra*, p. 74-76, 1990.
30. KOZUB, D. J., MACGREGOR, J. F. Feedback control of polymer quality in semi-batch copolymerization reactors. *Chemical Engineering Science*, v. 47, n. 4, p. 929-942, 1992.

31. OKADA, O., KESKKULA, H., PAUL, D. R. Nylon 6 as a modifier for maleated ethylene-propylene elastomers. *Polymer*, v. 40, n. 10, p. 2699-2709, 1999.
32. PIMENTEL, R. O., GIUDICI, R. Simulation model of Polyamide-6,6 polymerization in a continuous two-phase flow coiled tubular reactor. *Industrial & engineering Chemistry Research*, v. 45, n. 13, p. 4558-4566, 2006.
33. PRAUSNITZ, J. M., LICHTENTHALER, R. N., AZEVEDO, E. G. *Molecular thermodynamics of fluid-phase equilibrium*. Prentice Hall, New Jersey, 3<sup>rd</sup> ed., 1999.
34. PUIGJANER, L., OLLERO, P., DE PRADA, C., JIMÉNEZ, L. *Estrategias de modelado, simulación y optimización de procesos químicos*, Editorial Síntesis, S.A., 384p, 2006.
35. RAMOS, A. C. S., MOURA, L. G. M. Obtenção da massa molar de asfaltenos através de osmometria de pressão de vapor. *Polímeros*, v. 19, n. 3, p. 231-240, 2009.
36. RAMESH, G. M., GUPTA, S. K. Modelling of an industrial autothermal nylon-6 flow reactor. *Polymer*, v. 34, n. 8, p. 1716-1728, 1993.
37. RICCO, L., RUSSO, S., MONTICELLI, O., BORDO, A., BELLUCCI, F.  $\epsilon$ -caprolactam polymerization in presence of polyhedral oligomeric silsesquioxanes (POSS). *Polymer*, v. 46, n. 18, p. 6810-6819, 2005.
38. ROSEN, S. L. *Fundamental Principles of Polymeric Materials*, Second Edition, Wiley – Inter Science Publication, 420 p., 1993.
39. RUSSELL, S. A., ROBERTSON, D. G., LEE, J. H., OGUNNAIKE, B. A. Control of product quality for batch nylon 6,6 autoclaves. *Chemical Engineering Science*, v. 53, n. 21, p. 3685-3702, 1998.
40. SALMORIA, G. V., LEITE, J. L., AHRENS, C. H., LAGO, A., PIRES, A. T. N. Rapid manufacturing of PA/HDPE blend specimens by selective laser sintering: micro structural characterization. *Polymer Testing*, v. 26, p. 361-368, 2007.
41. SEAVEY, K. C., NEERAJ, P. K., LIU, Y. A. A new phase-equilibrium model for simulating industrial nylon-6 production trains. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 42, p. 3900-3913, 2003.

42. TONTOWI, A. E., CHILDS, T. H. C. Density prediction of crystalline polymer sintered parts at various powder bed temperatures. *Rapid Prototyping Journal*, v. 7, n. 3, p. 180-184, 2001.
43. UDIPI, K., DAVÉ, R. S., KRUSE, R. L., STEBBINS L. R. Polyamides from lactams via anionic ring-opening polymerization: 1. Chemistry and some recent findings. *Polymer*, v. 38, n. 4, p. 927-938, 1997.
44. WAJGE, R. M., RAO, S. S., GUPTA, S. K. Simulation of an industrial semibatch nylon 6 reactor: optimal parameter estimation. *Polymer*, v. 35, n. 17, p.3722-3734, 1994.
45. WAKABAYASHI, C. *Análise e controle fuzzy de processos: estudo de caso em um reator de polimerização*. Salvador: Escola Politécnica da Universidade Federal da Bahia, 2007. Tese (Mestrado).
46. WIEBECK, H., HARADA, J. *Plásticos de Engenharia – Tecnologia e Aplicações*. Artliber Editora, São Paulo, 2005.
47. WOHLERS, T. Wholers Report, 2001.
48. YADROITSEV, I., BERTRAND, Ph., SMUROV, I. Parametric analysis of the selective laser melting process. *Applied Surface Science*, v. 253, p. 8064-8069, 2007.

## APÊNDICE I

Algumas informações consideradas necessárias na montagem da Unidade Experimental:

a) O reator vai trabalhar na polimerização de Nylon numa faixa de pressão de -400mmHg até 8 kgf/cm<sup>2</sup>, e de temperatura de 30 a 300 °C. Entretanto, por questão de flexibilidade, foi especificado um reator para trabalhar de -760mmHg até 30 a 40 kgf/cm<sup>2</sup>. A válvula de alívio pode ser ajustada para 10 kgf/cm<sup>2</sup>;

b) O processo a ser utilizado é em batelada;

c) A alimentação das matérias-primas (caprolactma + água + aditivos) deve ser feita, após operações sucessivas de purga com N<sub>2</sub>, da seguinte forma:

- No estado líquido (fundido), a 90°C, sendo necessário o aquecimento da mistura em etapa anterior até completa fusão, uma vez que a caprolactama é fornecida em sacos de 20 kg em escamas. Esta operação é em batelada, sendo desnecessária a definição de uma vazão. O ideal é que a interligação do vaso de alimentação-reator seja de um material plástico transparente (resistente a temperaturas em torno de 100 °C), com uma válvula de bloqueio, para minimizar a entrada de ar durante a alimentação. Um vaso de capacidade de 5L (cinco litros) para o reator é considerado adequado. É necessária uma tomada na parte superior que possibilite a sua pressurização com N<sub>2</sub>, quando requerida. Outra possibilidade mais simples seria a utilização de um funil (metálico ou plástico) para a alimentação, uma vez que durante o processo de polimerização o vaso de alimentação não precisa estar conectado nem operando. O importante é que a conexão de entrada do reator esteja efetivamente fechada (selada) durante o processo. Os tanques de reposição também devem ter o volume de 5 litros cada um.

d) É exigido que, ao reator, seja garantida uma agitação eficiente e que não haja pontos de acúmulo de massa sem homogeneização, o que resultaria na solidificação da massa reacional no fundo do reator e, conseqüentemente, na obstrução da saída. Uma forma de evitar isso é utilizar uma válvula de fundo do tipo cogumelo (que se abre para dentro do reator e cujas juntas resistam a temperaturas elevadas de até 300°C). A opção de fornecimento de fluido térmico é interessante. Entretanto, o mais comum é utilizar um sistema de aquecimento com resistência. A viscosidade final do produto é bastante elevada.

Um motor de 1 HP para o sistema de agitação atende prontamente. A rotação deve ser controlada de modo a permitir a utilização numa faixa de 20-150 rpm, com inversor de frequência e, quando necessário, a sua modificação durante o processo. Para o acompanhamento da reação, é necessária uma válvula para retirada do material para análise durante o processo de reação.

e) A bacia de resfriamento deve possuir rolos para que o macarrão de polímero formado (4-5 mm de diâmetro) seja resfriado em contracorrente e deve ficar localizada imediatamente abaixo do reator, há cerca de 10-15 cm da saída do conjunto válvula de fundo-matriz do polímero. As dimensões dependem do porte do granulador. Geralmente o fornecedor do granulador também fornece a bacia de resfriamento.

O reator experimental de polimerização só poderá entrar em operação se todas as condições abaixo estiverem satisfeitas:

- a) Bomba de vácuo operando;
- b) Alimentação de Nitrogênio disponível;
- c) Resistência de aquecimento operando;
- d) Todos os instrumentos em perfeito funcionamento;
- e) Motor do agitador operando.

