



COPPE/UFRJ

MODELAGEM E SIMULAÇÃO DO PROCESSO INDUSTRIAL DE POLIMERIZAÇÃO EM  
ESTADO SÓLIDO DO POLI(TEREFTALATO DE ETILENO) E DO NYLON 66

Viviane Filgueiras Evangelista

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor em Engenharia Química.

Orientador(es): José Carlos Costa da Silva Pinto  
Enrique Luis Lima

Rio de Janeiro  
Agosto de 2010

MODELAGEM E SIMULAÇÃO DO PROCESSO INDUSTRIAL DE POLIMERIZAÇÃO EM  
ESTADO SÓLIDO DO POLI(TEREFTALATO DE ETILENO) E DO NYLON 66

Viviane Filgueiras Evangelista

TESE SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO INSTITUTO ALBERTO LUIZ COIMBRA DE  
PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA DE ENGENHARIA (COPPE) DA UNIVERSIDADE  
FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS  
PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE DOUTOR EM CIÊNCIAS EM ENGENHARIA  
QUÍMICA.

Aprovada por:

---

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

---

Prof. Enrique Luis Lima, D.Sc.

---

Prof. Márcio Nele de Souza, D.Sc.

---

Prof. Marcos Lopes Dias, D.Sc.

---

Prof<sup>a</sup>. Rosana Lopes Fialho Vieira de Melo, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL  
AGOSTO DE 2010

Evangelista, Viviane Filgueiras

Modelagem e Simulação do Processo Industrial de Polimerização em Estado Sólido do Poli(tereftalato de etileno) e do Nylon 66/ Viviane Filgueiras Evangelista. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2010.

XX, 224 p.: il.; 29,7 cm.

Orientador: José Carlos Pinto

Enrique Luis Lima

Tese (doutorado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia Química, 2010.

Referencias Bibliográficas: p. 4, 11, 58-64, 89-92, 117-120, 176-181, 198-200, 218-219, 224.

1. Modelagem e Simulação de Processo. 2. Polimerização. 3. Estimacão de Parâmetros e Planejamento de Experimentos. 4. Dados de Planta Reais. I. Pinto, José Carlos Costa da Silva et al. II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Química. III. Titulo.

## Dedicatória

Ao Manequinho

Ao Zakumi

## **Agradecimentos**

Aos meus orientadores Enrique Luis Lima e José Carlos Costa da Silva Pinto, sempre atenciosos e bem-humorados. Ao meu orientador Constantine D. Pappaspyrides e a pesquisadora Matina

Vouyiouka, pela recepção calorosa e frutífera em Atenas (GR).

Aos colegas e funcionários, em especial Paulinha (PEQ, UFRJ) e Rangel (IQ, UFRJ).

À CAPES, ao CNPQ, a CHEMTECH e à BRASKEM pelo apoio financeiro e técnico.

Aos meus pais e toda a minha maravilhosa família.

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

MODELAGEM E SIMULAÇÃO DO PROCESSO INDUSTRIAL DE POLIMERIZAÇÃO EM ESTADO SÓLIDO DO POLI(TEREFTALATO DE ETILENO) E DO NYLON 66

Viviane Filgueiras Evangelista

Agosto/2010

Orientadores: José Carlos Costa da Silva Pinto  
Enrique Luis Lima

Programa: Engenharia Química

Apresenta-se um estudo detalhado da polimerização em estado sólido do poli(tereftalato de etileno) (PET) e do nylon 6,6 (PA 66), adotando-se como referência o processo industrial da BRASKEM (Camaçari, Bahia). Esses polímeros de condensação são as matérias-primas mais usadas na manufatura de garrafas e fibras no mundo, sendo que o principal desafio científico consiste em assegurar o controle de qualidade das respectivas propriedades finais de uso. A perda de especificação para o PET é representada pela diminuição de viscosidade intrínseca e elevação do teor de acetaldeído, enquanto para a PA 66 pelo crescimento de grupos carboxílicos e diminuição de massa molar. Deste modo, essa tese apresenta a modelagem e simulação destas propriedades para as rotas de transesterificação do PET e amidação da PA 66. Entre outros resultados foi possível estimar parâmetros efetivos de processo, caracterizar o regime de operação da planta, o mecanismo e a cinética de cristalização do heteropolímero comercial, elucidar o efeito da cristalinidade nas cores do PET, propor um esquema reacional e um modelo para a fase sólida da PA 66, quantificar limites de umidade absoluta aceitáveis para a fase gasosa, além de prever os perfis dinâmicos de concentração e temperatura do reator industrial.

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

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

MODELLING AND SIMULATION OF THE INDUSTRIAL PROCESS OF SOLID STATE  
POLYMERIZATION FOR POLY(ETHYLENE TEREPHTHALATE) AND NYLON 66

Viviane Filgueiras Evangelista

August/2005

Advisors: José Carlos Costa da Silva Pinto  
Enrique Luis Lima

Department: Chemical Engineering

It is presented a study of the solid state polymerization of poly(ethylene terephthalate) (PET) and nylon 66 (PA 66), using as reference the BRASKEM (Camaçari, Bahia) commercial process. These polymers are the plastics more often used in the manufacture of bottles and synthetic fibers in the world market, so that the main scientific challenge consists on the quality control of their end-use-properties. Major consequences for the quality are an intrinsic viscosity drop, the formation of acetaldehyde and the yellowing of PET as well as formation of carboxyl end groups and a molecular weight drop in the PA 66 case. Therefore, this work evaluates the modelling and simulation of these end-use-properties for PET Transesterification and PA 66 Amidation. It was possible to estimate relevant process parameters, to characterize the operation regime of the investigated plant, the crystallization mechanism and kinetic for the commercial heteropolymer, the crystallinity effect on the PET colors, to develop a chemical reactions scheme and a particle model for PA 66, to quantify acceptable absolute humidity limits for the gas phase, and mainly predicting the dynamic behaviour of concentrations and temperature along the industrial reactor.

**1.Introdução**

---

1.1 Referências Bibliográficas	4
--------------------------------	---

**PARTE I - O PET e a PA 66**

**2. O Processo Industrial de Polimerização em Estado Sólido**

---

2.1 Poli(tereftalato de etileno) e Nylon 66	6
2.2 Descrição do Processo Industrial da BRASKEM	8
2.3 Referências Bibliográficas	11
Apêndice 2.1 - Fluxograma Simplificado da Planta Industrial de MSP da PA 66 da PALL	12
Apêndice 2.2 - Fluxograma Simplificado da Planta Industrial de SSP do PET da BRASKEM	13
Apêndice 2.3 - Foto de uma Planta Industrial de SSP de PET Baseada na Tecnologia da UOP Sinco	14

**PARTE II - A FASE SÓLIDA DE PET**

**3. A Viscosidade Intrínseca – Modelo de Partícula**

---

3.1 Revisão Bibliográfica	16
3.2 Modelagem da Partícula	31
3.2.1 Reações Químicas	31
3.2.2 Modelo Cinético	33
3.2.2 Modelo de Partícula	34
3.3 Resolução Numérica do Modelo de Partícula	36
3.4 Procedimento Experimental	38
3.4.1 Plano Experimental Executado	39
3.4.2 Unidade Experimental para Polimerização em Estado Sólido	39
3.4.3 Análise Química	41
3.5 Resultados Experimentais	42
3.6 Estimação de Parâmetros	45
3.6.1 Estratégia Global de Estimação de Parâmetros	45
3.6.2 Análise de Convergência Numérica	47



3.6.3 Análise Estatística do Modelo	48
3.7 Validação do Modelo de Partícula	52
3.8 Simulação do Modelo de Partícula	53
3.9 Considerações Gerais	56
3.10 Notação Matemática	57
3.11 Referências Bibliográficas	58

#### **4. A Cristalinidade – Mecanismo e Modelo da Cinética de Cristalização**

---

4.1 Revisão Bibliográfica	66
4.2 Procedimento Experimental	70
4.2.1 Plano Experimental Executado	70
4.2.2 Unidade Experimental para Cristalização em Estado Sólido	71
4.2.3 Análise Físico-Química	73
4.3 Resultados Experimentais	74
4.3.1 Caracterização do Mecanismo da Cristalização	74
4.3.2 Identificação de Processo	84
4.4 Modelagem da Cristalização	85
4.5 Estimação de Parâmetros	86
4.5.1 Estratégia Global de Estimação de Parâmetros	86
4.5.2 Análise Estatística de Modelos	86
4.6 Considerações Gerais	88
4.7 Notação Matemática	89
4.8 Referências Bibliográficas	89

#### **5. As Cores – Modelo das Cores L, a e b**

---

5.1 Revisão Bibliográfica	94
5.2 Procedimento Experimental	101
5.2.1 Análise Química	101
5.3 Identificação de Processo	102
5.4 Modelagem das Cores	106

5.5	Estimação de Parâmetros	110
5.5.1	Estratégia Global de Estimação de Parâmetros	110
5.5.2	Análise Estatística de Modelos	111
5.6	Validação do Modelo da Cor b	113
5.7	Considerações Gerais	116
5.8	Notação Matemática	117
5.9	Referências Bibliográficas	117

### **PARTE III – A FASE SÓLIDA DE PA 66**

#### **6. A Polimerização em Estado Sólido do Nylon 6,6**

---

6.1	Revisão Bibliográfica	122
6.2	Modelagem da Partícula	147
6.2.1	Reações Químicas	147
6.2.2	Modelo Cinético	150
6.2.2	Modelo de Partícula	153
6.3	Resolução Numérica do Modelo de Partícula	154
6.4	Procedimento Experimental	154
6.4.1	Plano Experimental Executado	155
6.4.2	Unidade Experimental para Cristalização em Estado Sólido	156
6.4.3	Análise Química	156
6.5	Resultados Experimentais	156
6.5.1	Método de Estimativa da Viscosidade Intrínseca	157
6.5.2	Propriedades Finais do Nylon 66	159
6.6	Estimação de Parâmetros	162
6.6.1	Estratégia Global de Estimação de Parâmetros	162
6.6.2	Análise de Convergência	163
6.6.3	Análise Estatística de Modelos	164
6.7	Validação do Modelo de Partícula	171
6.8	Simulação dos Modelos de Partícula	173
6.9	Considerações Gerais	174
6.10	Notação Matemática	175
6.11	Referências Bibliográficas	176

## **PARTE IV – A FASE GASOSA DA SSP**

### **7. Influência de Voláteis na Corrente do Gás Inerte durante a SSP**

---

7.1 Revisão Bibliográfica	183
7.2 Projeto da Unidade de Umidificação do Gás Inerte	186
7.3 Procedimento Experimental	190
7.3.1 Plano Experimental Executado	190
7.3.2 Unidade Experimental para Polimerização em Estado Sólido	190
7.3.3 Análise Química	192
7.4 Resultados Experimentais	193
7.4.1 Efeito do Coeficiente de Transferência de Massa	193
7.4.2 Efeito do Teor de Água no Gás Carreador	193
7.4.3 Correlação com Dados Reais de Operação da Planta	196
7.5 Considerações Gerais	197
7.6 Referências Bibliográficas	197

## **PARTE V – O REATOR HETEROGÊNEO NÃO-ADIABÁTICO DA SSP**

### **8. Modelo Dinâmico do Reator Industrial da SSP**

---

8.1 Revisão Bibliográfica	202
8.2 Modelagem do Reator Industrial	203
8.3 Resolução Numérica do Modelo do Reator	208
8.4 Identificação de Processo	208
8.5 Estimação de Parâmetros	212
8.5.1 Estratégia Global de Estimação de Parâmetros	212
8.5.2 Análise de Convergência	212
8.5.3 Análise Estatística de Modelos	213
8.6 Validação do Modelo do Reator	214
8.7 Simulação do Reator	215
8.8 Considerações Gerais	216
8.9 Notação Matemática	217
8.10 Referências Bibliográficas	218

## 9. Conclusões e Perspectivas

---

9.1 Conclusões	221
9.2 Perspectivas	224
9.3 Referências Bibliográficas	224

---

**Lista de Figuras**

**Lista de Tabelas**

**Siglário**

## Lista de Figuras

2.1	Rota sintética de amidação para o nylon 66 durante a MSP	6
2.2	Rota sintética de transesterificação para o PET durante a MSP	7
2.3	Partículas de nylon 66 da INVISTA (à esquerda) e nylon 66 da Terez (à direita)	8
2.4	PET amorfo (precursor - à esquerda) e PET semi-cristalino (produto final - à direita) da SSP	8
3.1	Coefficiente de difusão da água no PET	28
3.2	Coefficiente de difusão do etienoglicol e do acetaldeído no PET	28
3.3	Esquema reacional da polimerização de PET na MSP (RAVINDRANATH e MASHELKAR, 1984j)	31
3.4	Reator tubular de polimerização de PET em estado sólido	40
3.5	Unidade de polimerização de PET em estado sólido	40
3.6	Fluxograma da unidade laboratorial de polimerização de PET em estado sólido	41
3.7	Curva de viscosidade intrínseca versus vazão de nitrogênio para a SSP de PET em 220°C e 3h	43
3.8	Viscosidade intrínseca do PET na SSP sob operação em regime cinético em 300mL.m <sup>-1</sup>	43
3.9	Polidispersão do PET no intervalo de temperaturas da SSP realizada em regime cinético	44
3.10	Correlação entre a viscosidade intrínseca e a massa molar média usando HFIP à 30°C	44
3.11	Convergência numérica do modelo de partícula estimado	47
3.12	Viscosidade intrínseca prevista e experimental da estimação de parâmetros de Mark-Houwink	48
3.13	Viscosidade intrínseca prevista e experimental da estimação de parâmetros de transporte	49
3.14	Viscosidade intrínseca prevista e experimental da estimação de parâmetros de equilíbrio e cinéticos	49
3.15	Validação do modelo de partícula usando dados experimentais da SSP em 230°C	52
3.16	Simulação do máximo de viscosidade intrínseca em 12h de SSP usando o modelo de partícula	54
3.17	Perfis radiais de concentração de acetaldeído ao longo do tempo de residência à 180°C	55
3.18	Perfis radiais de concentração de acetaldeído ao longo do tempo de residência à 200°C	55
4.1	Efeito da massa molar (KIM <i>et al.</i> , 2003)	67
4.2	Efeito da massa molar (CHOI <i>et al.</i> , 2004)	67
4.3	Efeito da massa molar (MALLON e RAY, 1998a)	68
4.4	Efeito da massa molar (FILGUEIRAS, 2005)	68
4.5	Reator tubular de polimerização de PET em estado sólido	72
4.6	Unidade de polimerização de PET em estado sólido no LPT	72
4.7	Fluxograma da unidade laboratorial de polimerização em estado sólido no LPT	73

4.8	Curva de DSC típica para o PET	74
4.9	Curvas de DSC de PET após 13min de cristalização em diferentes temperaturas	76
4.10	Curvas de DSC de PET após 53min de cristalização em diferentes temperaturas	76
4.11	Curvas de DSC de PET após 133min de cristalização em diferentes temperaturas	77
4.12	Diagrama esquemático da Teoria de Regimes da Nucleação Secundária (MANDELKERN, 2004)	78
4.13	Cristalização secundária - Endotermas de fusão do primeiro e segundo pico	79
4.14	Cristalização primária - Endotermas de fusão do terceiro pico	80
4.15	Difratogramas de fibras de PET (25mm diâmetro x 0,5mm espessura) sob 10°C.min <sup>-1</sup> (WOCHOWICZ e JEZIORNY, 1972)	83
4.16	Difratogramas das partículas do heteropolímero de PET após cristalização isotérmica no reator do LPT	83
4.17	Correlação entre as temperaturas dos três cristalizadores em série	84
4.18	Efeito da temperatura na cristalização no leito fluidizado e no cristalizador parafuso	85
4.19	Cristalinidade prevista e experimental para os cristalizadores S-1, S-2 e S-3	86
5.1	Disco de Newton e Diagrama de Cromaticidade CIE 1976 L*a*b*(BICCHIERINI <i>et al.</i> , 2005)	94
5.2	Uniformidade dos espaços de cores Hunter L, a, b e CIE 1976 L* a* b* (HUNTER, 2009)	97
5.3	Formação de compostos cromóforos por degradação térmica do PET (BESNOIM <i>et al.</i> , 2002)	99
5.4	Incremento das Cores L, a, b ao longo da SSP em dezembro de 2003	102
5.5	Efeito de memória das cores L, a, b no CPET após 5 atrasos entre 2002-2003	103
5.6	Correlação entre o par de cores a e b no CPET para todos os meses entre 2002-2003	104
5.7	Correlação entre pares de cores no CPET entre 2002-2003	105
5.8	Correlação entre a cor L e a cristalinidade ao final do pré-cristalizador até o cooler	106
5.9	Correlação entre a cor b e a cristalinidade ao final do pré-cristalizador até o reator	107
5.10	Correlação entre a cor a e a cristalinidade ao final do pré-cristalizador até o reator	107
5.11	Correlação entre a cor L e a cristalinidade do APET até o pré-cristalizador	108
5.12	Correlação entre as cores b e a e a cristalinidade do APET até o pré-cristalizador	109
5.13	Correlação entre as cores e a cristalinidade do reator até o cooler	109
5.14	Cristalinidade prevista e experimental para as cores L, a, b	111
5.15	Validação do modelo linear da cor b usando dados de CPET de 2000	114
5.16	Validação do modelo linear da cor b usando dados de APET de 2002	114
5.17	Identificação de outliers de processo durante 2002	115
5.18	Redução de temperaturas em diferentes estágios da planta industrial em abril de 2002	116
6.1	Esquema reacional da polimerização da PA 66 durante a SSP	147
6.2	Seleção da equação para estimativa da viscosidade intrínseca para a PA 66 (Terez)	158