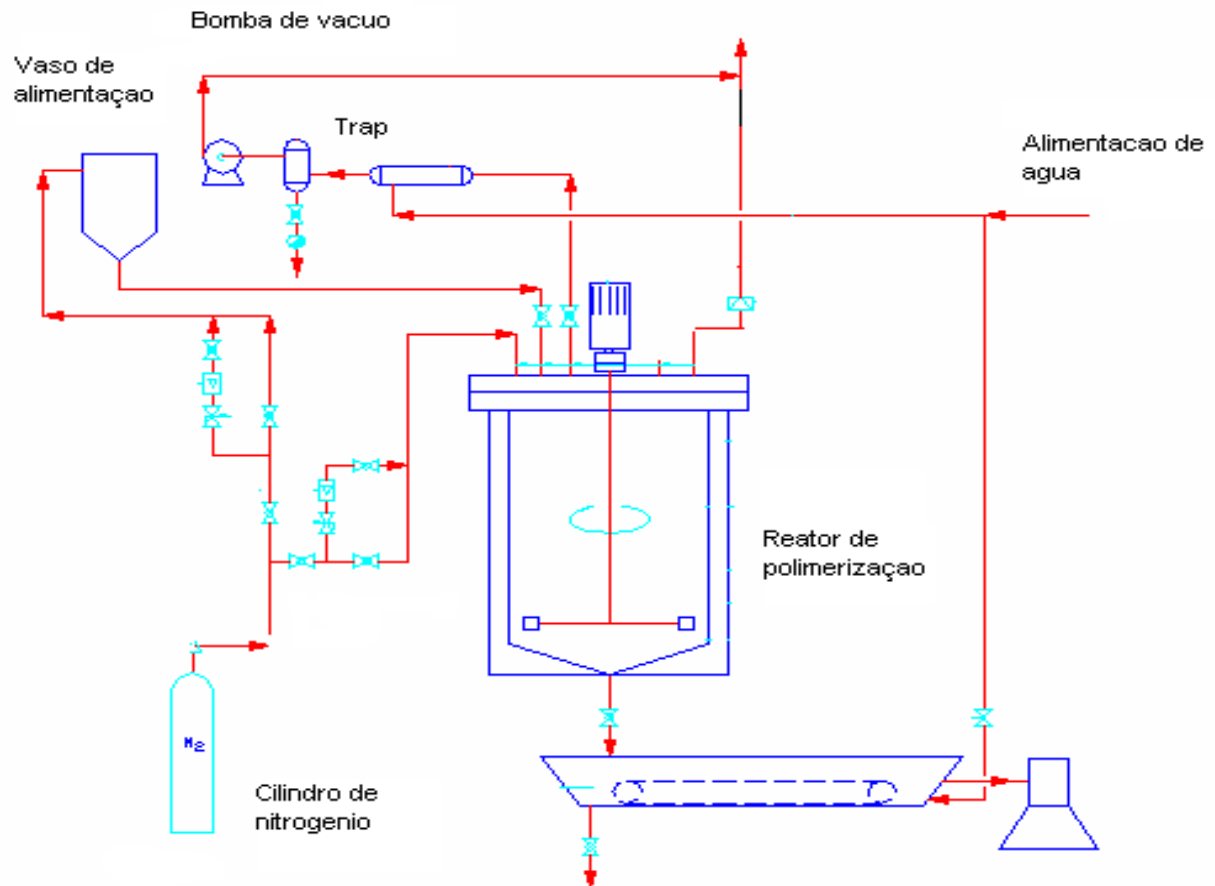
Com relação à tubulação, temos as seguintes considerações:

- a) O projeto prevê todas as instalações de tubulação de processo e utilidades. Na fase seguinte, durante o detalhamento, deverá ser contemplada ainda o sistema de drenagem de água de refrigeração;
- b) Atenção especial deve ser dada às tubulações de alimentação, despressurização e alívio do reator, uma vez que o produto não deve solidificar nas linhas. Nestes trechos de linha serão instaladas fitas térmicas para aquecimento;
- c) Está previsto, também, o projeto das linhas de água (alimentação e retorno) que serão usadas para resfriamento dos vapores de retorno para a bomba de vácuo e resfriamento dos macarrões de polímero que saem do reator.



## Fluxograma

Fluxograma simplificado da unidade experimental



**Bases de Projeto**

## Fator Operacional da Unidade

Capacidade da Planta:	~2kg/batelada
Volume do reator	5 litros

## Características das Matérias-Primas

Pureza da Caprolactama usada	<b>99%</b>	Ref.: Especificação CPL
------------------------------	------------	-------------------------

## Conversões e Rendimentos dos Produtos

Conversão da Caprolactama, na Polimerização	90%	
---	-----	--

Sumariamente, a Unidade Experimental apresenta as seguintes características:

1) *Escopo*: 01 planta piloto para processar reações em fase líquida. A planta é composta de vaso de alimentação (V01), reator (R01), condensador com coletor (E01), separador (V02) e forno elétrico bipartido para aquecimento do reator. Os equipamentos são interligados com tubulações, conexões e válvulas em aço inoxidável 316;

a) R01: Reator de polimerização, volume 5 l, vaso cilíndrico de fundo torisférico e tampo plano. Altura 230mm, diâmetro 170mm, material aço inoxidável 316, e acabamento interno polido. Aquecimento através de resistência elétrica com potência de 5 kW. Pressão de projeto 10 bar e temperatura de 300°C. Agitador tipo âncora com motor de 0,5 CV e rotação variável através de inversor de frequência. Válvula de fundo tipo cogumelo. O reator é dotado de mano-vacuômetro, termopar tipo J com indicador de temperatura, válvula de alívio e controlador tipo PID com relê auxiliar. Quadro de comando em plástico ABS para acomodar os componentes de indicação e controle de temperatura, controle da rotação, proteção do motor elétrico e lâmpadas de sinalização. Teste hidrostático de 15 bar;

b) E01: Sistema para remoção de vapor e gases, constituído de condensador tipo casco, e tubo e coletor de condensado construídos em aço inoxidável 316;

c) V02 : Vaso separador do tipo Kitassato com volume aproximado de 2 L;

- d) Linhas de interligação em aço inoxidável 316: R01 para atmosfera: ½” com válvula; R01 para E01: 3/8” com válvula; V01 para R01: ½” com válvula; R01 válvula de alívio para atmosfera: 3/8” ; R01: válvula solenóide para atmosfera: 3/8”;
- e) Linhas de água em aço inoxidável 316: ½” para E01 e BL01;
- f) Linhas de Nitrogênio em aço inoxidável 316: Para V01: ¼” com válvulas de esfera (2), agulha (2) e rotâmetro (1): para R01: ¼” com válvulas de esfera (2), agulha (2) e rotâmetro (1);
- g) Estrutura de sustentação com rodízios, construída em cantoneiras de aço carbono com dimensões aproximadas de 1.500mm (H) x 600mm (L) x 1.000mm (C).

## APÊNDICE II

### A.II.1. Superfícies de Resposta para as Características do Polímero em Função das Variáveis Operacionais

As Figuras A.II.1 à A.II.5 mostram as superfícies de resposta para o peso molecular mássico ( $M_w$ ), considerando todas as variáveis controladas, que exercem efeitos significativos sobre essa propriedade.

A Figura A.II.1 mostra o peso molecular mássico em função da concentração de água e temperatura.