6.3	Grupos carboxamida da PA 66 na SSP em regime cinético em 260mL.m <sup>-1</sup> (VOUYIOUKA <i>et al.</i> , 2005)	160
6.4	Grupos amido-ácido da PA 66 na SSP em regime cinético em 260mL.m <sup>-1</sup> (VOUYIOUKA <i>et al.</i> , 2005)	160
6.5	Viscosidade relativa da PA 66 na SSP em regime cinético em 260mL.m <sup>-1</sup> (VOUYIOUKA <i>et al.</i> , 2005)	161
6.6	Curva de caracterização de regime cinético da PA 66 (Terez) em 200°C e 4h ( <i>Colaboração</i> )	161
6.7	Viscosidade intrínseca da PA 66 (Terez) na SSP em regime cinético em 270mL.m <sup>-1</sup> ( <i>Colaboração</i> )	162
6.8	Convergência numérica dos modelos estimados	163
6.9	Viscosidade intrínseca prevista e experimental relativa aos parâmetros de transporte da PA 66 (Terez)	164
6.10	Grupos carboxamida previstos e experimental relativa aos parâmetros da PA 66 (INVISTA)	164
6.11	Grupos amido-ácido previstos e experimental relativo aos parâmetros da PA 66 (INVISTA)	165
6.12	Viscosidade relativa prevista e experimental relativo aos parâmetros da PA 66 (INVISTA)	165
6.13	Viscosidade intrínseca prevista e experimental relativa aos parâmetros de equilíbrio, cinéticos e de Mark-Houwink ( $\gamma = 3$ ) da PA 66 (Terez)	166
6.14	Viscosidade intrínseca prevista e experimental relativa aos parâmetros de equilíbrio, cinéticos e de Mark-Houwink ( $\gamma = 2$ ) da PA 66 (Terez)	166
6.15	Validação da viscosidade intrínseca dum lote diferente da PA 66 (Terez) ( <i>Colaboração</i> )	172
6.16	Validação em regime cinético da viscosidade relativa da PA 66 (Terez) ( <i>Colaboração</i> )	172
6.17	Curva de calibração entre a viscosidade relativa e a viscosidade intrínseca para PA 66 (Terez)	173
6.18	Viscosidade relativa na concentração de 11g.dL <sup>-1</sup> da PA 66 (INVISTA) e da PA 66 (Terez) à 200°C	174
7.1	Rota de esterificação para produção de PET em estado sólido (KANG 1998)	185
7.2	Diferenças entre a umidade relativa calculada pelas equações de Antoine e de Hyland-Wexler	186
7.3	Carta de calibração calculada para a umidade relativa na corrente de nitrogênio em 1atm	188
7.4	Reator tubular de polimerização de PET em estado sólido	191
7.5	Unidade de polimerização de PET em estado sólido no LPT	191
7.6	Fluxograma da unidade laboratorial de umidificação e polimerização em estado sólido montada no LPT	192
7.7	Efeito do vapor de água na viscosidade intrínseca durante a SSP em 220°C	194
7.8	Efeito do vapor de água na viscosidade intrínseca durante a SSP em 200°C	194
7.9	Incremento de viscosidade intrínseca durante a SSP no reator do LPT	195
7.10	Incremento de viscosidade intrínseca em 12h de SSP no reator da BRASKEM	196
8.1	Modelos de reatores dinâmicos da SSP (exceto o de CHOI <i>et al.</i> (2004) que é estático)	202
8.2	Elevação da carga de alimentação de APET e nitrogênio na SSP em 2002	209

<b>8.3</b>	Vazão de alimentação de nitrogênio para o reator em 2002	209
<b>8.4</b>	Temperatura na entrada do reator em 2002	210
<b>8.5</b>	Temperatura na saída do reator em 2002	210
<b>8.6</b>	Temperatura de alimentação do nitrogênio para o reator em 2002	211
<b>8.7</b>	Perfil axial de temperaturas do reator em dezembro de 2002	211
<b>8.8</b>	Convergência numérica do modelo do reator estimado	212
<b>8.9</b>	Perfil térmico do reator previsto e experimental para estimação dos parâmetros de transporte	213
<b>8.10</b>	Validação do modelo do reator através do perfil térmico ao longo da direção axial	214
<b>8.11</b>	Grau de polimerização médio ao longo da direção axial do reator na SSP	215



## Lista de Tabelas

3.1	Modelos de Partícula Fenomenológicos para Polimerização do PET	19
3.2	Hipóteses Típicas da SSP	23
3.3	Modelos Empíricos para Polimerização do PET	29
3.4	Taxas Líquidas Cinéticas por Reação e por Espécie	33
3.5	Modelo da Partícula	34
3.6	Relações Constitutivas	35
3.7	Propriedades Físicas	35
3.8	Polinômio Interpolador de Lagrange	36
3.9	Raízes do Polinômio de Lagrange para Dois Pontos Internos de Colocação	37
3.10	Mudanças de Coordenada no Modelo de Partícula	37
3.11	Estratégia de Estimação de Parâmetros	45
3.12	Condições Iniciais de Pré-Polímero	46
3.13	Análise de Convergência Numérica	47
3.14	Parâmetros de Mark-Hounwink e de Transporte Estimados	50
3.15	Parâmetros de Equilíbrio e Cinéticos de Reação Estimados	50
3.16	Matriz de Correlação de Mark-Hounwink e de Transporte Estimados	50
3.17	Matriz de Correlação de Parâmetros de Equilíbrio e Cinéticos de Reação	51
3.18	Avaliação da Hipótese do Modelo Perfeito para a Partícula de PET	51
3.19	Razão Molar Ótima de COOH:OH	53
4.1	Modelos de Cristalização de PET na SSP	69
4.2	Ponto de Máximo de Temperaturas das Endotermas de Fusão	81
4.3	Modelo de Cristalinidade	85
4.4	Parâmetros Cinéticos Estimados dos Cristalizadores	87
4.5	Matriz de Correlação de Parâmetros dos Cristalizadores	87
4.6	Avaliação da Hipótese do Modelo Perfeito para a Cristalinidade do PET	87
5.1	Modelos de Cores a Partir de Padrões Primários	97
5.2	Limites de Tolerância para o PET Amorfo e Semi-Cristalino da Planta em Estudo	101
5.3	Aditivos Químicos para o Processo BRASKEM na MSP	108
5.4	Modelos para as Cores L, a, b	110
5.5	Parâmetros Estimados para as Cores L, a, b	112

5.6	Matriz de Correlação de Parâmetros para as Cores L, a, b	112
5.7	Avaliação da Hipótese do Modelo Perfeito para as Cores L, a, b	112
6.1	Modelos para o Nylon 6,6 durante a Polimerização em Estado Sólido	123
6.2	Produtos de Degradação e de Outras Reações Laterais para o Nylon 6,6	126
6.3	Degradação de Compostos Análogos à Ciclopentanona e Reações da Ciclopentanona	127
6.4	Degradação de Compostos Análogos à PA66	129
6.5	Reações Envolvendo Amidas Primárias, Olefinas, Nitrilas e Isocianatos no Nylon 6,6	131
6.6	Reações Envolvendo CO <sub>2</sub> , Ciclopentanona e Bases de Schiff para o Nylon 6,6	135
6.7	Mecanismos para Ramificações e Formação de NH <sub>3</sub> para o Nylon 6,6	138
6.8	Reações de Troca por Aminólise e Acidólise para o Nylon 6,6	143
6.9	Reações Químicas Propostas por esta Tese para o Nylon 6,6	144
6.10	Resumo de Reações Laterais e Degradação Fundamentais em Discussão para MSP	146
6.11	Modelo Cinético da PA 66	150
6.12	Modelo Cinético Reduzido da PA 66	151
6.13	Constante de Equilíbrio Químico para o Nylon 6,6 na MSP	152
6.14	Modelo de Partícula	153
6.15	Propriedades Físicas	153
6.16	Mudança de Coordenadas	154
6.17	Equações para Estimativa da Viscosidade Intrínseca	157
6.18	Probabilidade de Aceitação da Hipótese de Equivalência Estatística entre as Equações	159
6.19	Condições Iniciais do Pré-Polímero	163
6.20	Parâmetros de Transporte Estimados da PA 66 (Terez)	167
6.21	Parâmetro de Equilíbrio, Cinéticos e de Mark-Houwink Estimados da PA 66 (INVISTA)	167
6.22	Parâmetros de Equilíbrio, Cinéticos e de Mark-Houwink Estimados da PA 66 (Terez) ( $\gamma = 3$ )	168
6.23	Parâmetros de Equilíbrio, Cinéticos e de Mark-Houwink Estimados da PA 66 (Terez) ( $\gamma = 2$ )	168
6.24	Matriz de Correlação de Parâmetros de Transporte da PA 66 (Terez)	169
6.25	Matriz de Correlação de Parâmetros da PA 66 (INVISTA)	169
6.26	Matriz de Correlação de Parâmetros da PA 66 (Terez) ( $\gamma = 3$ )	170
6.27	Matriz de Correlação de Parâmetros da PA 66 (Terez) ( $\gamma = 2$ )	170
6.28	Avaliação da Hipótese do Modelo Perfeito para as Partículas de Nylon 66 (INVISTA)	171
7.1	Cálculo da Carta Teórica de Calibração	187
7.2	Erro na Medida da Umidade Relativa em Função da Imprecisão na Temperatura	189
8.1	Balanço de Energia da Camisa	204
8.2	Balanços da Fase Sólida	204

<b>8.3</b>	Balanços da Fase Gás	205
<b>8.4</b>	Condições de Contorno da Partícula	205
<b>8.5</b>	Condições de Contorno do Reator	206
<b>8.6</b>	Relações Constitutivas	207
<b>8.7</b>	Propriedades Físicas	207
<b>8.8</b>	Derivadas Discretizadas por Diferenças Finitas para Trás	208
<b>8.9</b>	Estimação de Parâmetros de Transporte de Massa e Energia	213
<b>8.10</b>	Matriz de Correlação de Parâmetros Transporte de Massa e Energia	214
<b>8.11</b>	Avaliação da Hipótese do Modelo Perfeito para o Reator	214

## **Siglário**

### **Espécies Químicas**

APET	Poli(tereftalato de etileno) amorfo
CPET	Poli(tereftalato de etileno) semi-cristalino
PET	Poli(tereftalato de etileno)
IPA	Ácido isoftálico
TPA	Ácido tereftálico
DMT	Tereftalato de dimetila
A	Acetaldeído
EG	Etilenoglicol
DEG	Dietilenoglicol
MHET	Tereftalato de mono-hidroxietileno
BHET	Tereftalato de bis(hidroxietileno)
PA 66	Nylon 6,6
HMD	Hexametilendiamina
HMT	Óleo de aquecimento da Dow Química

### **Unidades de Operação**

MSP	Polimerização em estado fundido
SSP	Polimerização em estado sólido
NPU	Unidade de Purificação de Nitrogênio

### **Propriedades**

DMM	Distribuição de massa molar
IV	Viscosidade intrínseca
RV	Viscosidade relativa

---

Outros siglários são também apresentados ao final de cada capítulo desta tese.

# 1 Introdução

---

---

Este capítulo apresenta um panorama desta tese, cujo tema é a modelagem da polimerização em estado sólido do poli(tereftalato de etileno) e do nylon 6,6.

---

De modo geral, o avanço da reação de polimerizações em fase fundida (MSP) é limitado pelo aumento dos níveis de viscosidade do meio reacional. Alternativamente, a polimerização em estado sólido (SSP) é uma estratégia industrial eficaz para manter crescendo a massa molar da resina, pré-polimerizada em fase fundida. Além disso, é comparativamente mais econômica que a MSP, pois opera numa faixa de temperaturas cerca de 100°C inferior (OLIVEIRA, 2006). Desse modo, essa estratégia tem sido amplamente usada para a produção comercial Poli(tereftalato de etileno) (PET) grau garrafa bem como para a produção de fibras de Nylon 66 (PA 66).

PET é o mais importante poliéster em volume e em valor de vendas (*Lurgi A. G.*). Enquanto o nylon 66 é a segunda mais importante poliamida comercial após o nylon 6, sendo o primeiro em aplicações de injeções em molde (LEVCHIK *et al.*, 1999). Somente no Brasil, o crescimento estimado do consumo da resina de PET na última década foi equivalente a 2200% (OLIVEIRA, 2006). Estimou-se em 2005 que, 32% da produção mundial desse polímero foi destinada à fabricação de embalagens para alimentos e garrafas, enquanto os 68% restantes para a produção de fibras de poliéster (ABIPET, 2007). 60% das garrafas no mundo são fabricadas a partir da resina virgem de PET (*Lurgi A. G.*), sendo que 40,6% dessas garrafas produzidas é consumida pela Ásia Pacífica. O consumo desse último somado ao da Europa representam juntos a fatia de 70% do mercado. A China é o principal responsável pelo consumo da resina virgem e de PET reciclado transformado em fibras (BERTELLI, 2005). Não há substituto próximo para o PET para a produção de garrafas, pois não há outro termoplástico que apresente simultaneamente: alta resistência a impacto, baixa permeabilidade a gases, leveza e elevada transparência. Em relação ao nylon 66, estima-se que 34% da produção mundial é destinada ao uso como plástico de engenharia e fabricação de filmes, 28% para a produção de fibras têxteis, 16% para fibras de carpetes e os 22% restantes para outros tipos de fibras industriais (CHARAF, 2005).

Naturalmente que a faixa de especificação das propriedades finais de uso destes polímeros é o critério determinante do uso final da resina. No caso do PET, as propriedades finais de interesse, frequentemente monitoradas em escala industrial, são a viscosidade intrínseca, o teor de acetaldeído, a cristalinidade e as cores. Enquanto para o nylon 66 são a viscosidade relativa/intrínseca, o teor de grupos amina e carboxílicos. Por exemplo, o teor de acetaldeído nas pré-formas de PET para produzir garrafas de coca-cola deve ser inferior a 8ppm (BESNOIN *et al.*, 2002) visando eliminar efeitos de odor e sabor ao alimento. O controle de qualidade destas propriedades pode ser feito de forma indireta, isto é, implementando estratégias de controle que utilizam modelos para simular o comportamento da planta. Portanto, a modelagem destas propriedades em escala de partícula, expandindo para a modelagem dinâmica do reator industrial é o foco desta tese. Essa abordagem não é trivial devido ao fato de que polimerizações são sistemas complexos e às dificuldades computacionais inerentes à implementação e simulação de sistemas de dimensão elevada, tais como reatores heterogêneos em operação transiente.

Esta tese está estruturada em cinco partes. A Parte I descreve o processo BRASKEM de produção de PET. As Partes II e III descrevem estudos da fase sólida do polímero, com foco na modelagem da partícula de PET e da PA 66, respectivamente, enquanto a Parte IV é dedicada a estudos experimentais da fase gasosa. A última parte, a PARTE V corresponde a modelagem em macro-escala do reator industrial do processo BRASKEM. Um panorama da tese é descrito abaixo:

## **PARTE I – O PET e a PA 66**

**Capítulo 2:** *O Processo Industrial de Polimerização em Estado Sólido* – Este capítulo apresenta o PET, a PA 66 e o processo industrial de polimerização em estado sólido estudado nesta tese.

## **PARTE II – A FASE SÓLIDA DE PET**

**Capítulo 3:** *A Viscosidade Intrínseca e o Acetaldeído – Modelo de Partícula* – Este capítulo apresenta uma revisão sobre a modelagem da cinética e dos fenômenos de transferência de massa na partícula de PET durante a SSP. Apresentam-se a modelagem da partícula, o plano experimental executado em escala de laboratório, a estimação de parâmetros cinéticos, de equilíbrio, de transporte e de Mark-Houwink, bem como a validação e simulações do modelo.

**Capítulo 4:** *A Cristalinidade - Mecanismo e Modelo da Cinética de Cristalização* – Este capítulo apresenta uma revisão bibliográfica sobre aspectos cinéticos da cristalinidade de PET. Apresenta-se a caracterização do regime de cristalização através da técnica de calorimetria diferencial de varredura, bem como a modelagem da cinética de cristalização em diferentes tipos de cristalizadores industriais utilizados na planta em estudo.

**Capítulo 5:** *As Cores - Modelo das Cores L, a e b* – Este capítulo apresenta uma revisão bibliográfica sobre o significado das cores a, b e L e sua aplicação para o PET. Apresenta-se a modelagem para as cores realizada a partir dos dados industriais da planta em estudo.

## **PARTE III – A FASE SÓLIDA DE PA 66**

**Capítulo 6:** *A Polimerização em Estado Sólido do Nylon 66 e do Nylon 66 Modificado* – Este capítulo apresenta uma revisão bibliográfica sobre a modelagem da cinética e os fenômenos de transferência de massa na partícula de PA 66 durante a SSP. Apresenta-se a modelagem da partícula, o plano experimental executado em escala de laboratório, a estimação de parâmetros cinéticos, de equilíbrio e de transporte bem como a etapa de validação.

## **PARTE IV – A FASE GASOSA DA SSP**

**Capítulo 7:** *Influência de Voláteis na Corrente do Gás Inerte da SSP* - Esse capítulo apresenta uma revisão bibliográfica sobre o estudo da fase gasosa da SSP. Apresentam-se o projeto da unidade de

umidificação do gás inerte, o plano experimental executado e comparações entre os resultados experimentais obtidos em laboratório e o desempenho da planta.

## **PARTE V – O REATOR HETEROGÊNEO NÃO-ADIABÁTICO DA SSP**

**Capítulo 8:** *Modelo Dinâmico do Reator Industrial da SSP* - Esse capítulo apresenta uma revisão bibliográfica sobre a modelagem dinâmica da policondensação. Apresentam-se a modelagem do reator industrial, a estimação de parâmetros de transporte de massa e energia a partir dos dados industriais e simulações do reator.

**Capítulo 9:** *Conclusões e Perspectivas* - Apresenta considerações gerais sobre esta tese e a SSP em âmbito geral.

A maior parte dessa tese foi dedicada ao PET e desenvolvida no *Laboratório de Modelagem, Simulação e Controle de Processos (LMSCP)* do Programa de Engenharia Química da COPPE/UFRJ. Enquanto que os resultados experimentais para poliamidas foram desenvolvidos no *Laboratory of Polymer Technology (LPT)* da School of Chemical Engineering da National Technical University of Athens, durante período de doutorado-sanduíche. Essa tese faz parte da linha de Modelagem, Simulação e Controle de Sistemas de Polimerização, estando intimamente relacionada ao tese de doutorado de OLIVEIRA (2006).