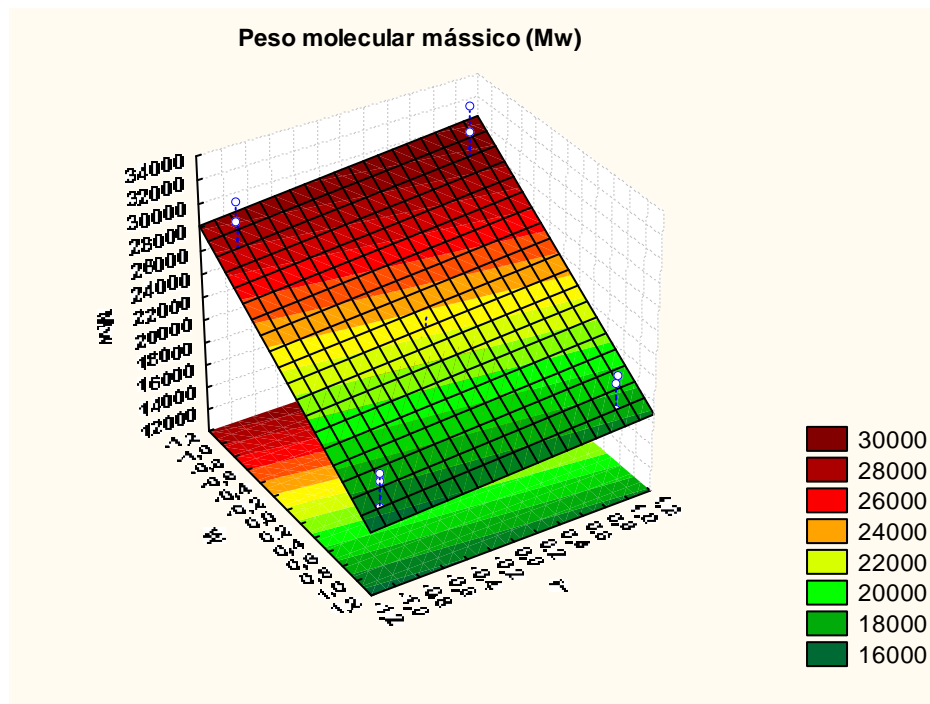


Figura A.II.1 – Superfície de resposta para o peso molecular mássico, em função de T e W.

A Figura A.II.1 mostra que o peso molecular aumenta quando a concentração de água diminui e a temperatura aumenta. Entretanto, na faixa de valores utilizada no planejamento experimental, o peso molecular permaneceu alto para baixas concentrações

de água. A Figura A.II.2 mostra o peso molecular mássico em função da concentração de água e de ácido acético.

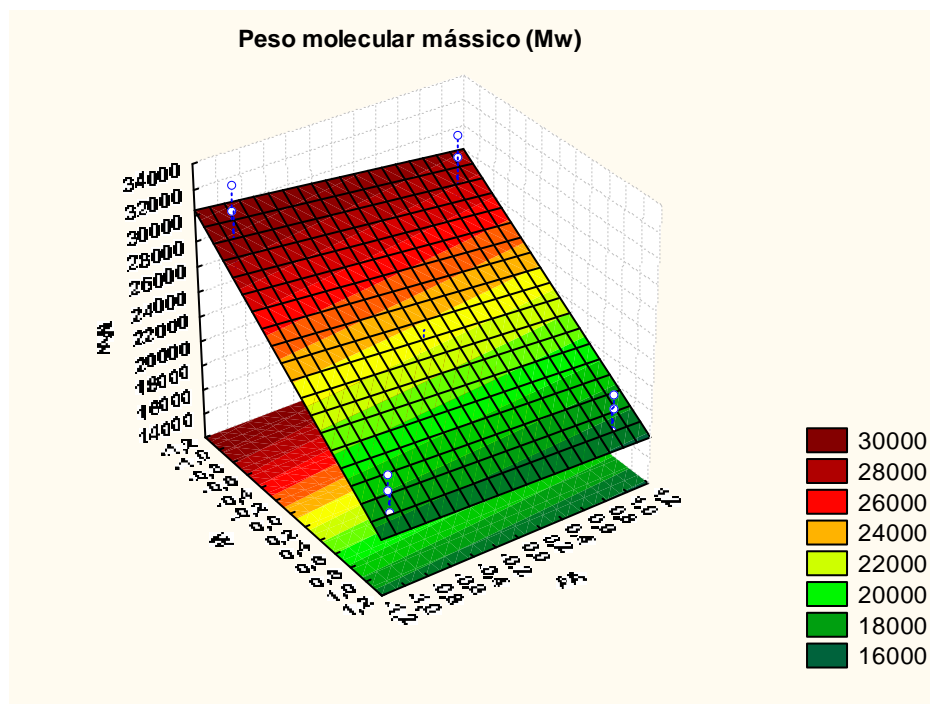


Figura A.II.2 – Superfície de resposta para o peso molecular mássico, em função de AA e W.

Através da Figura A.II.2 pode-se perceber que o peso molecular aumenta com a diminuição das concentrações de água e ácido acético. O número de reações de terminação de cadeia diminui quando a concentração de ácido acético diminui, aumentando assim o peso molecular do produto formado. De acordo com a superfície de resposta mostrada nesta figura, a faixa de maior peso molecular ocorre para valores de concentração de ácido acético no nível inferior. A Figura A.II.3 mostra o peso molecular mássico em função das concentrações de monômero e de ácido acético.

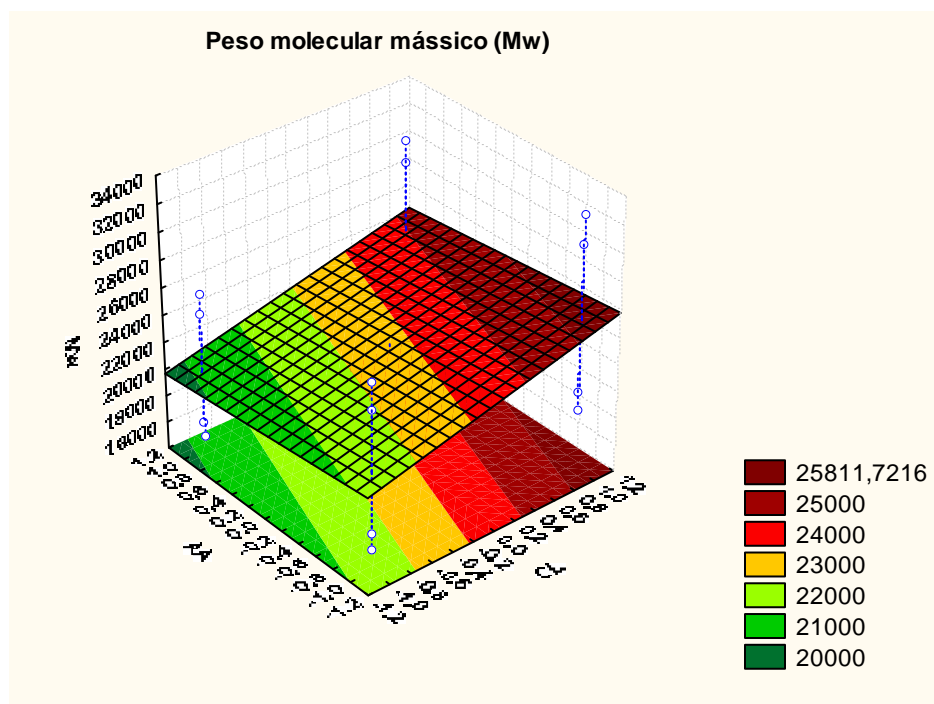


Figura A.II.3 – Superfície de resposta para o peso molecular mássico, em função de CL e AA.

De acordo com a Figura A.II.3, a faixa de maior peso molecular ocorre quando a concentração de monômero encontra-se nos valores superiores do planejamento experimental, e a concentração de ácido acético encontra-se nos valores inferiores da faixa utilizada neste estudo. A Figura A.II.4 mostra o peso molecular mássico em função da temperatura e concentração de ácido acético.