### **1.1 Referências Bibliográficas**

- ABIPET, *O Que é PET*. Disponível em: <<http://www.abipet.org.br>>. Acesso em: 9 fev. 2007.
- BESNOIN, Z, AI-URAINI, A-A., JAMJOOM, M., AI-KHALID, A., AI-HAFEZ, M., ALI, SYED, 2002, "Acetaldehyde Generation in Polyethylene Terephthalate Resins for Water Bottles", *Journal of Macromolecular Science-Part A-Pure and Applied Chemistry*, v. A39, n. 12, pp. 1407-1433.
- CHARAF, F., 2005, "The Polyamide Chain", *6<sup>th</sup> World Congress Polyamide 2005*, Congress Proceedings, Duesseldorf, Germany.
- LEVCHIK, S. V., WEIL, E. D., LEWIN, M, 1999, "Review - Thermal Decomposition of Aliphatic Nylons", *Polymer International*, v. 48, pp. 532-557.
- LURGI, *Lurgi A G*. Disponível em: <<http://www.lurgi.com>>. Acesso em: 1 set. 2008, 9:10:05.
- BERTELLI, C., 2005, "Recycling PET: Bottle to Bottle Process Application", *Polyester, 10th World Congress*, Amsterdam, The Netherlands, 13-15 December.
- OLIVEIRA, J. A., 2006, *Oligomerização e Policondensação em Estado Fundido do Poli(tereftalato de etileno) – Estudo Experimental e de Modelagem da Curva de Distribuição de Pesos Moleculares*, Tese de Doutorado, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.



# 1 PARTE I – O PET e a PA 66

## O Processo de Polimerização Industrial em Estado Sólido

---



---

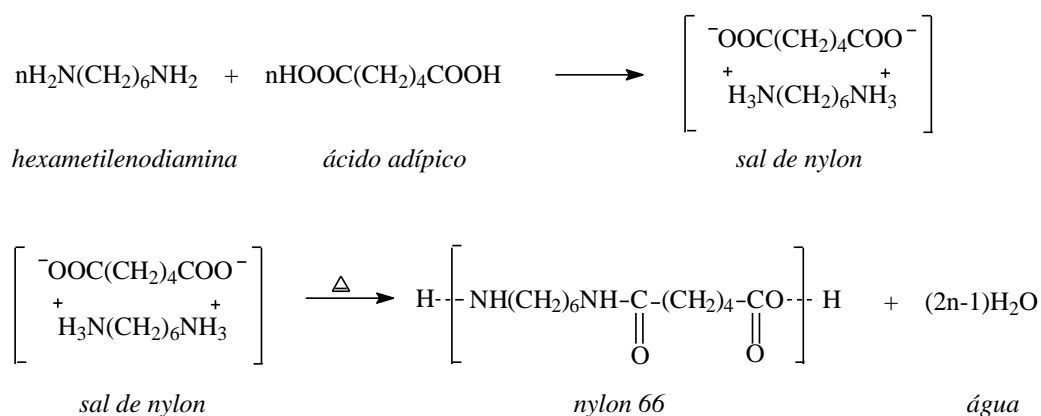
Este capítulo apresenta o PET, a PA 66 e o processo industrial de polimerização em estado sólido estudado nesta tese.

---

## 2.1 Poli (Tereftalato de Etileno) e Nylon 66

Em 1847, Berzelius, um cientista sueco, aquecendo glicol com ácido tartárico sintetizou o primeiro poliéster na forma de um sólido branco amorfo de natureza resinosa. Entretanto, o interesse científico pelos poliésteres só avançaria após pesquisas da DuPont no final da década de 20, em que Kienle investigou a síntese a partir de ácidos insaturados e Carothers a partir de monômeros alifáticos, quem descobriu a capacidade dos poliésteres de formar fibras (ABIPET, 2007) <sup>2.1</sup>. Tais estudos foram estendidos a poliésteres aromáticos e de alta cristalinidade por Whinfield e Dickson, que descobriram o PET (WHINFIELD e DICKSON, 1941). A partir da década de 50 foi comercializado na forma de fibras Dracon™ pela E. I. DuPont de Nemours e Co., Inc. (USA), anos mais tarde como Terilene™ pela ICI Ltda. (U.K.) (MARK *et al.*, 1990) e somente no início da década de 70 começou a ser utilizado pela indústria de embalagens. Em 1985, já eram contabilizadas no mundo mais de 250 plantas de produção de fibras de PET, muito embora esse polímero só tenha chegado ao Brasil em 1988 (ABIPET, 2007) <sup>2.1</sup>.

Em 1938, E. I. DuPont de Nemours anunciaram o desenvolvimento do nylon, a primeira fibra sintética de polímero, idealizada para reproduzir as propriedades da seda. Com este objetivo, nylon 66 foi desenvolvido por Carothers (Du Pont) ao investigar a síntese de polímeros que, tal como a seda, fossem estruturados por ligações amida, dando origem então às poliamidas (nylons). O nylon 66 ou poli(hexametileno adipamida), segundo a IUPAC, é também conhecido por nylon 6,6, poliamida 66 e PA 66, nomenclatura que reflete a quantidade de átomos de carbono presente nos monômeros originais.

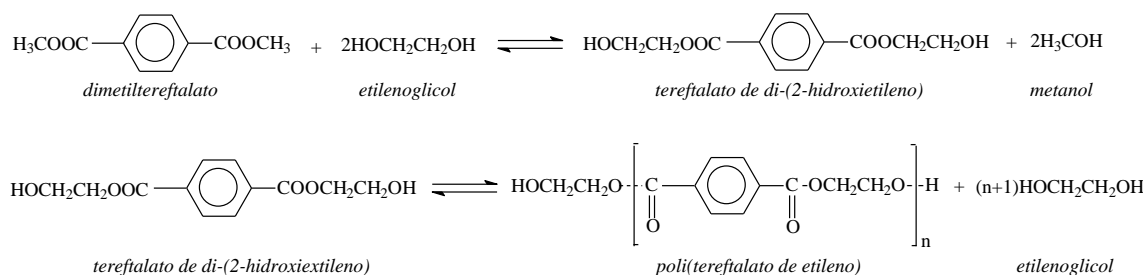


**Figura 2.1** Rota sintética de amidação para o nylon 66 durante a MSP

Esta poliamida é formada em duas etapas: uma reação ácido-base entre ácido adípico e hexametilenodiamina, levando ao sal carboxilato de amônio; seguida por uma etapa de aquecimento onde há a formação de ligações estruturais amidas através de uma reação de condensação (Figura 2.1).

<sup>2.1</sup> ABIPET – Associação Brasileira da Indústria do PET.

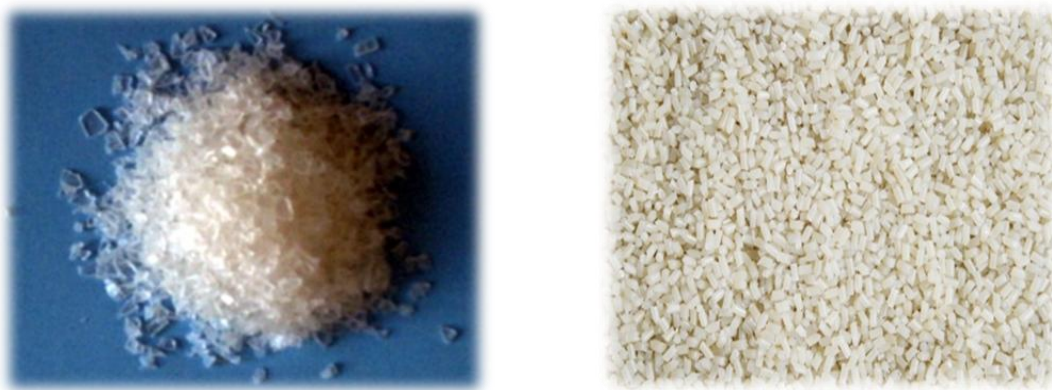
Na prática, ambas as etapas podem ser combinadas numa única operação, simplesmente aquecendo os monômeros juntos. Essa rota é conhecida como amidação e pode ser realizada utilizando-se como precursor o sal da PA 66 fundido ou em estado sólido (Figura 2.1) ou o próprio nylon 66 numa pós-polymerização. À título ilustrativo, um fluxograma do processo industrial de Amidação da companhia Pall Corporation é mostrado no Apêndice 2.1. Em linhas gerais, esse processo segue o denominado método melt-spinning, originalmente proposto por Carothers em 1931, onde o polímero é primeiramente polymerizado em estado fundido, sendo sucessivamente extrudado, resfriado, seco e armazenado.



**Figura 2.2** Rota sintética de transesterificação para o PET durante a MSP

A rota de transamidação não é tão comum quanto a amidação para a PA 66. Assim como a rota de Transesterificação para o PET (Figura 2.2) é menos difundida comercialmente (YAO e RAY, 2001) do que a Esterificação (Figura 7.1). Polymerizações de nylons e de PET são frequentemente desenvolvidas na presença de compostos catalíticos de fósforo (SALAMONE, 1996) e de antimônio, respectivamente. Embora catalisadores de titânio (Apêndice 2.1) sejam também usados para ambos os polímeros. PET e a PA 66 têm em comum o fato de serem polímeros de condensação, fato determinante para a investigação da SSP destes dois polímeros nesta tese.

O PET é um termoplástico, polar, linear, contendo grupos aromáticos e de éster carboxílico, atóxico e pouco reativo. Isto o torna resistente a ácidos fracos, álcalis fracos, óleos, hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos, cetonas, álcoois, glicóis e éteres. Entretanto, tem limitada resistência às intempéries, degradando-se por exposição continuada à radiação ultravioleta, ao calor, à umidade, à ação do oxigênio e a poluentes atmosféricos (FAKIROV, 1985). Segundo a IUPAC, a denominação e a sigla adequada para este polímero são poli(oxitereftaloíla de oxietileno) e PETP. Enquanto o nylon 66 é uma poliamida alifática, de elevado ponto de fusão, alta resistência a tensão e rigidez, cuja resistência mecânica pode ser aumentada se o polímero for reforçado com fibra de vidro. Apresenta também, ótimas propriedades elétricas, ausência de toxicidade e grande resistência química (PAPASPYRIDES e VOUYIOUKA, 2009). As Figuras 2.3 e 2.4 apresentam a PA 66 e o PET em condições de diferentes massas molares e cristalinidade. Nas fotografias à esquerda nestas figuras, visualizam-se os polímeros em estado amorfo. A elevação do grau de cristalinidade diminui a transparência da resina, tal é mostrado pelas fotos à direita.



**Figura 2.3** Partículas de Nylon 66 da INVISTA (à esquerda) e Nylon 66 da Terez (à direita)

Polímeros em estado sólido, quando aquecidos acima de sua temperatura de transição vítrea, podem cristalizar (WHITEHEAD, 1977). Esse tipo de evento pode ocorrer, portanto, já nos estágios de secagem antecessores da etapa de cristalização numa planta de polimerização em estado sólido.



**Figura 2.4** PET Amorfo (Precursor - à esquerda) e PET Semi-Cristalino (Produto final - à direita) da SSP

Uma planta de polimerização em estado sólido (SSP) é, via de regra, precedida por uma planta de polimerização em estado fundido (MSP). De modo que, o pré-polímero da SSP é alimentado em estado amorfo. A seção seguinte detalha o processo industrial em estado sólido de PET estudado nesta tese.

## 2.2 Descrição do Processo Industrial da BRASKEM

A planta industrial de SSP estudada nesta tese (Apêndice 2.2) é situada no Pólo Petroquímico de Camaçari, destinando-se à produção de polímero padrão garrafa. É uma concessão de uso da tecnologia UOP Sinco<sup>2.2</sup> (Apêndice 2.3), cuja rota sintética segue o mecanismo de transesterificação.

---

<sup>2.2</sup> UOP Sinco s.r.l., Sinco Ricerche S.P.A. de Tortona, Itália, uma das maiores vendedoras da tecnologia da SSP (BERTELLI, 2005)

Esse mecanismo dá origem ao homopolímero de PET. Todavia, o PET homopolímero cristaliza muito rápido, requerendo condições de processamento muito precisas para se obter a transparência do produto final desejada. Esse é o argumento para que o homopolímero, em geral, não seja utilizado comercialmente, preferindo-se copolímeros que cristalizam mais lentamente. Então, o comonômero utilizado neste processo é o ácido isoftálico (IPA), que por sua vez é incorporado à polimerização em fase fundida, na forma oligomérica após reação com etilenoglicol.

A SSP dessa planta engloba quatro etapas distintas e duas seções de utilidades (NPU e Sistema de Aquecimento), conforme é descrito abaixo e pelo fluxograma de engenharia (Apêndice 2.2).

- **Despoeiramento e Pré-cristalização**

As partículas oriundas da MSP são alimentadas ao silo misturador (ou de purga) [T-1] e, em seguida são transferidos ao silo alimentador da SSP [T-2]. Estas operações de carga e descarga são controladas automaticamente por um sistema de controle de nível. O transporte da fase densa é feito sob pressão de ar comprimido a  $7 \text{Kg.cm}^{-2} \text{g}$ . As partículas amorfas são transferidas através de uma válvula rotativa [V-1] ao pré-cristalizador [S-1]. Este equipamento é um leito fluidizado, cujo perfil térmico é estabelecido por fluxo de nitrogênio em contracorrente. O nitrogênio efluente do pré-cristalizador é processado por ciclones gêmeos [C-1] e por um filtro [F-1] para eliminar impurezas. Este gás é então reciclado para o soprador [B-1] e depois aquecido de  $165^{\circ}\text{C}$  a  $205^{\circ}\text{C}$  em um trocador [H-2] cujo fluido da camisa é o HTM (também chamado Dowtherm, óleo diatérmico produzido pela *DOW Chemical Company*). A fluidização do leito é controlada pela velocidade do gás de arraste. O gás purgado deste ciclo é soprado para uma unidade de purificação de nitrogênio (NPU) para oxidar o teor de acetaldeído residual.

O aquecimento neste estágio evita a aglomeração de partículas e promove a cristalização. A operação em contracorrente permite o despoeiramento do polímero e a remoção de finos. A cristalização precede a etapa de reação porque o PET amorfo é mais susceptível à produção de pó e finos. A presença de finos é indesejável na polimerização em estado sólido, uma vez que podem alterar sensivelmente as trocas térmicas no estágio de reação. O fluxo de nitrogênio é responsável também pela remoção de voláteis (etilenoglicol, acetaldeído, água, oligômeros residuais etc) existentes no interior da partícula nesta etapa.

- **Cristalização**

As partículas são transportadas do pré-cristalizador para a seção de cristalização através da válvula rotativa [V-2]. Esta seção é constituída por dois cristalizadores encamisados em série [S-2] e

[S-3]. Os cristalizadores são constituídos por leitos que contêm em seu interior um “Transportador Parafuso Tipo Pás” em rotação permanente. Estes cristalizadores são aquecidos por recirculação de HTM no interior do transportador e na camisa, cuja temperatura é mantida sob controle. O fluxo de N<sub>2</sub> vindo da NPU vai diretamente para o [S-3] e é retro-alimentado deste para o [S-2]. Esta seção da planta completa a cristalização iniciada na etapa anterior, com temperatura de operação variando entre 188-210°C. O N<sub>2</sub> efluente desta seção é encaminhado do [S-2] a um ciclone [C-2] para recuperação. Estima-se que o tempo de residência médio nas seções de pré-cristalização e cristalização é de 1h.

- **Reação**

As partículas cristalizadas são alimentadas ao reator de policondensação [R-1] através da válvula rotativa [V-3]. O reator de polimerização é um vaso cilíndrico vertical encamisado de 24,995m de altura e 3,6m de diâmetro. A operação é conduzida em leito deslizante. A razão mássica nitrogênio-partícula adotada é 0,41. O nitrogênio e o HTM, que fluem em contracorrente em relação à entrada da fase densa, são alimentados respectivamente a 190°C e 196°C. A temperatura de alimentação de ambas as correntes é controlada. Entretanto, a vazão de HTM para a camisa do reator é ajustada no campo pelo operador. O nível, que também determina o tempo de residência do reator, é uma variável controlada através da manipulação da rotação da válvula [V-4] a jusante do reator. O reator é projetado para que a viscosidade intrínseca aumente uniformemente ao longo de seu comprimento até o nível desejado. Estima-se que o tempo de residência médio neste estágio da planta seja em torno de 12h.

- **Resfriamento**

Após a reação, as partículas são encaminhadas a um leito fluidizado por nitrogênio [CO-2] para resfriamento e remoção de finos. A bifurcação da corrente de nitrogênio para [R-1] e para [CO-2] é feita por controle manual. A resina de PET é resfriada até 60°C, encaminhada ao silo de purga [T-3] e depois ao silo de estocagem [T-4] para posterior comercialização.

- **NPU**

A NPU é a seção de utilidades para purificação de N<sub>2</sub>. Todas as correntes de N<sub>2</sub> efluentes das seções de cristalização e reação são encaminhadas ao ciclone [C-2], que é sucedido por diversas operações unitárias até que a corrente seja alimentada ao reator da NPU [R-2]. O reator catalítico converte subprodutos voláteis e impurezas orgânicas em CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O. A jusante desse reator é posicionado um analisador-controlador para medir o teor de O<sub>2</sub> no gás, pois o excesso de O<sub>2</sub> pode levar à degradação termooxidativa da resina. O gás efluente de [R-2] é usado como fluido de aquecimento para as camisas

dos trocadores [H-3] e [H-5] e o cristalizador [S-3]. Após [H-5], o fluxo é resfriado em [CO-1] e secado num leito de peneiras moleculares [D-1]. Em seguida, o gás é filtrado em [F-3] onde atinge especificação para entrar em contato direto com o PET no leito fluidizado [CO-2]. A corrente de gás que emana desse equipamento é, ainda, relativamente pura, mas para uma remoção eficiente de finos é submetida ao ciclone [C-3], ao filtro [F-4] e à ventilação em [B-4]. Esse N<sub>2</sub> purificado é realimentado ao reator da SSP em um circuito fechado para reduzir seu consumo na planta.