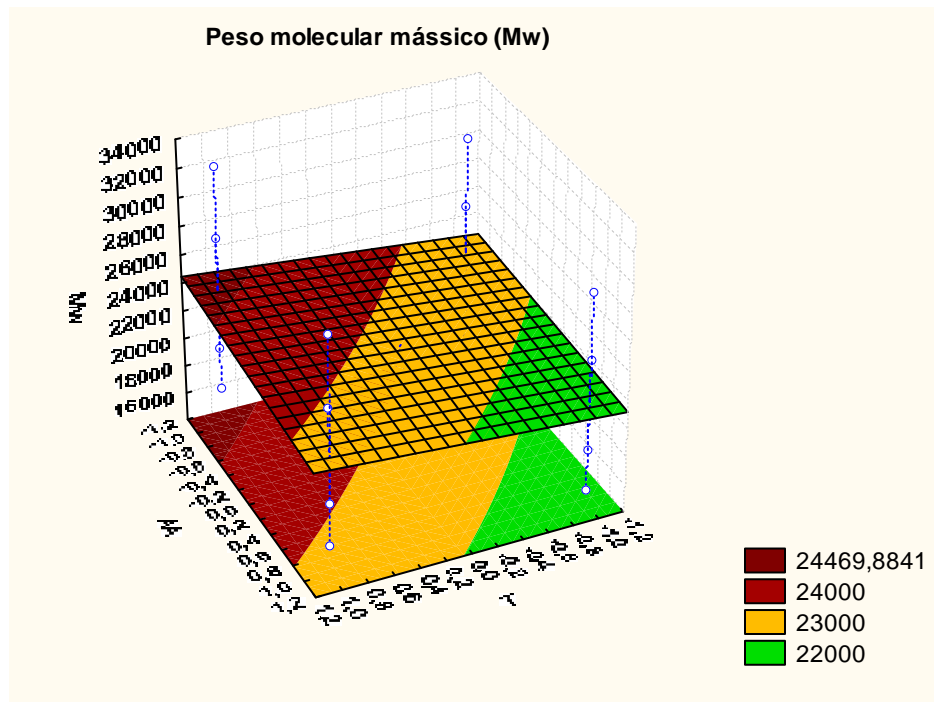


Figura A.II.4 – Superfície de resposta para o peso molecular mássico, em função de T e AA.

A Figura A.II.4 mostra que a maior faixa de peso molecular ocorre quando a temperatura aumenta e a concentração de ácido acético diminui, como já discutido anteriormente. A Figura A.II.5 mostra o peso molecular mássico em função da temperatura e concentração de monômero.

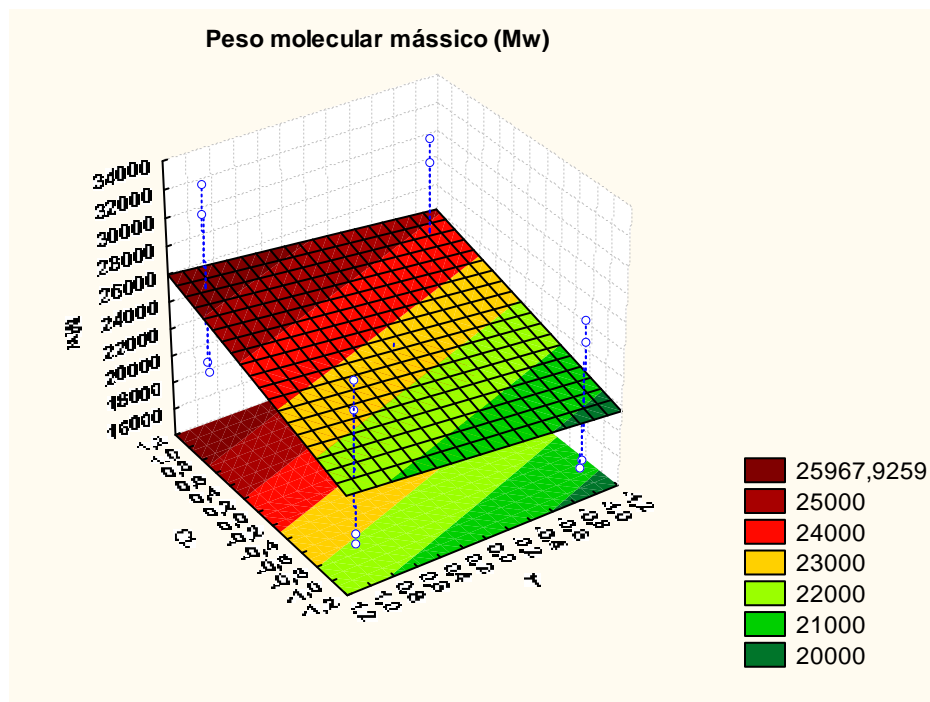


Figura A.II.5 – Superfície de resposta para o peso molecular mássico, em função de CL e T.

De acordo com a Figura A.II.5, a maior faixa de peso molecular ocorre na faixa superior de valores para concentração de monômero e temperatura.

As superfícies de resposta não foram reportadas para o peso molecular numérico médio ( $M_n$ ), uma vez que esta propriedade apresenta comportamento similar ao comportamento do peso molecular mássico ( $M_w$ ) com relação à variação nas condições operacionais do processo.

As superfícies de resposta não foram reportadas para a distribuição de peso molecular, pois os efeitos, antagônico e sinérgico, entre as variáveis operacionais manipuladas, podem mascarar o efeito isolado de cada uma delas sobre a DPM do polímero.



### A.II.2. Superfícies de Resposta para as Características do Polímero em Função dos Parâmetros Cinéticos

As Figuras A.II.6 à A.II.11 mostram as superfícies de resposta para a taxa de produção e peso molecular mássico do polímero, em função dos parâmetros cinéticos do processo de polimerização hidrolítica do Nylon-6.

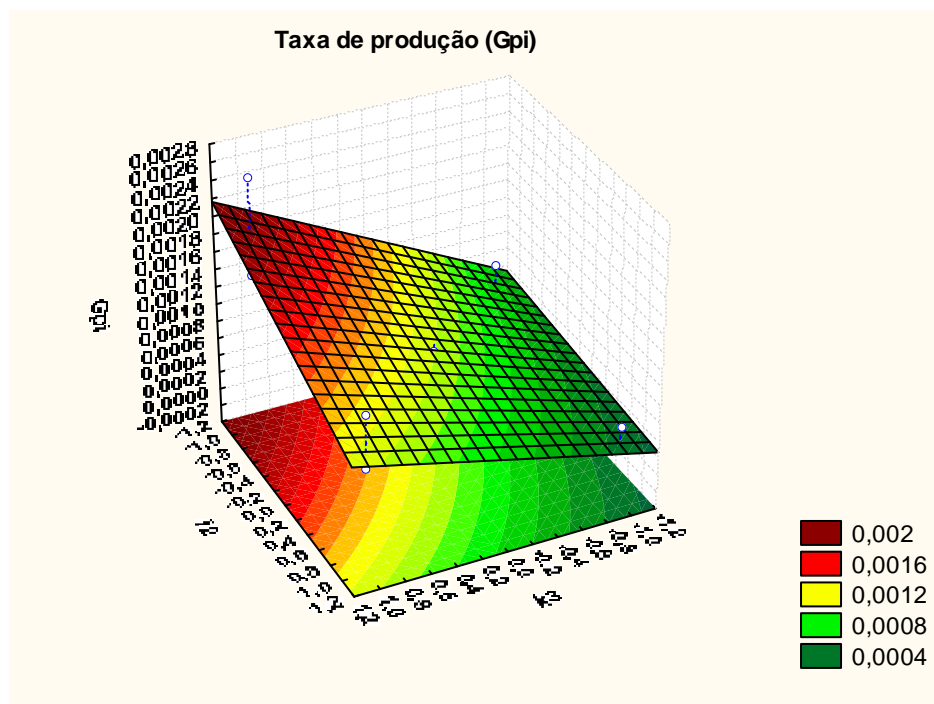


Figura A.II.6 – Superfície de resposta para a taxa de produção, em função de  $k_2$  e  $k_3$ .