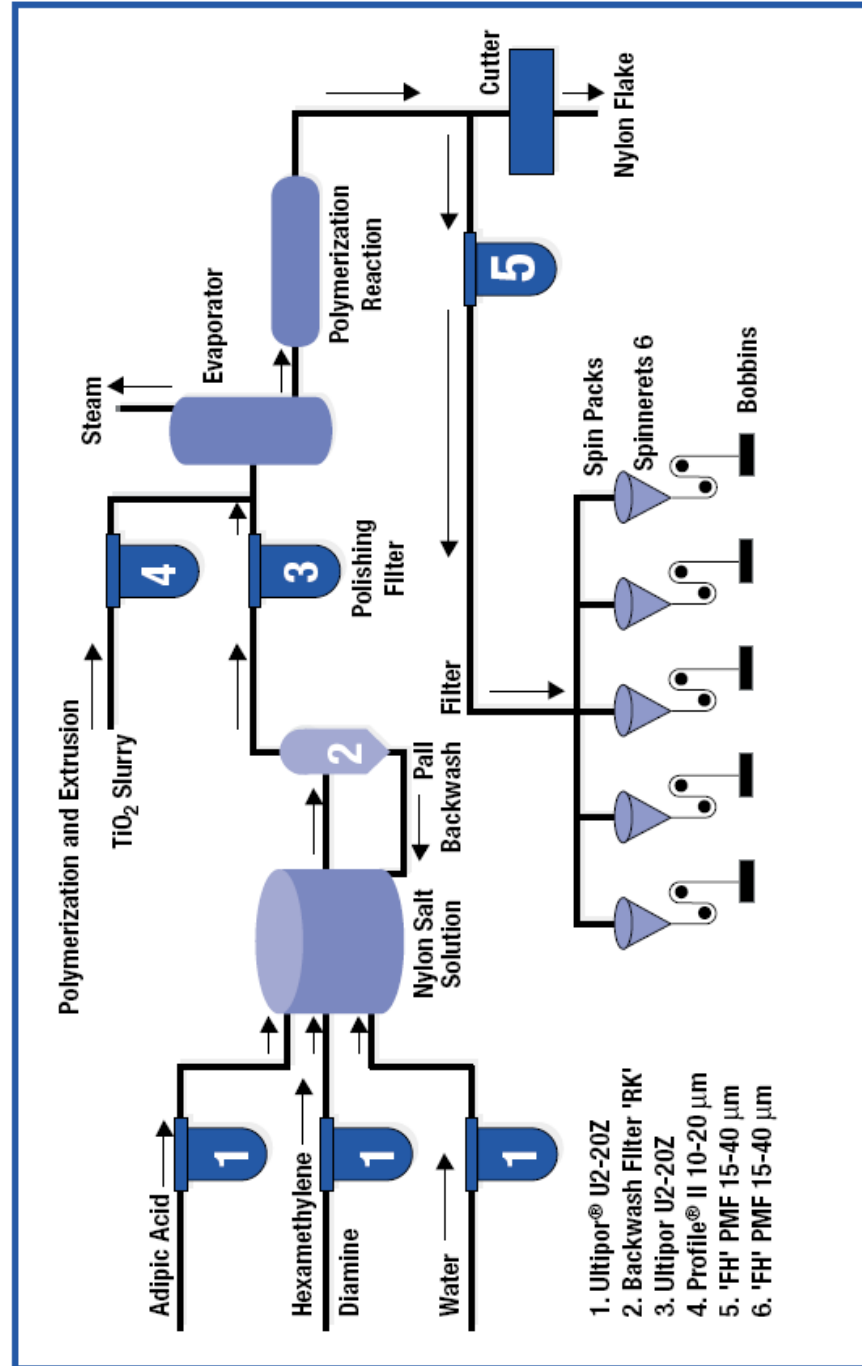
- **Sistema de Aquecimento da SSP**

O aquecimento da planta é realizado pelo circuito de HTM, um óleo diatérmico aquecido no trocador [H-1] a 315°C e distribuído ao aquecedor de N<sub>2</sub> [H-2], às pás e camisas dos cristalizadores [S-2] e [S-3] e para a camisa do reator. O óleo efluente é realimentado à bomba de sucção [P-1] a partir da qual o ciclo é reiniciado. O desenho da bomba de alimentação [P-2] e da válvula de controle representa quatro sistemas idênticos e independentes, para cada um dos usuários. O controle da temperatura do HTM é feito manipulando-se a abertura dessa válvula para cada um dos usuários.

## 2.3 Referências Bibliográficas

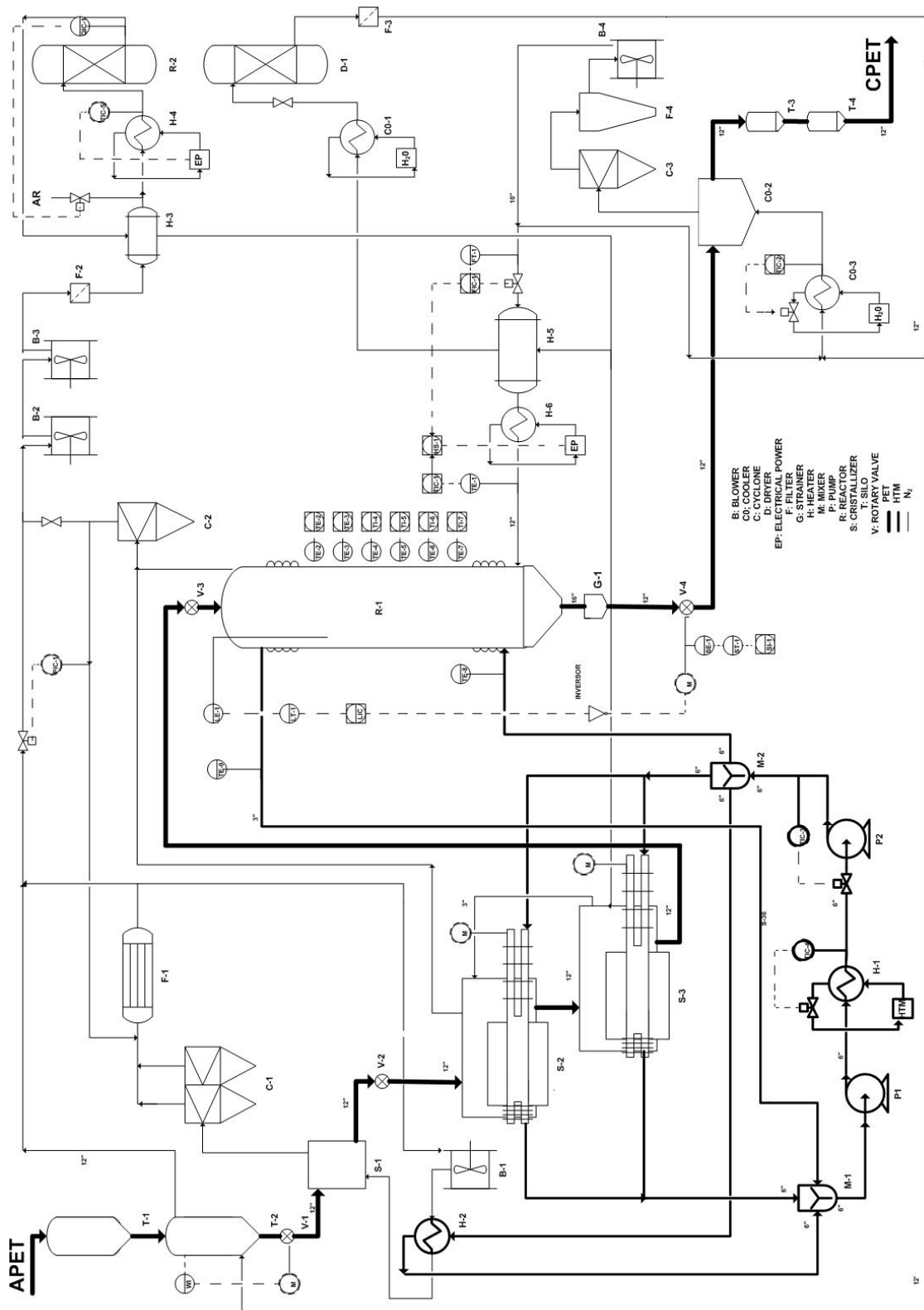
- ABIPET, *O Que é PET*. Disponível em: <<http://www.abipet.org.br>>. Acesso em: 9 fev. 2007.
- PALL Corporation, *Application Guide*. Disponível em: <<http://www.pall.com>>. Acesso em: 17 jan. 2010.
- FAKIROV, S., 1985, *Structure and Properties of Polymers*, 1 ed. Sofia, Sofia Press.
- MARK, H. F., BIKALES, N. M., OVERBERGER, C. G., MENGES, G., 1990, *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, 2 ed. v. 12 New York, Wiley-Interscience.
- BERTELLI, C., 2005, "Recycling PET: Bottle to Bottle Process Application", *Polyester, 10th World Congress*, Amsterdam, The Netherlands, 13-15 December.
- SALAMONE, J. C., 1996, *Polymeric Materials Encyclopedia*, 1 ed. v. 7. CRC Press, U.S.A.
- PAPASPYRIDES, C., VOUYIOUKA, S., 2009, *Solid State Polymerization*, 1 ed. John Wiley & Sons, New Jersey.
- WHINFIELD, J. R., DICKSON, J. T., 1941, British Patent 578.079.
- WHITEHEAD, B. D., 1977, "The Crystallization and Drying of Polyethylene Terephthalate", *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development*, v.16, pp 341-346.

## Nylon 66 Fiber Production





Apêndice 2.2 – Fluxograma Simplificado da Planta Industrial de SSP de PET da BRASKEM





# **3** A PARTE II – A FASE SÓLIDA DE PET

## **A Viscosidade Intrínseca e o Acetaldeído – Modelo de Partícula**

---

Este capítulo apresenta uma revisão bibliográfica sobre a modelagem da cinética e os fenômenos de transferência de massa na partícula de PET durante a SSP. Apresentam-se a modelagem da partícula, o plano experimental executado em escala de laboratório, a estimação de parâmetros cinéticos, de equilíbrio, de transporte e de Mark-Houwink, bem como a validação e simulações desse modelo.

---

### 3.1 Revisão Bibliográfica

**“The area of solid state polycondensation remains a challenging one.**

**In particular, the chain end diffusivities being low,  
the segmental motion is critical  
and their role in governing the total process of solid  
state polycondensation is not fully appreciated.”**

RAVINDRANATH e MASHELKAR (1986h)

**“This process**

**is still not particularly well-understood and the open**

**literature contains incoherent, and occasionally conflicting data and models.”**

GANTILLON, SPITZ, MCKENNA (2004a)

O mecanismo de polimerização por policondensação que dá origem ao PET é resultante da combinação de duas espécies monoméricas bifuncionais: um diol (em geral, glicol ou um bifenol) e um diéster (ou um diácido). A reação forma espécies oligoméricas (BHET) e provoca a eliminação de uma ou mais moléculas de tamanho ordinário (condensado ou subprodutos voláteis). Esta etapa de reação monomérica-oligomérica ocorre predominantemente em fase fundida. A tecnologia de produção consagrou duas rotas sintéticas industriais: a *transesterificação* e a *esterificação direta* <sup>3.1</sup> (RAVINDRANATH e MASHELKAR, 1986a).

No passado, a *Esterificação Direta* era preterida porque o diácido usado (ácido tereftálico, TPA) é insolúvel numa série de solventes industriais e não funde na faixa de temperatura de operação. Todavia, esta tecnologia tem sido desenvolvida para sistemas heterogêneos, tornando essa rota cada vez mais atraente, pois é menos sensível a impurezas, gera mais dietilenoglicol (DEG) e conduz à maiores conversões. Segundo DUH (2001), no processo via tereftalato de dimetila (DMT) os teores de grupos carboxílicos são mais baixos e os grupos metílicos do próprio DMT não reagem em sua maioria, permanecendo inativos durante a MSP e a SSP, implicando em taxas mais baixas de reação. É também conhecida uma terceira rota sintética que combina TPA com óxido de etileno; no entanto, tal rota não se tornou comercial por razões de segurança, associadas ao manuseio desse óxido orgânico (GANTILLON *et al.*, 2004a).

---

<sup>3.1</sup> Esterificação Direta - Rota que usa etilenoglicol e ácido tereftálico como precursores para polimerização em estado fundido.

Para que se produza PET com massas molares superiores a 20 000Da, independente da rota sintética considerada, é necessário conduzir a polimerização em estado sólido (CHEN *et al.*, 1969; CHANG, 1970; SCHAFF *et al.*, 1981; CHANG *et al.*, 1983). A elevação de temperatura na MSP visando aumentar a massa molar causa aumento de reações paralelas de degradação. Além disso, a resina em fase fundida e com massa molar média em torno de 20 000Da apresenta níveis críticos de viscosidade. Nesses casos, a resistência à transferência de massa impõe limites difusionais importantes ao crescimento de cadeia. Por essa razão prática, a operação de SSP sempre sucede à MSP.

Reações de policondensação são reversíveis, de forma que subprodutos voláteis gerados devem ser removidos do meio para que o crescimento da cadeia (Figura 3.3.1 e 3.3.6) atinja extensão apreciável. Este efeito pode ser obtido operando-se sob vácuo, embora freqüentemente se utilize N<sub>2</sub> para carrear os voláteis e assim deslocar o equilíbrio químico na direção de formação de PET. Outros benefícios do uso de N<sub>2</sub>, além do *efeito carreador* de voláteis, são: *efeito diluente* (mantém baixa a pressão parcial das espécies e aumenta a força motriz para a transferência de massa), *efeito de agitação* (melhora a troca térmica na interface gás-sólido) e *efeito de inertização* (previne o sistema de degradação oxidativa).

SECOR (1969) relatou que as taxas de policondensação dependem da identidade química do gás inerte. Isso parece indicar a importância da transferência de calor e massa nesse processo. HSU (1967) realizou experimentos com partículas entre 0,18-0,25mm, massa molar média em torno de 16 500Da e encontrou que a massa molar média em número era sucessivamente maior quando se utilizava N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> e He. RAVINDRANATH e MASHELKAR (1990) e ZHI-LIAN *et al.* (1995) descartaram a possibilidade de justificar os resultados de HSU considerando exclusivamente a resistência na fase gás, porque a difusividade do EG em N<sub>2</sub> é quase idêntica à do EG em CO<sub>2</sub>. DEVOTTA e MASHELKAR (1993) consideraram que na SSP a absorção de gás inerte ocorre simultaneamente à dessorção de EG. Assim, propuseram que quando diferentes gases são usados, estes podem ser absorvidos e solubilizados a taxas diferentes no polímero. Em decorrência disto, o volume livre para a difusão de subprodutos de reação pode ser mudado significativamente. Portanto, a influência da identidade do gás na taxa de reação não seria química, mas física. Aplicaram a Teoria do Volume Livre e concluíram, através de simulação, que a taxa de absorção de He é muito maior que as taxas de absorção de N<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub>. MALLON *et al.* (1998), por sua vez, afirmaram que não existem diferenças significativas nas massas molares obtidas na SSP de PET quando se utilizam diferentes gases de purga. GANTILLON *et al.* (2004a) comentaram que não é possível tecer comparações entre os resultados experimentais de HSU (1967) e MALLON *et al.* (1998) porque foram tomados em condições experimentais absolutamente diferentes. CHANG *et al.* (1983) mostraram que o uso de alto vácuo, comparado ao uso de N<sub>2</sub>, resulta em valores maiores de viscosidade intrínseca e menor produção de grupos ácidos durante a reação, quando comparados aos valores obtidos sob atmosfera de N<sub>2</sub>. FAKIROV (1985) afirmou que não parece haver diferenças significativas entre os resultados obtidos com N<sub>2</sub> ou vácuo na SSP. Porém, segundo AHARONI

(2002), o uso de N<sub>2</sub> a pressões reduzidas resultaria em melhor desempenho da operação da SSP que aquela obtida com o uso do N<sub>2</sub> à pressão ambiente ou alto vácuo. Isto parece indicar que a solubilização do gás na matriz polimérica auxiliaria a remoção de voláteis. MA *et al.* (2003) observaram que, para partículas de 180µm a 250°C e sob vácuo, a reação da SSP prossegue a taxas mais rápidas e em maior extensão. Supuseram então que um novo mecanismo de reação se desenvolvesse, uma vez que identificaram nas paredes do reator as espécies sublimadas: TPA, MHET(tereftalato de metil 1,2-hidroxietileno), BHET e oligômeros cíclicos. A influência da identidade química do gás carreador é um exemplo claro do quão polêmico e indefinido um tema essencial pode permanecer na literatura.

A polimerização em estado sólido é conduzida em temperaturas mais baixas que na MSP, ou seja, entre 200-240°C. Qualquer temperatura nesse intervalo é superior ao ponto de transição vítrea do polímero, assegurando assim que as cadeias tenham mobilidade suficiente para reagirem. Ao mesmo tempo, essas temperaturas são muito menores que o ponto de fusão da resina, o que minimiza a possibilidade de degradação, de geminação e de coalescência de partículas no reator. RAVINDRANATH e MASHELKAR (1990) calcularam que uma redução de 285 para 230°C, diminui a taxa de policondensação seis vezes em magnitude, enquanto a taxa de degradação de grupos decai em torno de 40 vezes. Baseando-se nas energias de ativação do processo, afirmaram ainda que as etapas de degradação são muito mais afetadas pela temperatura do que as etapas de crescimento. Isto indicaria que processos realizados em temperaturas mais baixas resultam em massas molares mais altas.

Muitas publicações sobre a SSP de PET são dedicadas essencialmente à investigação experimental das mudanças de concentração de espécies no pré-polímero amorfo e de propriedades como viscosidade intrínseca e cristalinidade com o avanço da reação. Cita-se, entre outros: GOODINGS (1961), HSU (1967), WHITEHEAD (1977), CHANG *et al.* (1983), KOKKALAS *et al.* (1995), MALLON *et al.* (1998), HUANG e WALSH (1998), AHARONI (2002), BASHIR *et al.* (2002), KIM e JABARIN (2003b), KIM *et al.* (2003), MA *et al.* (2003), GANTILLON *et al.* (2004a, 2004b, 2004c, 2004). Um número comparável de autores devota-se à concepção de modelos fenomenológicos.

Na Tabela 3.1 são resumidas as características gerais desses modelos: reações utilizadas, condições de contorno da partícula e parâmetros estimados com a respectiva referência dos dados de origem. Dentre os dezesseis modelos mostrados na tabela abaixo, só três deles consideram condição de contorno convectiva para a concentração interfacial de voláteis. Somente a condição de contorno convectiva permite avaliar o efeito da resistência em função da variação da vazão do gás carreador, difusividade de voláteis intrapartícula etc. Ou seja, a maioria dos trabalhos pressupõe que a concentração de voláteis na superfície da partícula é nula ou constante. Essa é uma representação precária do ponto de vista de simulação, cujos autores adeptos não apresentaram dados empíricos que suportassem essa afirmação.