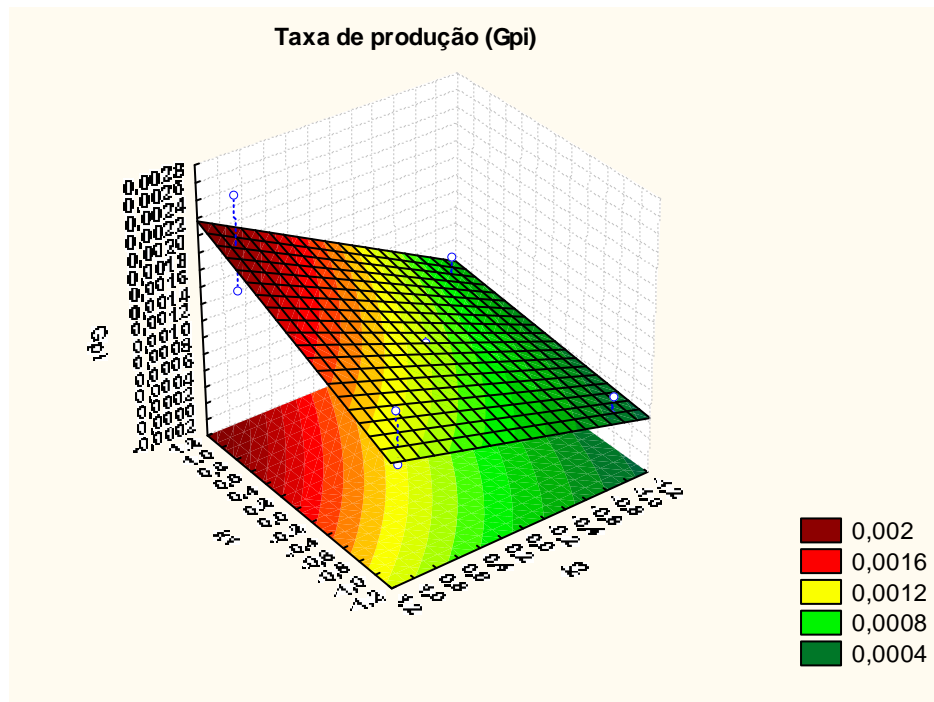


Figura A.II.7 – Superfície de resposta para a taxa de produção, em função de  $k_1$  e  $k_3$ .

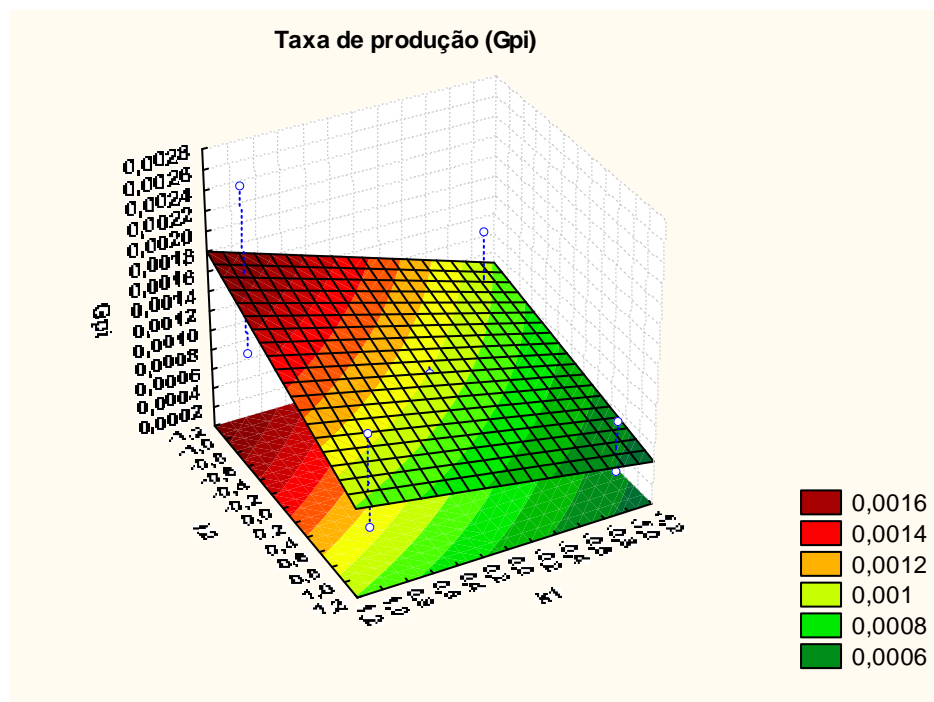


Figura A.II.8 – Superfície de resposta para a taxa de produção, em função de  $k_1$  e  $k_2$ .

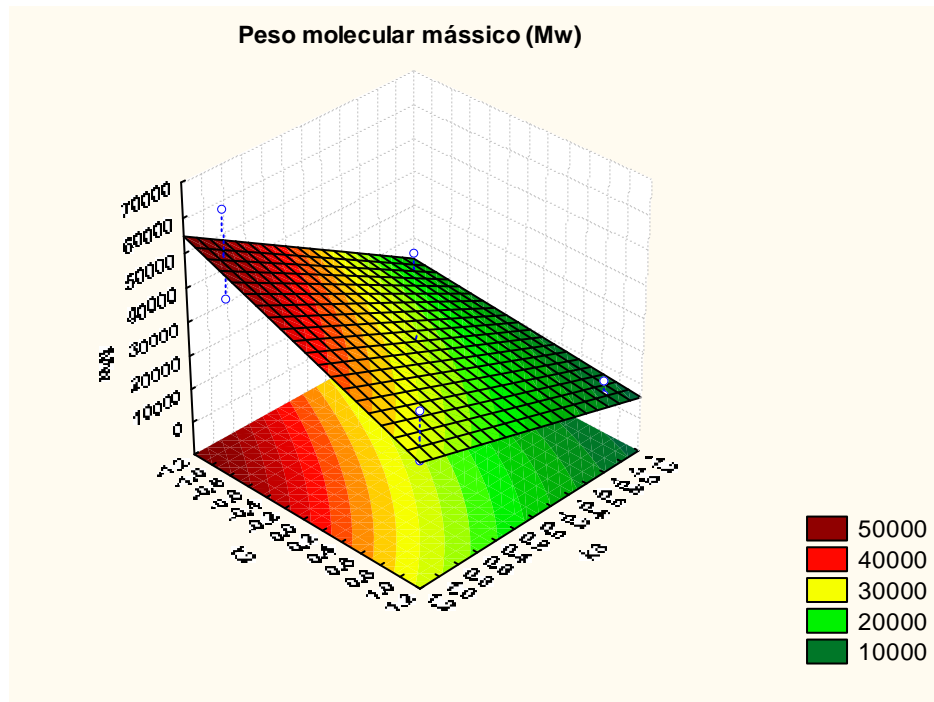


Figura A.II.9 – Superfície de resposta para o peso molecular mássico, em função de  $k_2$  e  $k_3$ .

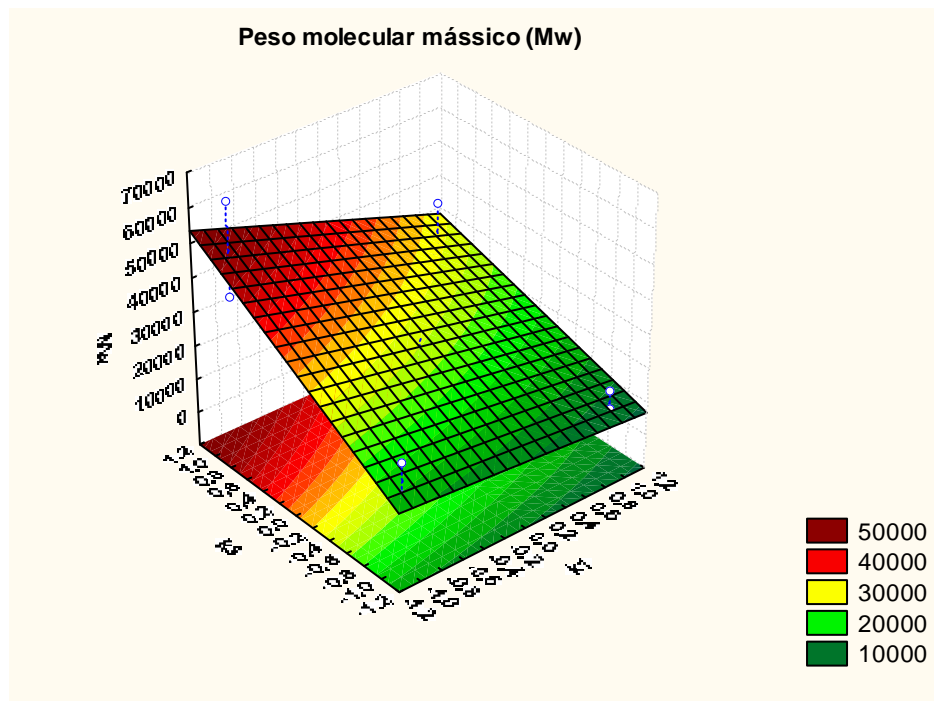


Figura A.II.10 – Superfície de resposta para o peso molecular mássico, em função de  $k_1$  e  $k_3$ .

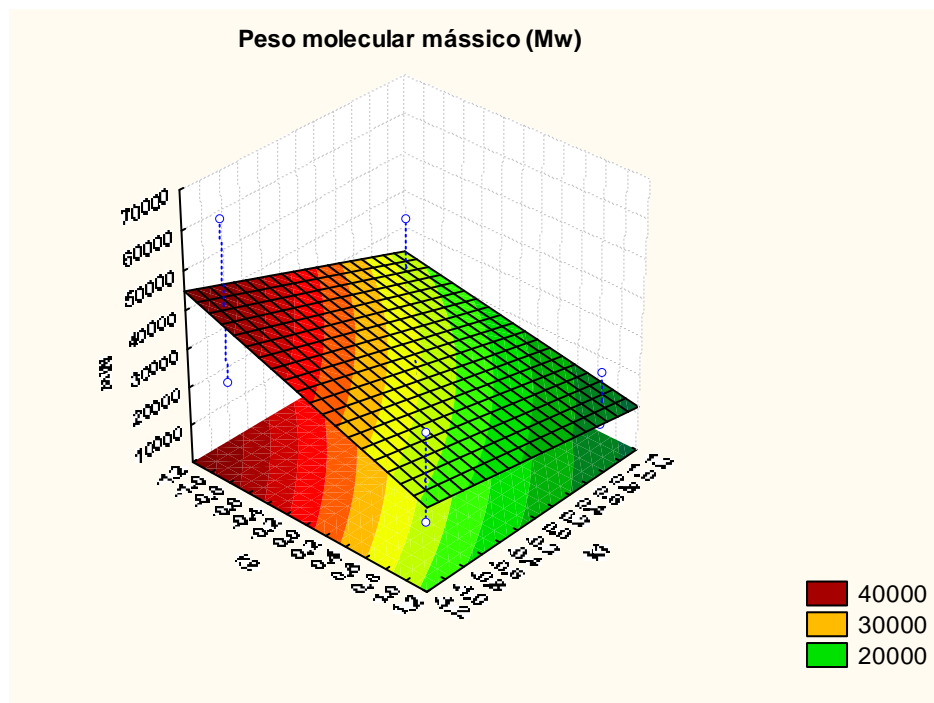


Figura A.II.11 – Superfície de resposta para o peso molecular mássico, em função de  $k_1$  e  $k_2$ .

As superfícies de resposta não foram reportadas para o peso molecular numérico médio ( $M_n$ ), uma vez que esta propriedade apresenta comportamento similar ao comportamento do peso molecular mássico ( $M_w$ ) com relação à variação nos parâmetros cinéticos.

As Figuras A.II.12 à A.II.14 mostram as superfícies de resposta para o índice de polidispersão do polímero, em função dos parâmetros cinéticos do processo de polimerização hidrolítica do Nylon-6.

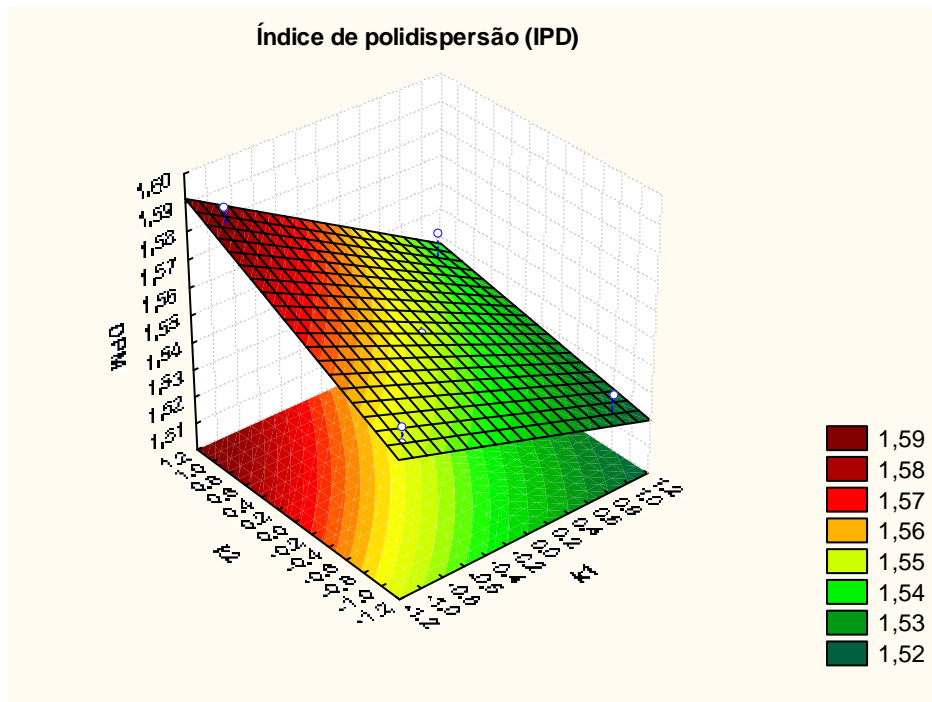


Figura A.II.12 – Superfície de resposta para o índice de polidispersão, em função de  $k_1$  e  $k_2$ .

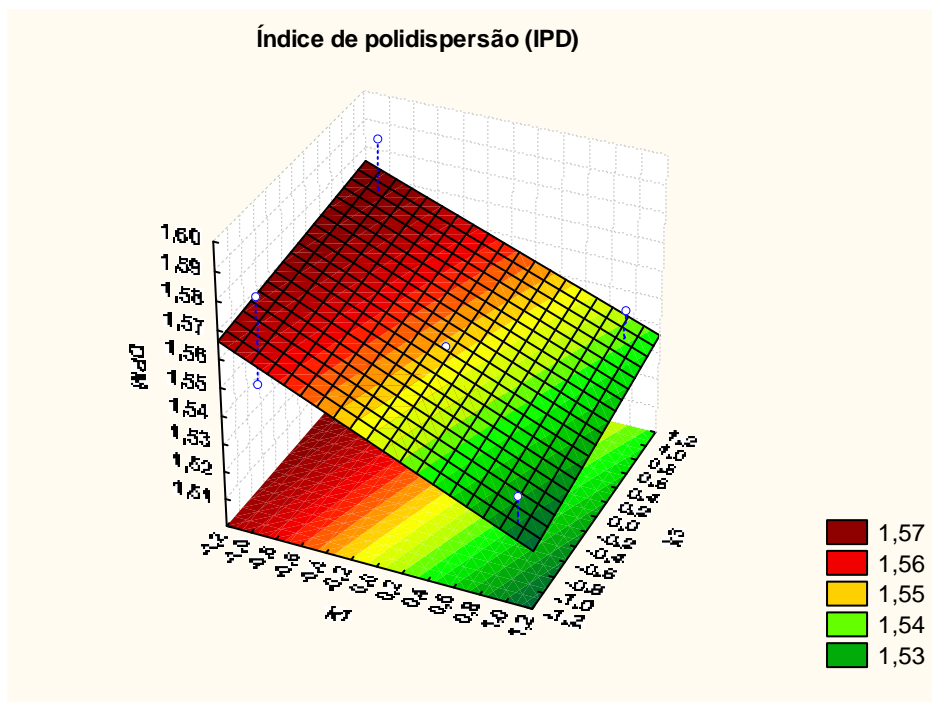


Figura A.II.13 – Superfície de resposta para o índice de polidispersão, em função de  $k_1$  e  $k_3$ .