TABELA 3.1. Modelos de Partícula Fenomenológicos para Polimerização do PET

REFERÊNCIA – MODELO	REAÇÕES**	RAIO = 0	RAIO = r <sub>sup</sub>	PARÂM. ESTIMADOS	REFER. – DADOS
CHANG (1970)	----	$\frac{\partial C}{\partial r} = 0$	$C_{sup}$	$D$	CHANG (1970)
CHEN e CHEN (1987)	1, 6	$\frac{\partial C_{eg}}{\partial r} = 0$	$C_{eg} = 0$	-----	CHEN e CHEN (1987)
RAVINDRANATH e MASHELKAR (1990)	1	$\frac{\partial C_{eg}}{\partial r} = 0$	$C_{eg}$	$D_{eg}, k_1, E_{eg}$	HSU (1967) CHEN et al. (1969) CHANG (1970)
DEVOTTA e MASHELKAR (1993)	1-8	$\frac{\partial C_i}{\partial r} = 0$ $i = eg, w, aa$	$\frac{\partial C_i}{\partial r} = hm_i(C_i^S - C_i^G)$ $i = eg, w, aa$	-----	HSU (1967) CHANG (1970)
YOON et al. (1993)	1-8	$\frac{\partial C_i}{\partial r} = 0$ $i = eg, w, aa, deg$	$C_i = 0$ $i = eg, w, aa, deg$	$D_{aa}, D_{eg}, D_{deg}$	CHEN e CHEN (1987)
ZHI-LIAN et al. (1995)	1, 6	$\frac{\partial C_i}{\partial r} = 0$ $i = eg, w$	$C_i$ $i = eg, w$	$k_1, k_6,$ $C_i, D_i, i = eg, w$	ZHI-LIAN et al. (1995)
GAO et al. (1997)	1	$\frac{\partial C_{eg}}{\partial r} = 0$	$C_{eg}$	$k_a, D_{eg}, C_{eg}$	GAO et al. (1997)
WU et al. (1997)	1, 2 6, 7, 8	$\frac{\partial C_i}{\partial r} = 0$ $i = eg, w, a$	$C_i = 0$ $i = eg, w$	-----	WU et al. (1997)
KANG (1998)	KANG (1998)	$\frac{\partial C_i}{\partial r} = 0$ $i = eg, w, aa$	$C_i = 0$ $i = eg, w, a$	$A_{eg}, A_w, A_{aa}$ $A_p, E_p$	CHEN e CHEN (1987)
MALLON e RAY (1998a, 1998b**)	1, 2 5, 6 7, 8	$\frac{\partial C_i}{\partial r} = 0$ $i = eg, w, aa$	$C_i = 0$ $i = eg, w, aa$	$D,$ $k_c, A_c, B_c$	CHANG (1970) JABARIN e LOFGREN (1986) JABARIN (1987a)
GOODNER et al. (2000)	1	$\frac{\partial C_{eg}}{\partial r} = 0$	$C_{eg} = 0$	-----	WU et al. (1997)
WANG e DENG (2002)	KANG (1998)	$\frac{\partial C_i}{\partial r} = 0$ $i = eg, w, aa$	$C_i = 0$ $i = eg, w, aa$	$D_{aa}$	JABARIN e LOFGREN (1986)
KIM e JABARIN (2003a)	KANG (1998)	$\frac{\partial C_i}{\partial r} = 0$ $i = eg, w, aa$	$C_i$ $i = eg, w, aa$	$k_o$	KIM e JABARIN (2003a)
LEE et al. (2003)	implícitas	$\frac{\partial C_i}{\partial r} = 0$ $i = eg, w, aa$	$C_i$ $i = eg, w, aa$	-----	CHANG (1970) DUH (2001)
ALGERI e ROVAGLIO (2004)*; LUCAS et al. (2007) *, #	KANG (1998)	$\frac{\partial C_i}{\partial r} = 0$ $i = eg, w, aa$	$\frac{\partial C_i}{\partial r} = hm_i(C_i^S - C_i^G)$ $i = eg, w, aa$	$D_i$ $i = eg, w, aa$ #	DADOS INDUSTRIAIS #

\*\*Os índices em Reações na Tabela 3.1 referem-se ao esquema de reações da Figura 3.3. \*Modelos de Reator e não Modelos de Partícula.

Para o processo estudado observou-se que a geometria da partícula não muda durante a SSP, assim como as dimensões da partícula também não mudam apreciavelmente durante o processamento (LUCAS *et al.*, 2007). RAVINDRANATH e MASHELKAR (1990) mostraram, por simulações, o quão relevante é a morfologia de partícula para um processo controlado por difusão. Observaram que o grau de polimerização é sempre máximo para partículas esféricas e mínimo para partículas planas.

Muitos modelos assumem partícula cúbica (CHANG, 1970; RAVINDRANATH e MASHELKAR; 1990), esférica (CHEN *et al.*, 1969; DEVOTTA e MASHELKAR, 1993; KANG, 1998, MALLON e RAY, 1998a; ALGERI e ROVAGLIO, 2004), cilíndrica (RAVINDRANATH e MASHELKAR, 1990) e mesmo plana (CAI *et al.* 1990, ZHI-LIAN *et al.*, 1995). Porém, frequentemente o PET comercial é cilíndrico e de seção transversal aproximadamente elíptica. LUCAS *et al.* (2007) reportaram que as partículas do processo industrial por eles estudadas eram cubóides. Contudo, estes autores usaram geometria esférica em sua modelagem. É possível que exista para um processo real uma distribuição de tamanhos e de formas geometricamente não tão perfeitas como estas idealizações. Isto exigiria que os trabalhos fizessem avaliações desse efeito em relação aos seus dados experimentais. Porém, isto não tem sido observado.

Uma série de dez trabalhos publicados por MASHELKAR e colaboradores [RAVINDRANATH e MASHELKAR (1981, 1982a, 1982b, 1982c, 1982d, 1982e, 1983, 1984a, 1984b, 1990) e DEVOTTA e MASHELKAR (1993)] se tornou clássica na literatura de modelagem de PET. Todavia, só os dois últimos são dedicados à modelagem da polimerização em fase sólida. RAVINDRANATH e MASHELKAR (1982e) foram pioneiros ao proporem um mecanismo de transesterificação para o estágio de policondensação da MSP. Do ponto de vista químico, idêntico mecanismo ocorre na SSP (Figura 3.3).

A maioria dos modelos da polimerização em estado sólido publicados na literatura (Tabelas 3.1 e 3.3), independente da rota sintética considerada, tem caráter limitado à partícula, pois se restringem à descrição do mecanismo reacional e/ou de transporte intrapartícula. Salvo exceções, tais modelos propostos não descrevem a dinâmica do reator de polimerização. Então, poderiam ser interpretados como modelos *plug-flow* isotérmicos em estado estacionário ou como modelos de reatores em batelada. Contudo, essas interpretações não são realísticas em relação aos processos industriais de SSP, em que a operação em geral ocorre em regime contínuo e transiente. Logo, tais modelos podem ser descritos como “modelos de partícula”.

A estrutura matemática destes modelos (Tabelas 3.1 e 3.3) está intrinsecamente relacionada à hipótese da existência de uma etapa cinética determinante no interior da partícula. De modo que, os mesmos podem então ser classificados como descrito a seguir:



- **Puramente cinéticos**

**Hipótese:** A taxa de difusão é muito maior que a taxa de reação química; logo, a concentração de voláteis pode ser assumida igual a zero ao longo da partícula. Diz-se que o sistema opera em regime cinético. Alguns exemplos desse tipo de abordagem são: RAVINDRANATH e MASHELKAR (1990), ZHI-LIAN *et al.* (1995) e GAO *et al.* (1997) mostrados na Tabela 3.1, e WALAS (1959), BAMFORD e WAYNE (1969), CHEN *et al.* (1969), DROSHER e WEGNER (1978), SCHAAF *et al.* (1981), GAYMANS *et al.* (1982), JABARIN e LOFGREN (1986), KARAYANINDIS *et al.* (1991) e DUH (2001, 2002a, 2002b), mostrados na Tabela 3.3.

Estes autores apresentaram modelos simplistas, que admitem reações de crescimento irreversíveis e desprezam a existência de reações laterais, tais como as reações de degradação. Por esta razão, as simulações mostram um comportamento monótono e linear de crescimento da viscosidade intrínseca ao longo do tempo. Embora as constantes cinéticas tenham sido estimadas a partir de dados da SSP, mas considerando apenas a reação de crescimento. Informações sobre as energias de ativação de difusão de espécies foram negligenciadas, com exceção dos trabalhos de DUH (2001, 2002a, 2002b).

- **Puramente difusionais**

**Hipótese:** A reação química está em equilíbrio em todos os pontos da partícula, quando as taxas de reação são muito mais rápidas que as taxas de difusão de subprodutos. Logo, o processo é controlado pela velocidade de difusão de voláteis presentes no meio. Alguns exemplos deste tipo de abordagem são apresentados nos trabalhos de: CHANG (1970), CHEN e CHEN (1987), RAVINDRANATH e MASHELKAR (1990), ZHI-LIAN *et al.* (1995) e GAO *et al.* (1997), mostrados na Tabela 3.1.

Um exemplo prático é dado por CAI *et al.* (1990). Este trabalho mostra que a concentração de EG no PET amorfo varia em torno de 0,007-0,01%. Porém, após a secagem a 160°C durante 5h, a concentração de etilenoglicol na resina cai a zero. Então, há um insignificante aumento de viscosidade intrínseca exclusivamente devido ao fenômeno de difusão do EG pré-existente na partícula. Obviamente, esse tipo de modelo despreza o termo cinético de geração de espécies, não sendo, portanto, realísticos para descrever a SSP. Em geral, essa abordagem adota equações algébrico-diferenciais parciais na coordenada radial, que admitem difusão do tipo Fick, isotermicidade e ausência de variação de volume da partícula. Esses modelos utilizaram fator de energia exponencial de Arrhenius para difusão de espécies em torno de  $30\text{Kcal.mol}^{-1}$ .

- **Cinético-difusionais**

**Hipótese:** A reação química e a difusão de subprodutos voláteis têm a mesma relevância. Alguns exemplos deste tipo de abordagem são: YOON *et al.* (1993), RAVINDRANATH e MASHELKAR (1990), ZHI-LIAN *et al.* (1995), GAO *et al.* (1997), MALLON e RAY (1998a), GOODNER *et al.* (2000), LEE *et al.* (2003).

Estes autores utilizaram constantes cinéticas clássicas já existentes na literatura e características da polimerização em estado fundido para descrever as taxas de reação na forma trivial da lei de Arrhenius. Consideraram a reversibilidade das reações químicas, mas nem todas as espécies relevantes foram necessariamente representadas no meio. Utilizaram concentrações efetivas (Tabela 3.1) e fator de energia exponencial de Arrhenius de difusão de espécies em torno de  $30Kcal.mol^{-1}$ .

- **Cinético-difusionais modificados**

**Hipótese:** A reação química, a difusão de subprodutos voláteis e a difusão de grupos funcionais têm a mesma relevância. GAYMANS *et al.* (1982) postularam que, uma vez que a mobilidade segmental no PET amorfo é menor na SSP que na MSP, isso retardaria as reações. Existiria uma esfera de ação difusional típica em torno dos grupos terminais. Com o progresso da SSP, a distância entre estes grupos funcionais tenderia a aumentar, devido à diminuição da população local destes grupos nessa esfera. Isto justificaria o comportamento típico da polimerização em fase sólida de diminuição da constante da taxa aparente com o avanço da reação. Este fenômeno é também observado na MSP, porém com menos intensidade por causa da distribuição mais homogênea de espécies no meio reacional. Portanto, a reação na SSP seria limitada pela difusão de grupos finais. Em virtude disto, sugeriu que as taxas cinéticas da SSP e MSP deveriam ser iguais apenas no início de reação. BAMFORD e WAYNE (1969) calcularam que as energias de ativação da MSP são de mesma magnitude que as energias de ativação da SSP para pré-polímeros de baixa massa molar.

Os trabalhos desta classe diferenciam-se dos casos anteriores, pois incorporaram ao modelo o efeito da limitação por difusão segmental. Isto foi realizado pelo uso de:

- **Constantes cinéticas modificadas** (Tabela 3.1): WU *et al.* (1997), KANG (1998), WANG e DENG (2002), KIM e JABARIN (2003a), CHOI *et al.* (2001), LUCAS *et al.* (2007).

- **Teoria do Volume Livre:** DEVOTTA e MASHELKAR (1993), KANG (1998), KIM e JABARIN (2003a).

Esses trabalhos utilizaram concentrações efetivas para os grupos funcionais, que admite a existência de duas fases na partícula: fase amorfa e fase cristalina (salvo DEVOTTA e MASHELKAR (1993), KANG (1998) e CHOI *et al.* (2001)). Os autores adeptos da Teoria do Volume Livre idealizaram que a mobilidade dos grupos funcionais depende da variação da fração amorfa na matriz polimérica; por isso, usam fator de energia exponencial de Arrhenius de difusão de espécies em torno de  $4-5 Kcal.mol^{-1}$ .

Todos os modelos citados nas diferentes categorias que representaram o fenômeno de difusão adotaram condições assintóticas de transferência de massa (Tabela 3.1) ou simularam um processo controlado pela transferência de massa ( $hm_i = 0$ ), implicando em concentração de voláteis constante na superfície do sólido. Alguns autores admitiram concentração nula na superfície, quando isto somente é verdade para o caso de reações irreversíveis na ausência de resistência à transferência de massa ( $hm_i = \infty$ ). Essas hipóteses são vagas, pois não foram confirmadas experimentalmente para as condições de simulação usadas por tais autores. Apenas DEVOTTA e MASHELKAR (1993) foram rigorosos em admitir a possibilidade de transferência de massa contínua na superfície ( $0 < hm_i < \infty$ ).

**TABELA 3.2 Hipóteses Típicas da SSP**

	EQUAÇÃO
$\psi_i _{fase\ amorfa} = \frac{\psi_i _{global}}{(1-\chi)^{\xi}} \therefore \psi_i = C_i _{\xi=1}, D_i _{\xi=-1}$	3.1
$k_m = A_m k_o \left( \frac{X_{ref}}{X_n} \right)^2 e^{\frac{-(E_m + E_p)}{RT}}$	3.2

KUMAR e SAINATH (1987) postularam que durante a cristalização é gerada uma distribuição não-uniforme de grupos finais e que o comportamento cinético da SSP é função dessa distribuição. O conceito de concentração efetiva (Equação 3.1) admite que grupos finais poliméricos, monômeros, condensados e catalisadores existem exclusivamente na fase amorfa. Duas vertentes desse conceito são mostradas pelas seguintes hipóteses:

- Os cristalitos são suficientemente compactos, de modo que movimentos moleculares necessários para reação são improváveis;
- A região amorfa é idêntica à fase fundida. Logo, as reações químicas ocorrem estritamente na fase amorfa do polímero. Esta consideração permite que se utilizem constantes, expressões cinéticas e expressões de equilíbrio da reação em fase fundida para a SSP, embora a temperatura de operação em fase sólida seja cerca de 50°C mais baixa.

BAMFORD e WAYNE (1969) reportaram que as constantes das taxas cinéticas da SSP devem ser maiores que as previstas pela simples extrapolação da MSP. WU *et al.* (1997), seguindo a abordagem de CHIU *et al.* (1983) na análise da polimerização por radicais livres, calcularam constantes cinéticas próprias para a SSP. KANG (1998) propôs uma constante cinética modificada (Equação 3.2) pela introdução da energia de ativação translacional, um registro da dependência da mobilidade de grupos funcionais com a temperatura. Inspirado pela Teoria de Seqüestro, KANG (1988) introduziu a dependência inversa entre a mobilidade translacional e o quadrado do comprimento de cadeia. Para as reações unimoleculares do mecanismo, a expressão cinética foi mantida em sua forma original.

Os *modelos cinéticos-difusionais modificados*, baseados na mesma rota sintética estudada por KANG (1998) (*esterificação*), utilizaram idêntico mecanismo e constantes deste autor, onde  $k_o$  (Tabela 3.2) é igual a um. KIM e JABARIN (2003a) introduziram e ajustaram esse parâmetro na Equação 3.2. Enquanto que, DEVOTTA e MASHELKAR (1993) e os *modelos cinéticos-difusionais* utilizaram constantes cinéticas e de equilíbrio, reportadas originalmente por RAVINDRANATH e MASHELKAR (1984g).

Os autores de *modelos puramente cinéticos* fenomenológicos estimaram suas constantes a partir de dados experimentais da polimerização em estado sólido. Contudo, esses parâmetros não podem ser generalizados, pois foram obtidos em condições muito restritivas. Por exemplo, consideraram apenas etapa(s) de crescimento de cadeia e/ou reações irreversíveis e/ou estimaram parâmetros numa única condição experimental etc. Essas críticas podem ser estendidas a todos os demais modelos fenomenológicos (Tabela 3.1), pois independente dos parâmetros cinéticos utilizados destes terem sido originados dos dados de KANG (1998) ou de RAVINDRANATH e MASHELKAR (1982b), estes dois últimos trabalhos deduziram suas constantes a partir de um mesmo conjunto de dados experimentais publicado por YOKOYAMA *et al.* (1978). Esta publicação trata da polimerização em estado fundido na presença de  $Sb_2O_3$ , sendo que o procedimento experimental negligencia princípios básicos de estatística.

Para a rota via DMT, as constantes de equilíbrio da policondensação por transesterificação (Figura 3.3.1) são dadas por FONTANA (1968) e CHEGOLYA *et al.* (1979), enquanto que as constantes de equilíbrio de formação de água (Figura 3.2.5) e para a policondensação por transesterificação (Figura 3.3.6) são dadas por CHEGOLYA *et al.* (1979). Esta atribuição de valores para as constantes de equilíbrio foi um procedimento completamente arbitrário, pois o equilíbrio de esterificação estudado por CHEGOLYA *et al.* (1979) não usa como monômero o DMT. No entanto, estes autores dedicaram-se ao estudo de outro sistema, reações de equilíbrio de ácido benzóico e ácido benzóico-benzoato de bis(2-hidroxietileno). Para a rota via TPA, as referências usadas por KANG (1998) para as constantes de equilíbrio são as mesmas que as de RAVINDRANATH e MASHELKAR (1982b). Portanto, afirmações ainda mais contundentes podem ser feitas quanto ao procedimento de obtenção das constantes de equilíbrio, em comparação às constantes cinéticas.