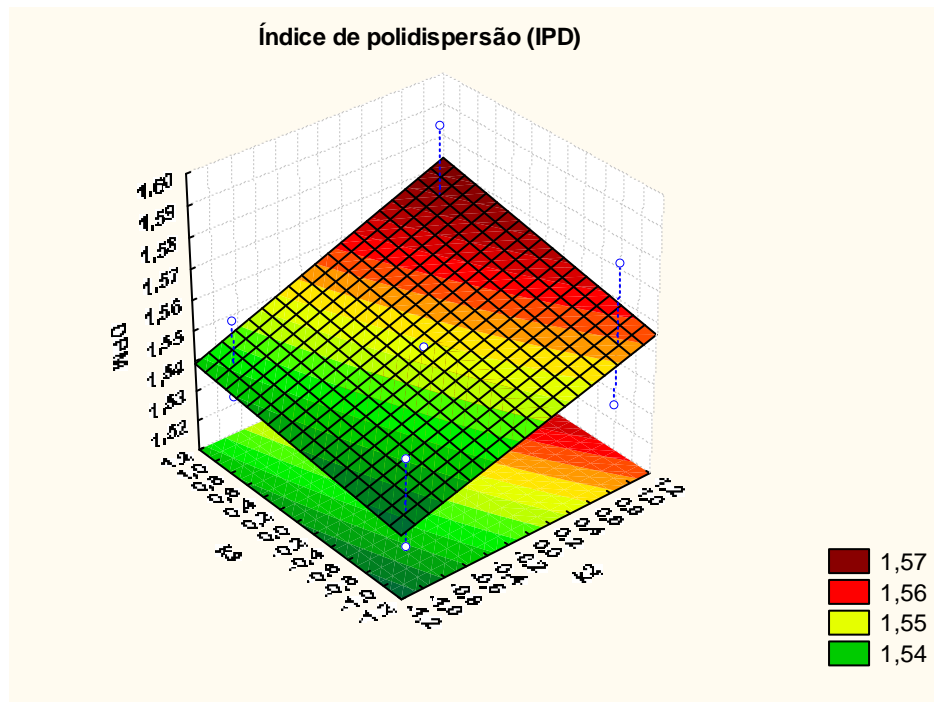


Figura A.II.14 – Superfície de resposta para o índice de polidispersão, em função de  $k_2$  e  $k_3$ .

### APÊNDICE III

#### **A.III.1. Desenvolvimento de Processo de Prototipagem Rápida para o Nylon-6**

O processo de RP escolhido para processar o Nylon-6 de forma a obter peças funcionais, para uso geral e em particular na Biofabricação, faz uso da irradiação a Laser. A Unidade de RP a Laser está montada no LOPCA e já foi apresentada no Capítulo III. Os estudos experimentais e de simulação realizados permitem desenvolver as condições de processo para a terminação da polimerização (no caso da retirada do polímero em pasta, da unidade experimental de polimerização) e construção das peças. Para tanto, os conceitos descritos na Seção VIII.2.1.1 devem ser seguidos.

Sabe-se que a prototipagem rápida é uma classe de tecnologia que pode automaticamente construir objetos físicos tridimensionais, via ferramenta CAM (*computer aided manufacturing*), diretamente a partir de informações de um programa CAD (*computer aided design*), sendo que o início do ciclo de trabalho (“design” do produto) e o final (manufatura) estão cobertos pelos sistemas CAD e CAM. Uma atividade central, a engenharia de processos CAE (*computer aided engineering*), pode auxiliar no ajuste de parâmetros do processo, através de um modelo matemático que já foi desenvolvido no LOPCA, para otimização dos parâmetros do processo de prototipagem rápida, e a integração das tecnologias computacionais CAD/CAE/CAM. Este modelo utiliza, como ferramenta CAE, o programa genérico ANSYS que permite a formulação e a solução de problemas de várias áreas de engenharia, baseado no Método de Elementos Finitos.

Em vista de estar em dia com os avanços tecnológicos e também da busca contínua por qualidade e baixo custo de produção, a utilização de ferramentas matemáticas e computacionais, juntamente com estratégias de otimização na determinação de parâmetros do processo com influência direta nas propriedades do produto final, é extremamente útil e já realidade nos dias atuais. A modelagem matemática de processos, ou parte deles, oferece ao fabricante a possibilidade de simular diferentes condições do processo até que se determine a condição ótima para atingir as características necessárias em cada caso. Nos últimos anos, ferramentas computacionais CAE têm sido desenvolvidas para o apoio de

resolução de problemas de várias áreas da engenharia através da aplicação de métodos numéricos.

Dessa forma, com a implementação de ambiente computacional CAE (Prototipagem Virtual) na análise numérica de processos de Prototipagem Rápida, pode-se simular o comportamento do material, avaliar a sensibilidade dos parâmetros e otimizar as condições do processo de Prototipagem Rápida em ambiente virtual integrando as ferramentas CAD/CAE/CAM. A integração permitirá testar e simular a performance do modelo tridimensional em sistemas especialistas CAD/CAE, obtendo-se resultados primários muito mais satisfatórios (e garantidos) do que os processos convencionais de projetos de produtos e fabricação dos mesmos. As tecnologias CAD/CAM têm a finalidade de modelar e produzir peças e ferramentas, enquanto que a Prototipagem Virtual (CAE) possibilita ao usuário simular o comportamento físico destas peças.

Os problemas que envolvem processos com aplicação da energia do laser na cura de polímeros englobam uma variedade de aspectos a serem estudados, assim como: a transferência de calor na superfície e interior da amostra, calor liberado na reação, potência do laser, volume irradiado, velocidade de varredura do feixe laser, diâmetro do feixe laser, tempo de residência, entre outros. O modelo numérico já desenvolvido através da implementação do ANSYS pode ser utilizado para análise e otimização destes parâmetros relativos a interação do pulso do laser com o processo de sinterização do polímero. Sem dúvida, o método numérico é uma excelente alternativa de estudo, pois permite trabalhar em condições não lineares, considerar distintas alternativas no cálculo do problema do calor liberado pela reação e admitir variações das condições operacionais e de extração de calor do laser e da geometria das peças. A seguir, são descritas as informações necessárias para o entendimento da aplicação do modelo numérico, no ajuste dos parâmetros do processo de RP.

#### *A.III.1.1. Análise Térmica Utilizando o ANSYS*

O modelo numérico desenvolvido para simulação da transferência de calor e da geração de calor, devido à aplicação do feixe de laser durante os processos de prototipagem rápida, possibilita a análise da distribuição de temperaturas na amostra durante o processo e da evolução da sinterização do polímero em cada instante. Para isto, são introduzidas



rotinas no programa ANSYS com o objetivo de tornar o modelo capaz de simular, além das curvas de variação de temperatura na amostra, a identificação imediata da porção da amostra que já sofreu a cura.