Além da inconsistência (baixa confiabilidade) dos parâmetros cinéticos e de equilíbrio que têm sido usados por todos os autores, incoerências na proposição de modelos podem ser também observadas. RAVINDRANATH e MASHELKAR (1990), a partir de dados publicados por CHANG (1970), calcularam que o fator de energia exponencial de Arrhenius de difusão do EG é maior que a energia de ativação da policondensação. Isto indicaria que a diminuição da taxa de difusão do EG, devido à diminuição de temperatura, ocorreria mais rapidamente que a diminuição da taxa de reação. Portanto, em temperaturas mais baixas seria pouco razoável empregar um modelo controlado por reação para explicar resultados experimentais, e vice-versa. Todavia, embora os autores tenham feito essa hipótese, empregaram um modelo de difusão em temperaturas mais altas. Não menos contraditória foi a abordagem proposta foi CHEN e CHEN (1987). Esses autores encontraram que o fator de energia exponencial de Arrhenius para a difusão seria muito menor que a energia de ativação para a policondensação, porém diante deste resultado, usaram um modelo puramente difusional.

Não há consenso a respeito dos valores de energia de ativação para as reações de policondensação nem para as energias de ativação de difusão das espécies. Principalmente, não há consenso a respeito de qual energia de ativação é maior, se a cinética ou se a difusional. Todos os trabalhos citados aqui realizaram seus experimentos na presença de nitrogênio (salvo BAMFORD e WAYNE (1969)). No entanto, apenas HSU (1967) e HUANG e WALSH (1998) reportaram informações sobre a velocidade do gás utilizada, para um determinado raio de partícula e temperatura de operação. Ou seja, pode-se dizer que a contribuição dos demais trabalhos é puramente especulativa, no que diz respeito à definição da fronteira em que o sistema passa a operar em regime cinético. Isto significa também que a divisão de classes em modelos puramente cinéticos e puramente difusionais é arbitrária. Não obstante, HUANG e WALSH (1998) demonstraram experimentalmente que entre 190-220°C a taxa de reação da SSP não é determinada por um único mecanismo controlador, mas por ambos. Mostraram que mudanças nas

condições operacionais de vazão de nitrogênio, temperatura e tamanho de partícula são capazes de alterar o mecanismo dominante dentro do intervalo de temperaturas considerado.

Com relação à influência da cristalinidade na difusão de voláteis e nas taxas cinéticas de reação, duas correntes se estabeleceram quanto à estimativa da difusividade no sólido:

- **Incorporaram a dependência entre difusão e cristalinidade:**
  - Estimaram a difusividade a partir da Teoria do Volume Livre de FUJITA (1961), estendida por KULKARNI e MASHELKAR (1983, 1985). Alguns exemplos que seguiram essa linha são: DEVOTTA e MASHELKAR (1993), KANG (1998) e KIM e JABARIN (2003a).
  - Estimaram a difusividade global como uma função simples de temperatura do tipo Arrhenius, em que o pré-fator é a difusividade calculada pela Equação 3.1. Alguns exemplos que seguiram essa linha são: YOON *et al.* (1993), MALLON e RAY (1998a), LEE *et al.* (2003) e LUCAS *et al.*, 2007). O método anterior só é adequado para processos em torno da temperatura de transição vítrea ( $T_g = 69^\circ C$ ), porém a SSP se desenvolve acima de  $100^\circ C$  (MALLON e RAY, 1998a 1998b; LUCAS *et al.*, 2007).
- **Negligenciaram dependências:**
  - Estimaram a difusividade como uma função simples de temperatura. Alguns exemplos que seguiram essa linha são: CHANG (1970), CHEN e CHEN (1987) e WU *et al.* (1997).
  - Estimaram a difusividade como uma constante. Alguns exemplos que seguiram essa linha são: RAVINDRANATH e MASHELKAR (1990), ZHI-LIAN *et al.* (1995), GAO *et al.* (1997) e WANG e DENG (2002).

Poucos autores têm estimado o coeficiente de difusão diretamente a partir de dados experimentais, pois frequentemente utilizam correlações clássicas. Contudo, nem mesmo os trabalhos que conduziram o procedimento de estimação não estão livres de contradições. Por exemplo, a difusividade do etilenoglicol estimada por RAVINDRANATH e MASHELKAR (1990) dos dados experimentais de CHANG (1970) foi de  $10^{-6} \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  e contrasta com o valor de  $10^{-9} \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ , obtido pelo próprio CHANG (1970). Porém, esse último valor é comparável à ordem de grandeza da água obtida por WHITEHEAD (1977) em  $200^\circ C$ . Por outro lado, YOON *et al.* (1993), a partir de um novo conjunto de dados, encontrou a mesma ordem de grandeza que CHANG (1970). Este exemplo mostra que diferentes hipóteses usadas durante a

construção de modelos podem afetar significativamente os parâmetros estimados a partir do mesmo conjunto de dados experimentais. Outro exemplo de que hipóteses inconsistentes podem levar a resultados esdrúxulos foi reportado por LUCAS *et al.* (2007). Ao utilizarem o modelo do reator ignorando a dinâmica de cristalização estimaram um coeficiente de difusão para o etilenoglicol maior em uma ordem de grandeza que o da água. Resultado oposto (e coerente) foi obtido utilizando IDÊNTICO conjunto de dados industriais, porém incluindo a dinâmica de cristalização durante a estimação de parâmetros. Os valores do coeficiente de difusão para a água, o etilenoglicol e o acetaldeído no PET oriundo de diferentes correlações são apresentados nas Figuras 3.1 e 3.2 a seguir.

O efeito da cristalinidade nas taxas cinéticas da SSP é ainda um ponto muito polêmico. Decerto que a mobilidade de grupos funcionais e compostos voláteis dependem da variação da fração amorfa no sólido. Assim, a difusividade de uma dada espécie no sólido tende a cair com o aumento da cristalinidade durante a SSP. Este aumento da resistência à transferência de massa retarda a difusão e eleva a concentração de subprodutos dentro do polímero, favorecendo as reações reversas. Este fenômeno é denominado efeito negativo da cristalinidade, pois tende a reduzir as taxas cinéticas da SSP.

Por outro lado, a formação de lamelas cristalinas exclui grupos finais poliméricos, monômeros residuais, catalisadores para a fase amorfa. O aumento da concentração de grupos finais na região amorfa (Equação 3.1), especialmente nas vizinhanças de cristalitos, eleva a colisão e reação entre esses grupos, ao tempo que diminui a concentração de grupos finais inativos, deste modo promovendo a elevação das taxas de reação da SSP (efeito positivo). Isto significa que, em regime difusivo, o aumento da cristalinidade reduz as taxas cinéticas da SSP porque aumenta a resistência à transferência de massa, mas em regime cinético tende a aumentar as taxas devido ao aumento da concentração de grupos na região amorfa (KIM *et al.*, 2003).

DUH (2006) é categórico em afirmar que as taxas de reação da SSP para PET em pó ou granulado crescem com o aumento da cristalinidade (pensamento contrário à idéia comum), salvo quando as partículas têm tamanho superior a 7mm (tamanho muito superior ao de partículas comerciais). Só acima desse valor crítico, de fato, o efeito negativo prevalece devido ao excessivo aumento da resistência à difusão de subprodutos. De acordo com DUH (2006), os autores BAMFORD e WAYNE(1969), HEIGHTON e MOST (1968) e CHANG (1970) falharam ao concluírem de seus experimentos que o efeito negativo predomina. Argumentou também que a forma como estes autores conduziram as etapas de pré-cristalização (secagem, pré-aquecimento, tempo de exposição) induziu à degradação hidrolítica, que por sua vez abaixou a viscosidade e elevou o teor de ácidos carboxílicos no pré-polímero. DUH (2002a) afirmou que as taxas da SSP caem rapidamente como o aumento do teor de grupos ácidos no pré-polímero.

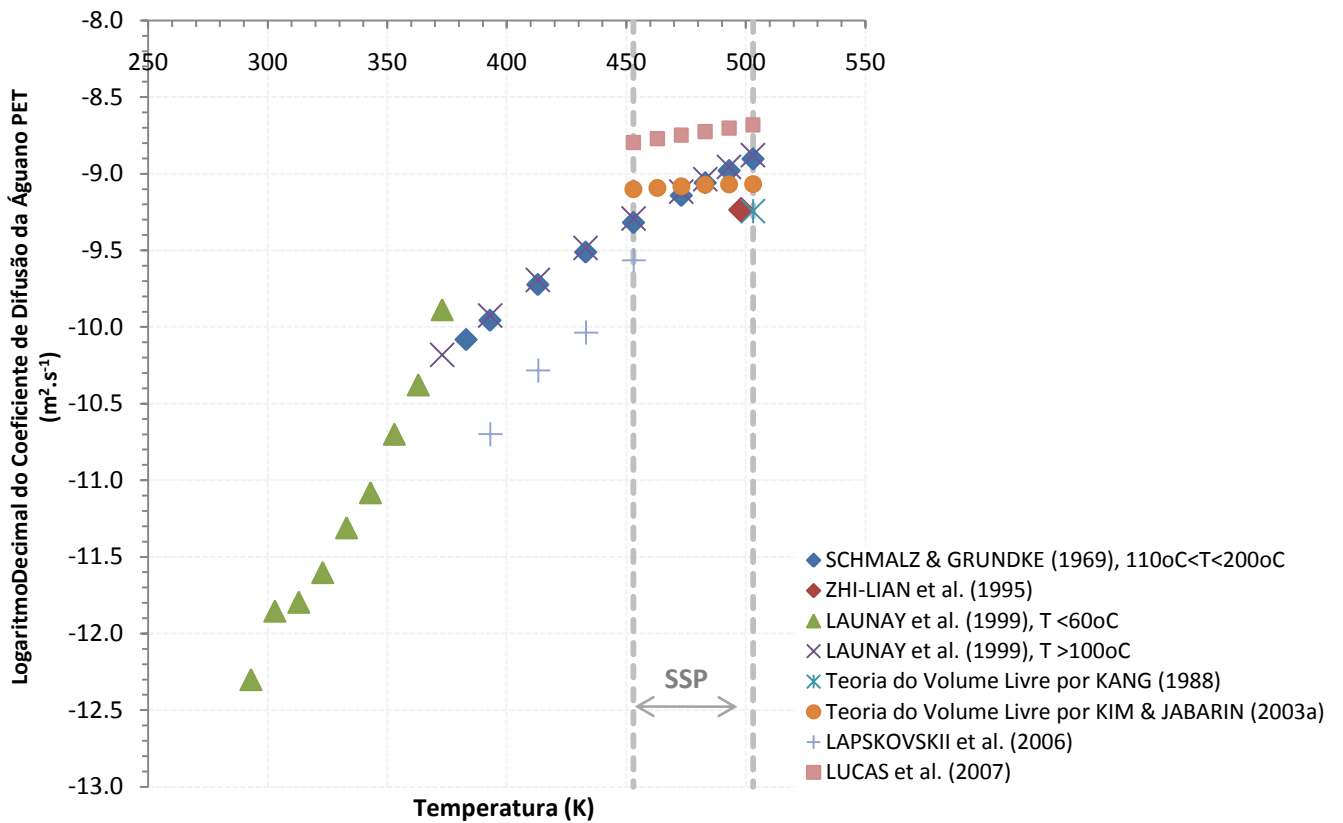


Figura 3.1 Coeficiente de difusão da água no PET

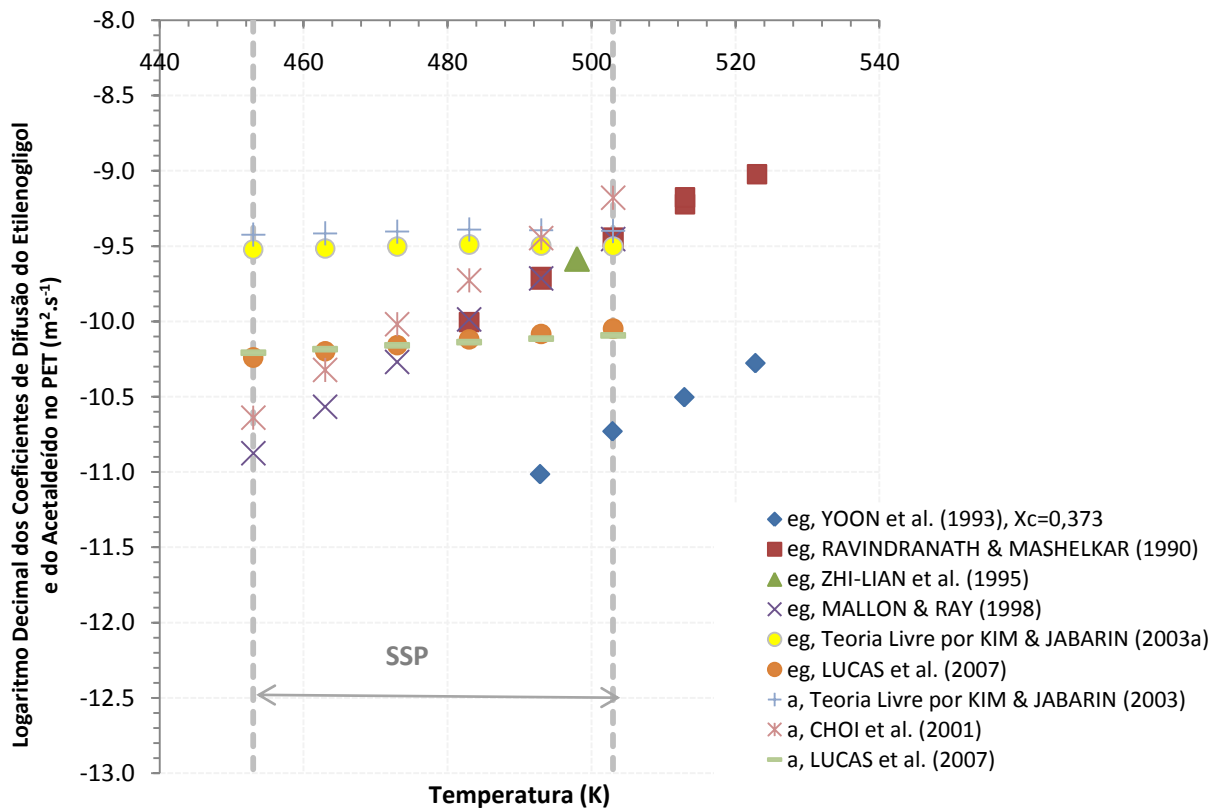


Figura 3.2 Coeficiente de difusão do etilenoglicol e do acetaldeído no PET



A Tabela 3.3 mostra modelos empíricos existentes na literatura aberta. A equação de LAYMAN (DUH, 2002b) admite que a viscosidade intrínseca na SSP é função linear do tempo. Em situações particulares, como no caso de reatores de leito fixo operando em temperaturas muito baixas (<190°C), especialmente quando as partículas são grandes, esse comportamento pode ser verificado (DUH, 2002b). Esta equação é rotineiramente usada na indústria por sua simplicidade. WALAS (1959) propôs também que a taxa global de reação de processos que envolvem simultaneamente reação química e difusão de espécies varia como uma potência no tempo.

**TABELA 3.3 Modelos Empíricos para Polimerização do PET**

REFERÊNCIA	MODELO EMPÍRICO
Equação de LAYMAN (DUH, 2002b)	$\frac{d(\eta)}{dt} = k$
WALAS (1959); CHEN <i>et al.</i> (1969); DROSCHE & WEGNER (1978); GAYMANS <i>et al.</i> (1982) e JABARIN & LOFGREN (1986)	$\frac{d(M_n)}{dt} = kt^n$
BAMFORD & WAYNE (1969), KARAYANNIDIS <i>et al.</i> (1991)	$-\frac{dC}{dt} = kC^2$
DUH (2001, 2002a, 2002b)	$-\frac{dC}{dt} = k(C - C_{inativos})^2$ $C_{inativos} = f(T)$ $k = A_1 \exp\left(-E_1 C_o - \frac{E_2}{RT}\right)$

DUH (2001, 2002a, 2002b) propôs um “Modelo cinético de segunda ordem modificado”, admitindo duas hipóteses fundamentais: 1. O sistema é composto exclusivamente por grupos quimicamente ativos e inativos. 2. A cinética da SSP seria de segunda ordem em relação à diferença de concentração entre tais grupos. Os grupos inativos seriam os seguintes:

- Grupos finais quimicamente mortos oriundos de impurezas nos precursores EG e DMT e/ou formados por reações laterais durante os estágios de reação em estado fundido.
- Grupos ativos firmemente retidos na estrutura cristalina, já que nessas condições os grupos não

têm mobilidade suficiente para reagir. O modelo admite a existência de um limite superior para a viscosidade intrínseca a uma dada temperatura para cada pré-polímero, dada uma viscosidade intrínseca inicial. Esse limite é modificado com a mudança de patamar da temperatura e com a viscosidade inicial no pré-polímero, porque o aumento dessas variáveis eleva as taxas de reação. BAMFORD e WAYNE (1969) também observaram este comportamento não-linear da massa molar, embora o modelo de segunda ordem proposto não seja capaz de prevê-lo.

DUH (2001) argumentou que o aumento das taxas de reação com a temperatura seria devido, não apenas ao aumento da mobilidade de espécies ativas, mas também à diminuição da concentração de grupos inativos. Isto ocorreria porque parte das espécies desse grupo seriam ativadas e expulsas da fase cristalina devido ao aumento dessa fase e/ou porque a resistência à difusão decai com a elevação de temperatura. Logo, a concentração de voláteis intrapartícula também diminui. Afirmou ainda que é possível um aumento da taxa global da SSP pela diminuição de grupos inativos, usando um pré-polímero de viscosidade intrínseca maior e raio menor; ou pelo aumento de grupos inativos, mediante a diminuição do teor de ácidos carboxílicos no pré-polímero.

Dentro do contexto geral de *modelos puramente cinéticos*, as proposições de DUH (2001, 2002a, 2002b), aparentemente retratam relativamente bem fenômenos também observados por outros autores, mas que até então não haviam sido explicados à luz dessa teoria para o PET. Além disso, o trabalho deste autor aponta numa direção útil, sobretudo para modelos cuja estrutura não é diferencial: a necessidade de formalizar nas equações e relações constitutivas a dependência funcional das condições iniciais do pré-polímero, tais como a viscosidade intrínseca e o teor de grupos ácidos. Isto é devido a que inúmeros trabalhos experimentais têm sinalizado que as taxas globais da SSP podem ter comportamento completamente distinto quando se utilizam pré-polímeros obtidos através da mesma rota sintética para a MSP, porém de origens diferentes. A cristalinidade do polímero é um bom exemplo de sensibilidade demasiada às condições iniciais do pré-polímero bem como à história pregressa da resina. Em particular, a inclusão desta propriedade no modelo de partícula tende a restringir a validade do modelo ao conjunto de dados a partir do qual foi estimado. A viscosidade intrínseca é menos susceptível a este tipo de problema, principalmente quando as medidas são tomadas em regime cinético. Este fato decorre de que os inúmeros efeitos que afetam a cristalinidade não são usualmente representados na modelagem, embora a influência dessas perturbações esteja registrada no dado empírico.

Uma visão mais generalista da SSP exige que efeitos difusionais sejam também representados, caso contrário quando da existência de resistência em fase sólida e/ou gasosa durante a operação industrial, não seria possível realizar previsões com os *modelos puramente cinéticos*.

## 3.2 Modelagem da Partícula

### 3.2.1 Reações Químicas

O esquema de reações ilustrado abaixo (Figura 3.3) foi originalmente proposto por RAVINDRANATH e MASHELKAR (1984b) para o estágio de policondensação durante a MSP. KARAYANNIDIS *et al.* (1991) e KARAYANNIDIS *et al.* (1993) mostraram experimentalmente que, de fato, tanto a policondensação por transesterificação (Figura 3.3.1) como a policondesação por esterificação (Figura 3.3.6) ocorrem simultaneamente entre 210-240°C, intervalo típico de temperaturas da SSP.

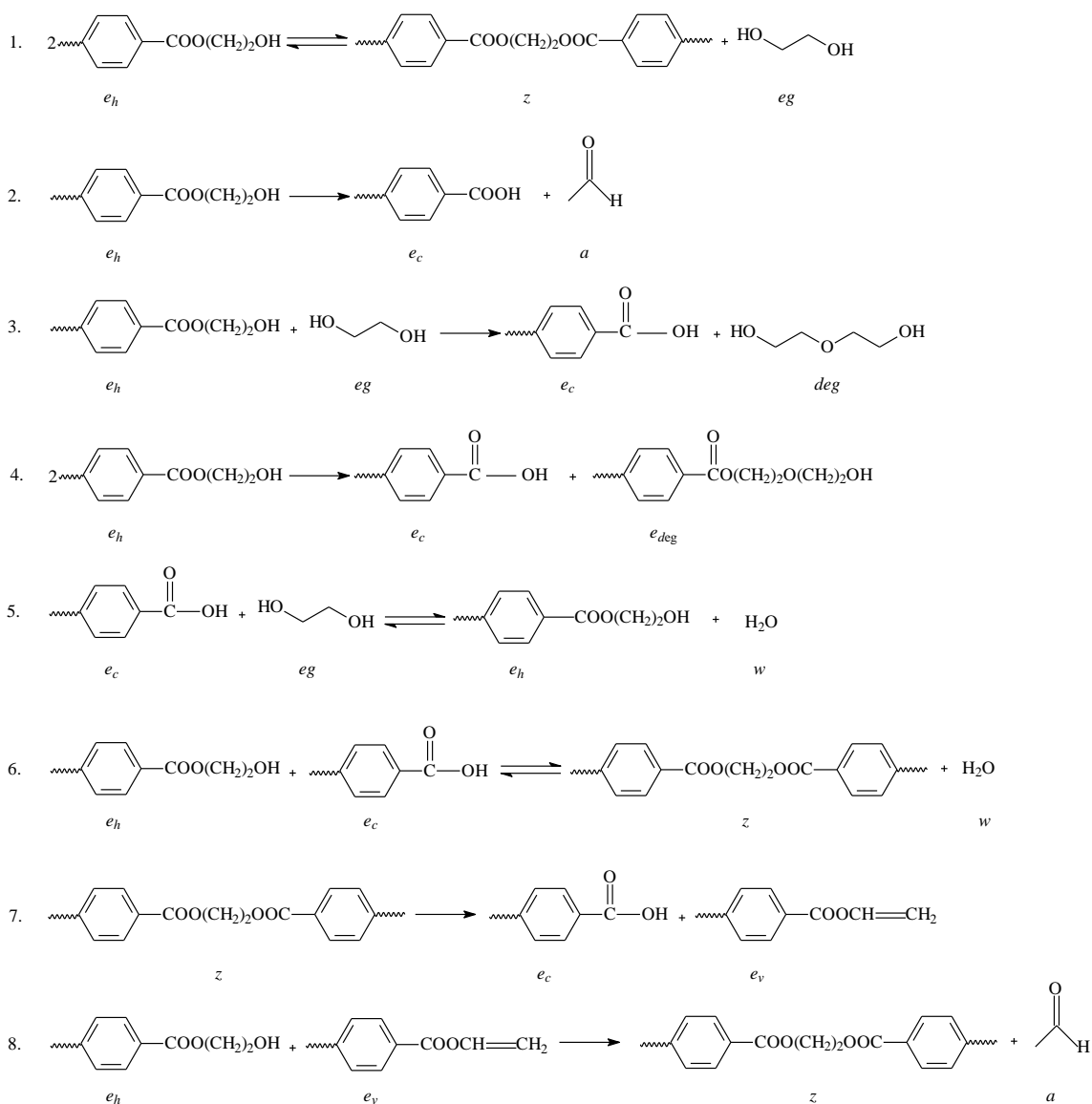


Figura 3.3 Esquema reacional da polimerização de PET na MSP (RAVINDRANATH e MASHELKAR, 1984g)

Diz-se que este tipo de polimerização (Figura 3.3) ocorre por grupos funcionais, pois o crescimento de cadeia resulta do ataque nucleofílico de um grupo funcional hidrofílico ao grupo carbonílico mais próximo, independente do grupo atacado pertencer a um monômero (presente na SSP em quantidades residuais) ou a uma cadeia polimérica já crescida. Deste modo, o crescimento não é confinado a umas poucas cadeias pela inserção (adição) de monômero, mas pela condensação simultânea de uma série delas. Portanto, o crescimento depende igualmente de espécies, com uma velocidade de crescimento média mais lenta que nas poliadições, caracterizando um mecanismo de crescimento gradual (FLORY, 1953).

Segundo HA e CHOUN (1979), 2-3% do PET comercial é composto por oligômeros cíclicos. Estes autores observaram experimentalmente que no estado fundido o aumento do teor de oligômeros cíclicos cresce com a potência 0,3 do tempo. No entanto, a constante da taxa cinética parece diminuir linearmente com o crescimento do grau de polimerização. Isto sugere que a presença dessas espécies na SSP é também negligenciável e, inclusive, seriam facilmente removíveis por volatilização, ao contrário do DEG.

As temperaturas mais baixas características da SSP desfavorecem a formação de DEG livre e incorporado (WU *et al.*, 1997). CHEN e CHEN (1998) mostraram experimentalmente via rota de TPA, que cerca de 80% do DEG é produzido no estágio inicial da MSP e que sua concentração se mantém praticamente inalterada durante a SSP. É importante manter essa concentração sob controle, pois cada 1%/m de DEG incorporado, reduz em 5°C o ponto de fusão do polímero (BESNOIM e CHOI, 1989), devido à diminuição da cristalinidade do polímero. Apesar disso, é uma prática industrial adicionar DEG ao processo na rota via DMT, a fim de manter o teor de DEG constante, pois sua presença tende a melhorar a capacidade de tingimento do polímero<sup>3,2</sup>, embora seja conhecida a tendência de etilenoglicol formar (tri) dietilenoglicol por desidratação (CHALLA, 1960). HOVENKAMP e MUNTING (1970) demonstraram que, as Reações 3.3.3 e 3.3.4 seriam a rota preferencial no caso de PET.

O pré-polímero comercial apresenta teor de acetaldeído entre 30-150ppm (DUH, 2001). Embora a geração deste aldeído na SSP seja significativamente menor que na MSP, sua remoção é desejável, pois sua presença induz o aparecimento de odor na resina. Por outro lado, o pré-polímero comercial contém 10-35% de grupos carboxílicos, gerados em grande parte durante o último estágio da MSP (DUH, 2002a). Segundo DUH (2002a, 2002b) é possível inibir a ocorrência de esterificação (Figura 3.3.6) na SSP, desde que se reduza a um mínimo o teor de grupos carboxílicos gerados durante a MSP. Devendo-se, portanto, trabalhar com temperaturas inferiores a 275°C, diminuir a adição de catalisador, adicionar excesso de EG e finalizar a MSP com um polímero de viscosidade intrínseca mais baixa.

---

<sup>3,2</sup> Informação obtida através da comunicação pessoal com o núcleo de tecnologia da empresa do processo em estudo.

### 3.2.2 Modelo Cinético

Tradicionalmente, as reações químicas responsáveis pelo crescimento de cadeia na polimerização de PET têm sido modeladas como reações de segunda ordem. Entretanto, seguramente há divergências no âmbito da capacidade de predição da cinética por estes modelos. Por exemplo, uma vez que a resistência à difusão do etilenoglicol é maior que a da água, a taxa de esterificação deveria ser maior que a transesterificação (CHEGOLYA *et al.*, 1979; GANTILLON *et al.*, 2004a). Todavia, CHEN e CHEN (1987) calcularam que a energia de ativação da esterificação é maior que da transesterificação. Além disso, de acordo com DUH (2002b), os trabalhos de BAMFORD e WAYNE (1969), RAVINDRANATH e MASHELKAR (1990), DEVOTTA e MASHELKAR (1993), ZHI-LIAN *et al.* (1995), KANG (1998) e MALLON e RAY (1998a) propõem modelos fenomenológicos que não conseguiram predizer a existência do máximo de viscosidade intrínseca porque teriam expressado os termos cinéticos referentes às policondensações como sendo de ordem dois. TOMITA (1973) dissera o mesmo que DUH (2002b) quando modelou a policondensação da MSP.

TABELA 3.4 Taxas Líquidas Cinéticas por Reação	Taxas Líquidas Cinéticas por Espécie
$\Gamma_1 = k_1 \left( e_h^2 - 4 \frac{zeg}{\kappa_1} \right)$	$\mathfrak{R}_{eg} = \Gamma_1 - \Gamma_3 - \Gamma_5$
$\Gamma_2 = k_2 e_h$	$\mathfrak{R}_w = \Gamma_5 + \Gamma_6$
$\Gamma_3 = 2k_3 e_h eg$	$\mathfrak{R}_a = \Gamma_2 + \Gamma_8$
$\Gamma_4 = k_4 e_h^2$	$\mathfrak{R}_z = \Gamma_1 + \Gamma_6 - \Gamma_7 + \Gamma_8$
$\Gamma_5 = k_5 \left( e_c eg - \frac{e_h w}{\kappa_5} \right)$	$\mathfrak{R}_{e_h} = -2\Gamma_1 - \Gamma_2 - \Gamma_3 - 2\Gamma_4 + \Gamma_5 - \Gamma_6 - \Gamma_8$
$\Gamma_6 = k_6 \left( e_c e_h - 2 \frac{zw}{\kappa_6} \right)$	$\mathfrak{R}_{e_c} = \Gamma_2 + \Gamma_3 + \Gamma_4 - \Gamma_5 - \Gamma_6 + \Gamma_7$
$\Gamma_7 = k_7 z$	$\mathfrak{R}_{e_v} = \Gamma_7 - \Gamma_8$
$\Gamma_8 = k_8 e_h e_v$	$\mathfrak{R}_{deg} = \Gamma_3 + \Gamma_4$

Por outro lado, parece ser bem estabelecido que a degradação térmica primária de PET ocorra pela cisão de ligações éster dando origem a grupos vinílicos. JENEKHE *et al.* (1983) demonstraram que as taxas de degradação térmica, energia de ativação e fator pré-exponencial dessas reações dependem fortemente da taxa de aquecimento e obedecem rigorosamente a uma cinética de primeira ordem, mantendo-se inalterada para temperaturas inferiores a 300°C.

Na Tabela 3.4 é apresentada a cinética proposta em termos dos grupos funcionais para as reações químicas da Figura 3.3, onde as taxas das reações da SSP variam segundo Arrhenius. Essa representação é independente do comprimento de cadeia, fornecendo portanto propriedades médias.

### 3.2.3 Modelo de Partícula

O modelo de partícula proposto é mostrado nas Tabelas 3.5-3.7, que incluem o modelo cinético acima (Tabela 3.4) e condições de fronteira menos restritivas (Equação 3.6). Este modelo cinético-difusional foi usado no item 3.6 para realizar a estimação de parâmetros de transporte, de equilíbrio e cinéticos.

TABELA 3.5 Modelo de Partícula	EQUAÇÃO
<p><b>Concentração de Voláteis</b></p> $\frac{\partial C_i}{\partial t}(r, t) = D_{i/PET} \left( \frac{\partial^2 C_i}{\partial r^2} + \frac{\gamma}{r} \frac{\partial C_i}{\partial r} \right) + \mathfrak{R}_i \mapsto \begin{cases} i = eg, w, a \\ 0 < r < r_{sup}, 0 < \gamma < 2 \end{cases}$	3.3
<p><b>Concentração de Não-Voláteis</b></p> $\frac{dC_i}{dt}(r, t) = \mathfrak{R}_i \mapsto \begin{cases} i = z, e_h, e_c, e_v, e_{deg} \\ 0 \leq r \leq r_{sup} \end{cases}$	3.4
<p><b>Condição de Contorno no Centro</b></p> $\frac{\partial C_i(r, t)}{\partial r} = 0 \mapsto \begin{cases} i = eg, w, a \\ r = 0 \end{cases}$	3.5
<p><b>Condição de Contorno na Superfície</b></p> $-D_{i/PET} \frac{\partial C_i(r, t)}{\partial r} = hm_i (C_i _{r=r_{sup}} - C_i^{bulk}) \mapsto \begin{cases} i = eg, w, a \\ r = r_{sup} \end{cases}$	3.6
<p><b>Concentração Média das Espécies</b></p> $\overline{C}_i(t) = \frac{\gamma+1}{r_R^{\lambda+1}} \int_0^{r_R} C_i(r, t) r^\gamma dr \mapsto \begin{cases} i = z, e_h, e_c, e_v \\ 0 < \gamma < 2 \end{cases}$	3.7
<p><b>Grau de Polimerização Médio</b></p> $\overline{X}_n = 1 + \frac{2\overline{C}_z}{C_{e_h} + C_{e_c} + C_{e_v}}$	3.8
<p><b>Massa Molar Média</b></p> $\overline{Mn} = 192,17 \overline{Xn}$	3.9

TABELA 3.6 Relações Constitutivas	REFERÊNCIA	EQUAÇÃO
<p>Número de Reynolds</p> $Re = \frac{d_p \rho_{gás}}{\mu_{gás}}$	BIRD <i>et al.</i> (1960)	3.10
<p>Número de Schmith</p> $Sc_i = \frac{\mu_{gás}}{D_{i/PET}}$	BIRD <i>et al.</i> (1960)	3.11
<p>Fator de Chilton-Colburn</p> $J_m = \begin{cases} 0,91 Re^{-0,51}, Re < 50 \\ 0,61 Re^{-0,41}, Re > 50 \end{cases}$	YAO <i>et al.</i> (2001)	3.12
<p>Coefficiente de Transferência de Massa Sólido-Gás</p> $hm_i = \frac{J_m \mu_{gás}}{Sc_i^{0,67}}$	BIRD <i>et al.</i> (1960)	3.13

TABELA 3.7 Propriedades Físicas	REF. - MODELO	REF. - DADOS	EQUAÇÃO
<p>Coefficiente de Difusão do Etileno-Glicol no PET</p> $D_{eg/PET} (m^2 s^{-1}) = 64,8873 \exp\left(\frac{-14544,12}{T(K)}\right) \therefore T \in [493, 523] K$	YOON <i>et al.</i> (1993)	YOON <i>et al.</i> (1993)	3.14
<p>Coefficiente de Difusão da Água no PET</p> $D_{w/PET} (m^2 s^{-1}) = 7,20 \times 10^{-6} \exp\left(\frac{-3,6 \times 10^4}{T(K)}\right) \therefore T \in [373, 503] K$	LAUNAY (1999)	LAUNAY (1999)	3.15
<p>Coefficiente de Difusão do Acetaldeído no PET</p> $D_{aa/PET} (m^2 s^{-1}) = 1,14927 \times 10^4 \exp\left(\frac{-1,53329817 \times 10^4}{T(K)}\right) \therefore T \in [453, 503] K$	CHOI (2001)	JABARIN e LOFGREN (1986)	3.16
<p>Massa Específica do PET</p> $\rho_{PET} (gcm^{-3}) = (1,455 - 1,332)\chi_c + 1,332$	BASHIR <i>et al.</i> (2002)	-	3.17
<p>Viscosidade Cinemática do Nitrogênio</p> $\mu_{N_2} (m^2 s^{-1}) = -3,17501 \times 10^{-14} T^3 + 1,28724 \times 10^{-10} T^2 + 2,34052 \times 10^{-8} T - 1,79434 \times 10^{-6} \therefore T \in [100, 1000] K, \mu_{gás} \approx \mu_{N_2}$	Esta tese	INCROPERA (2007)	3.18

### 3.3 Resolução Numérica do Modelo de Partícula

O modelo de partícula (Tabela 3.5) constitui um sistema algébrico-diferencial parcial contendo 8 variáveis de estado. Esse modelo foi transformado num sistema equivalente de equações diferenciais ordinárias e depois integrado pelo solucionador numérico DASSL (PETZOLD, 1983) em ambiente FORTRAN.