A solução de problemas através do Modelo de Equilíbrio de Fases (MEF) realizada pelo ANSYS calcula as temperaturas nodais e as usa na obtenção de outros parâmetros térmicos. O programa considera os três principais modos de transferência de calor: condução, convecção e radiação, sendo que a base de sua análise térmica é a equação de balanço de calor obtida através do princípio de conservação de energia. Essa equação na forma diferencial, para um volume de controle genérico, assume a seguinte forma:

$$\rho c_p \left( \frac{\partial T}{\partial t} + \{v\}^T \{L\} T \right) + \{L\}^T \{q\} = \ddot{q} \quad (\text{A.III.1})$$

Onde :  $\rho$  é a massa específica do material,  $c_p$  é o calor específico,  $T$  é temperatura e  $t$  é o tempo.  $\{L\}$  é o vetor operador que pode ser escrito da forma  $\left\{ \frac{\partial}{\partial X}, \frac{\partial}{\partial Y}, \frac{\partial}{\partial Z} \right\}$ ,  $\{v\}$  é o vetor velocidade de transporte de calor que pode ser escrito da forma  $\{V_x, V_y, V_z\}$ ,  $\{q\}$  é o vetor fluxo de calor e  $\ddot{q}$  é a taxa de geração de calor.

A Lei de Fourier relaciona o vetor fluxo de calor com o vetor gradiente térmico:

$$\{q\} = [D] \{L\} T \quad (\text{A.III.2})$$

onde  $[D]$  é a matriz condutibilidade que pode ser escrita da forma:

$$[D] = \begin{bmatrix} k_x & 0 & 0 \\ 0 & k_y & 0 \\ 0 & 0 & k_z \end{bmatrix} \quad (\text{A.III.3})$$

sendo que  $k_x$ ,  $k_y$  e  $k_z$  representam a condutibilidade do material nas direções  $x$ ,  $y$  e  $z$  respectivamente.

Combinando as equações A.III.1 e A.III.2 e expandindo para a forma diferencial mais familiar temos:

$$\rho c_p \left( \frac{\partial T}{\partial t} + V_x \frac{\partial T}{\partial x} + V_y \frac{\partial T}{\partial y} + V_z \frac{\partial T}{\partial z} \right) = \ddot{q} + \frac{\partial}{\partial x} \left( k_x \frac{\partial T}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left( k_y \frac{\partial T}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left( k_z \frac{\partial T}{\partial z} \right) \quad (\text{A.III.4})$$

Além dos dois modos de transferência de calor: condução e convecção (nas hipóteses, a transferência de calor por radiação não é considerada), o modelo pode levar em consideração a geração de calor causada pela liberação de calor latente durante transformações de fases que ocorrem em processos como os de fusão, solidificação ou reações exotérmicas que venham ocorrer durante os processos. Na análise da liberação de calor latente devido às transformações de fase é utilizado o método da entalpia, sendo necessária a definição da entalpia do material como função da sua temperatura. A entalpia (H) do material é definida por:

$$H = \int \rho c_p(T).dT \quad (\text{A.III.5})$$

No caso de reações exotérmicas, indica-se a taxa de geração de calor esperada. A equação que descreve apropriadamente o comportamento da amostra é:

$$\ddot{q} = \frac{\partial}{\partial x} \left( k_x \frac{\partial T}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left( k_y \frac{\partial T}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left( k_z \frac{\partial T}{\partial z} \right) \quad (\text{A.III.6})$$

Na interface entre a mostra e o meio envolvente (ar) é considerada transferência de calor por convecção:

$$\frac{\partial q}{\partial x} = h.(T_m - T_0), \quad (\text{A.III.7})$$

onde h é o coeficiente de transferência de calor convectivo,  $T_m$  é temperatura da amostra e  $T_0$  é a temperatura, considerada constante, do ar.

O fluxo de calor produzido pela energia do feixe laser é determinado pela densidade de potência e pelo tempo de interação do feixe laser na superfície do material. A quantidade de energia depositada  $E$  é o produto da potência P pelo tempo de interação ou *dwell time*  $t_d$ , ou seja:

$$E=P.t_d \quad (\text{A.III.8})$$

Imediatamente após a aplicação do pulso laser a energia absorvida  $E$  é totalmente transformada em calor no volume definido por:

$$V = \pi \cdot \omega^2 \cdot \delta \quad (\text{A.III.9})$$

onde  $\omega$  é o raio do feixe laser e  $\delta$  é a profundidade de absorção da amostra. A partir daí, o calor irá se difundir por toda a amostra.

Considera-se, também, que a dimensão da amostra seja muito maior que o diâmetro do feixe laser  $2\omega$  (dimensão no plano x e y) e que a profundidade de absorção  $\delta$  da amostra (direção do eixo z), conforme mostrado na Figura A.III.1.

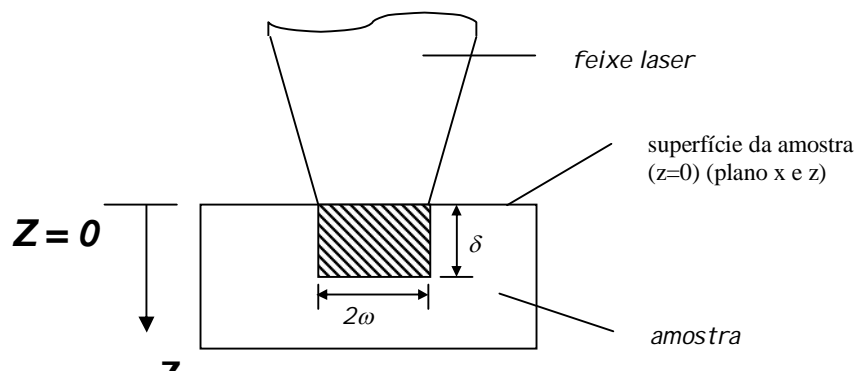


Figura A.III.1 - Ilustração do modelo físico teórico.

A quantidade de calor difundida horizontalmente para as regiões laterais ao volume aquecido, e a quantidade de calor que difunde na direção ao eixo z serão avaliadas com o propósito de estimar a quantidade de polímero que será sinterizada após a aplicação do pulso laser.

A combinação da absorção óptica no volume e a condução de calor que ocorre durante o tempo de interação do feixe laser determina, com precisão, o volume de material aquecido convenientemente para produzir a estrutura desejada, ou seja, no caso em estudo, o volume de conversão no polímero após a aplicação do feixe laser.

Os valores das propriedades termo-físicas do polímero são considerados dependentes da temperatura durante a solução dos problemas. O ANSYS primeiro calcula a temperatura dos pontos de integração de cada elemento e determina a propriedade correspondente durante a formulação das matrizes dos elementos.

Uma condição importante para adaptar o processo da sinterização localizada com o laser de CO<sub>2</sub>, é a avaliação dos parâmetros experimentais, incluindo a potência do feixe laser, o tempo de interação ou duração do pulso, a frequência e velocidade de varredura, o diâmetro do feixe laser, e a condutividade térmica da amostra. A observação dos resultados deverá permitir uma análise destes parâmetros operacionais do sistema quanto a sua influência sobre os resultados obtidos, permitindo uma otimização do processo.

A linguagem de programação do ANSYS é chamada de APDL, *ANSYS Parametric Design Language*, e permite otimizar a utilização de comandos, ou macros, do ANSYS ou mesmo a criação de sub-rotinas ou programas inteiros de simulação. A partir desta linguagem pode-se introduzir, dentro do próprio programa, sub rotinas de cálculos de parâmetros do processo tais como: posição das frentes de cura do polímero, gradientes de temperatura na amostra, a velocidade de cura, entre outros.

Através dos resultados numéricos, poderá ser feita a comparação com resultados experimentais e, em seguida, ajustes nos parâmetros do equipamento de prototipagem rápida poderão ser feitos de acordo com as propriedades do polímero produzido na unidade experimental de polimerização, e com as propriedades finais do produto que se deseja obter.