A técnica de colocação ortogonal foi usada para discretizar o raio da partícula. As derivadas no raio são decorrentes do fenômeno de difusão de voláteis intrapartícula. Colocação ortogonal é uma técnica numérica de discretização baseada em aproximações polinomiais (VILLADSEN e MICHELSEN, 1978). É particularmente adequada para a solução de problemas de valores de contorno envolvendo simetria. FINLAYSON (1972) demonstrou, para modelos de reatores tubulares, que sua utilização permite convergência mais rápida e com maior precisão para a solução do problema do que outras técnicas numéricas, tais como diferenças finitas.

Essa técnica numérica pertence a uma classe de métodos de aproximação denominados *Métodos de Resíduos Ponderados*, que inclui outras técnicas bem conhecidas, como o *Método de Galerkin* e o *Método dos Momentos*. A técnica consiste na aproximação da solução procurada por um polinômio interpolador de grau  $m$ , freqüentemente colocado na forma de polinômios interpoladores de Lagrange (Equação 3.20). Os pontos de interpolação  $\xi_n$  são denominados pontos nodais; isto é, pontos de interpolação no domínio da função contínua  $f(\xi)$  definida entre 0 e 1. A aproximação polinomial é aplicada às equações do modelo, obrigando-se então que as expressões resultantes sejam satisfeitas nos pontos internos de colocação ( $nc$ ). Os pontos de interpolação são gerados de forma arbitrária ou automática. No primeiro caso, o usuário define os pontos onde espera obter os resultados. No segundo caso, os pontos são gerados para minimizar algum critério de aproximação.

**TABELA 3.8 Polinômio Interpolador de Lagrange**

TABELA 3.8 Polinômio Interpolador de Lagrange	EQUAÇÃO
$l_m = \prod_{\substack{n=0 \\ n \neq m}}^{nc+1} \frac{(\xi - \xi_n)}{(\xi_m - \xi_n)} \therefore l_m(\xi_n) = \begin{cases} 1, & \text{se } n = m \\ 0, & \text{se } n \neq m \end{cases}$	3.19



A Tabela 3.9 mostra um exemplo com os pontos de interpolação. Esses pontos equivalem à coordenada espacial  $\xi$ . A tabela evidencia que os pontos podem não ser igualmente distribuídos no domínio do raio de partícula. A inclusão do 1 e 6 é devida à necessidade de resolver as condições de contorno. Assim, há seis pontos de interpolação ( $\xi_1, \xi_2, \xi_3, \xi_4, \xi_5, \xi_6$ ) e quatro pontos de colocação ( $\xi_2, \xi_3, \xi_4, \xi_5$ ), onde as equações do modelo são resolvidas.

**TABELA 3.9 Raízes do Polinômio de Lagrange para Quatro Pontos Internos de Colocação**

$\xi_1$	$\xi_2$	$\xi_3$	$\xi_4$	$\xi_5$	$\xi_6$
0,0000	0,1051	0,3762	0,6989	0,9373	1,0000

Entretanto, antes que o sistema fosse solucionado numericamente, duas transformações sucessivas da coordenada radial foram aplicadas (Tabela 3.10). A primeira transformação de  $r \rightarrow x$  foi feita visando adimensionar as equações, enquanto a segunda de  $x \rightarrow \xi$  visava eliminar a variável  $x$  do denominador no termo  $\frac{\gamma}{x}$ , evitando assim problemas de integração quando  $x = 0$ .

**TABELA 3.10 Mudança de Coordenadas no Modelo de Partícula**

TRANSFORMAÇÃO		SISTEMA TRANSFORMADO
$r \rightarrow x$	$x = \sqrt{\frac{k_1 z_0}{D_w}} r$	$\frac{\partial C_i}{\partial \theta}(x, t) = \frac{D_{i/PET}}{D_{w/PET}} \left( \frac{\partial^2 C_i}{\partial x^2} + \frac{\gamma}{x} \frac{\partial C_i}{\partial x} \right) + \frac{\mathfrak{R}_i}{k_1 z_0}$ $\frac{dC_i}{d\theta}(x, \theta) = \frac{\mathfrak{R}_i}{k_1 z_0}, \frac{\partial C_i}{\partial x}(x_0, \theta) = 0$
$t \rightarrow \theta$	$\theta = k_1 z_0 t$	$-\frac{\partial C_i(x_{sup}, \theta)}{\partial x} = \Phi(C_i _{r=r_{sup}} - C_i^{bulk}) \therefore \Phi = \left( \frac{hm_i}{D_{i/PET}} \sqrt{\frac{D_{eg}}{k_1 z_0}} \right)$
$x \rightarrow \xi$	$\xi = x^2 \therefore x \in [0, 1]$	$\frac{\partial C_i}{\partial \theta}(\xi, \theta) = \frac{D_{i/PET}}{D_{w/PET}} \left( 4\xi \frac{\partial^2 C_i}{\partial \xi^2} + (2\gamma + 2) \frac{\partial C_i}{\partial \xi} \right) + \frac{\mathfrak{R}_i}{k_1 z_0}$ $\frac{dC_i}{d\xi}(\xi, \theta) = \frac{\mathfrak{R}_i}{k_1 z_0}, \frac{\partial C_i}{\partial \xi}(\xi, \theta) = 0$ $-\frac{\partial C_i(\xi_{sup}, \theta)}{\partial \xi} = \frac{\Phi}{2x_{sup}} (C_i _{\xi=\xi_{sup}} - C_i^{bulk})$

### 3.4 Procedimento Experimental

O objetivo do plano experimental executado é discriminar a cinética intrínseca do processo de polimerização de PET e as constantes aparentes de equilíbrio na SSP. A taxa global de reação pode ser limitada pela resistência à transferência de massa dos subprodutos voláteis, pelas limitações difusionais de grupos terminais e pela cinética de reação. Portanto, a cinética efetiva só pode ser conhecida na ausência de resistência à transferência de massa (regime cinético). Nesta condição, a concentração de compostos voláteis na superfície da partícula se iguala à concentração na fase *bulk*, e a partícula experimenta um estado de equilíbrio em que o grau de polimerização máximo é imposto como consequência estritamente da cinética da reação.

BIRD *et al.* (1960) afirmaram que a resistência à transferência de massa na fase sólida diminui com a redução do tamanho de partícula e com o aumento da difusividade do volátil no polímero. Enquanto a resistência na fase gasosa é afetada pelo coeficiente de transferência de massa, que por sua vez é função da vazão de gás carreador e da difusividade do volátil no gás inerte. De fato, há inúmeras possibilidades para a operação do sistema partícula-fluido em regime cinético. Essas possibilidades dependem da manipulação da resistência do filme, da temperatura, do tempo, das dimensões da partícula etc (LEVENSPIEL, 1998). Logo, o melhor método para caracterizar o regime cinético está, portanto, condicionado à facilidade relativa de reproduzi-lo. Nesta tese, optou-se pela condução de experimentos mantendo o raio original da partícula vinda do processo industrial e, em contrapartida, manipular a temperatura e a vazão do gás carreador para caracterizar a região em que o sistema opera em regime cinético. Nessa região de operação de resistência nula, mesmo a elevação progressiva da vazão do gás de arraste não muda a propriedade final do polímero. Por outro lado, em geral, a energia de ativação de reação é superior ao fator de energia exponencial de Arrhenius da difusão. Isto sugere que é mais provável que ocorra controle pela taxa de reação em temperaturas mais baixas. Deste modo, procedeu-se à caracterização do regime cinético variando-se a vazão do gás até que sua influência não fosse mais significativa sobre a viscosidade, conduzindo este experimento no limite superior de temperatura da SSP (220°C). Essa escolha criteriosa da temperatura é uma garantia de que a variação de temperatura nos experimentos subsequentes da SSP não deslocaria o sistema da região de regime cinético, desde que a vazão limítrofe antes determinada fosse também usada.

Baseando-se no fato de que a difusão na matriz polimérica pode variar dramaticamente com a morfologia de partícula (RAVINDRANATH e MASHELKAR, 1990), uma seleção de partículas com tamanhos homogêneos, não geminados e sem arestas foi feita antes das reações. Porém, as partículas conservam suas características individuais, dada a natureza intrinsecamente heterogênea de uma reação em fase sólida. Ou seja, nesse caso, a réplica do experimento pode ser substituída pela réplica da análise.

### 3.4.1 Plano Experimental Executado

- **Padronização das Condições Experimentais** – Amostras amorfas de PET comercial ( $\eta = 0,624 \pm 0,02 \text{ dL.g}^{-1}$ ,  $w = 0,11\% \text{ m/m}$ ,  $e_c = 11 \text{ meq.Kg}^{-1}$ ,  $a = 78 \pm 0,07 \text{ ppm}$ ,  $[IPA] = 1,99 \pm 0,02\%$ ), fornecidas pela BRASKEM (Camaçari, Bahia), foram submetidas a secagem em estufa (Figura 3.5), sob vácuo, à temperatura de  $70^\circ\text{C}$  durante 12h para remoção de voláteis residuais e padronização das condições do ensaio. Essas amostras têm dimensão de aproximadamente  $2\text{mm} \times 3\text{mm} \times 3\text{mm}$ . Todas as amostras foram obtidas a partir de um mesmo lote de PET.
- **Caracterização do Regime Cinético** – 4 gramas de amostra padronizada foram usadas para preenchimento completo de uma unidade do reator tubular (Figura 3.4), o qual foi mantido na estufa à temperatura de  $220^\circ\text{C}$  durante 3h de reação. Este procedimento foi repetido para 7 amostras, variando-se a vazão de nitrogênio em 50, 100, 150, 200, 250, 300 e  $350 \text{ mL.min}^{-1}$ . Uma corrida extra foi realizada na ausência de gás de arraste (atmosfera estática) em  $220^\circ\text{C}$ .
- **Polimerizações em Estado Sólido** – 4 gramas de amostras padronizada foram usadas para preenchimento completo de cada uma das 6 unidades do reator tubular (Figura 3.4). Este procedimento foi repetido para cada uma das temperaturas de  $180^\circ\text{C}$ ,  $190^\circ\text{C}$ ,  $200^\circ\text{C}$ ,  $210^\circ\text{C}$ ,  $220^\circ\text{C}$ ,  $230^\circ\text{C}$ , onde a vazão do gás foi sempre estabelecida em  $300 \text{ mL.min}^{-1}$ . A amostragem foi realizada de forma contínua em cada isoterma, pela remoção de 2h em 2h da unidade mais externa do reator tubular.

### 3.4.2 Unidade Laboratorial de Reação

A unidade experimental para polimerização de PET foi montada no LMSCP/PEQ/COPPE/UFRJ. As Figuras 3.4 e 3.5 apresentam, respectivamente, fotografias do reator utilizado e um panorama geral da unidade de reação. Todas as reações descritas no tópico anterior foram realizadas num reator tubular (Figura 3.4) posicionado dentro de uma estufa de recirculação de ar (Figura 3.5). A Figura 3.4 mostra no canto superior direito interno o termopar da estufa, cuja leitura é apresentada em seu painel frontal (Figura 3.5). Através do orifício para saída de ar no topo da estufa foram introduzidos um tubo de plástico para a entrada de nitrogênio no reator bem como o termopar posicionado na saída da primeira unidade do reator tubular. A leitura desse termopar é indicada pelo monitor digital posicionado no topo da estufa. A unidade é representada de forma mais clara pelo fluxograma mostrado na Figura 3.6.

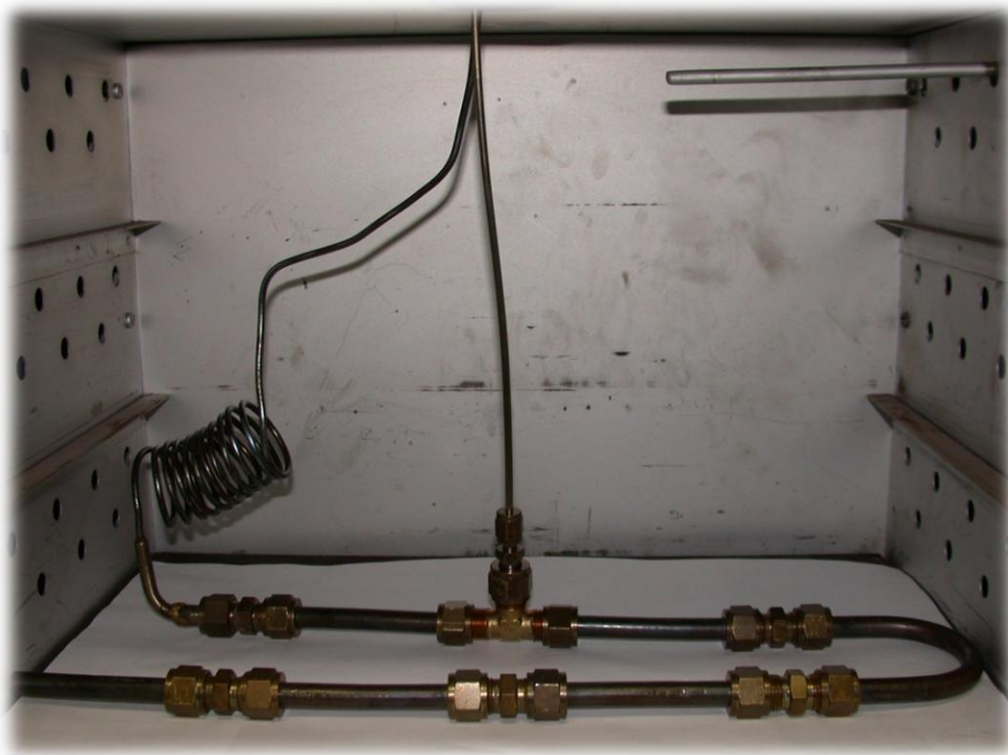
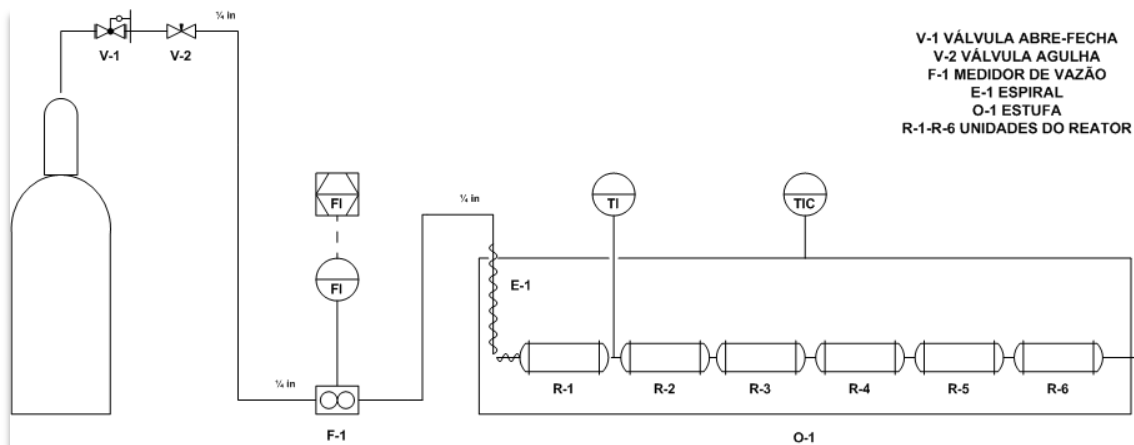


Figura 3.4 Reator Tubular de Polimerização de PET em Estado Sólido



Figura 3.5 Unidade de polimerização de PET em estado sólido no LMSCP



**Figura 3.6** Fluxograma da unidade laboratorial de polimerização de PET em estado sólido no LMSCP

O sistema (Figura 3.6) é alimentado por uma corrente de nitrogênio efluente de um cilindro com capacidade de 50,1L e pureza de 99,99%. A vazão do gás inerte é regulada sucessivamente por uma válvula abre-fecha [V – 1] e uma válvula micrométrica [V – 2]. A válvula micrométrica é o modelo SS4 da *SWAGelok*, que suporta até 1000psig. O fluxo de nitrogênio é monitorado por um medidor de vazão que opera na faixa entre 0,008-30SFCM. Este medidor corresponde ao modelo 5860S da *Brooks-EMERSON*, adaptado ainda em fábrica para registrar vazões até o limite superior de 5SFCM (intervalo desejado). Cada unidade do reator tubular é feita em cobre, com dimensão de 10cm x 0,5cm (comprimento x diâmetro), ligadas por conexões de latão. A temperatura da SSP é controlada diretamente pelo sistema de controle PID da estufa, cuja variação não excede 0,5°C após o sistema ter convergido ao *set-point*. Entretanto, o gás afluente ao reator é alimentado à estufa à temperatura ambiente. Por essa razão, um conjunto de espirais de aquecimento foi introduzido à montante da primeira unidade do reator tubular para garantir que a temperatura do gás convergiria à temperatura da SSP (i.e. temperatura do ambiente interno da estufa) antes de atingir o reator. Este objetivo foi sempre eficientemente atingido após todo o sistema ter convergido ao equilíbrio térmico, o que pôde ser comprovado monitorando-se continuamente a temperatura na entrada da segunda unidade do reator tubular através de um termopar do tipo J mineral com haste de 1,5 x 200mm.

### 3.4.3 Análise Química

- **Viscosidade Intrínseca** – As partículas de PET polimerizadas foram transformadas em pó, usando o moinho PULVERISETTE 14 (*FRITISCH Corporation*) para facilitar a solubilização do polímero. Então, soluções de PET com concentrações de 0.5g.dL<sup>-1</sup> em 1, 1, 1, 3, 3, 3-

hexafluoroisopropanol (HFIP) foram preparadas em triplicatas. Os tempos de escoamento foram medidos 6 vezes para cada solução num capilar *Canon-Fenske-Ostwald* (nº 100), à temperatura de  $30,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$ , mantida por um banho termostaticamente controlado (Haake). A viscosidade intrínseca foi calculada através da equação 2 (Tabela 6.17), válida em concentrações em torno de  $0,5\text{g}\cdot\text{dL}^{-1}$ , tal qual era adotado pela BRASKEM.

- **Cromatografia por Permeação em Gel (GPC)** - As análises de GPC foram feitas num sistema equipado com quatro colunas (marca Phenogel) em fase estacionária de poli(estirenodivinilbenzeno) com tamanho de partícula de  $5\mu$  e porosidade 10. A fase móvel utilizada foi HFIP, obtido da empresa *SPECTRUM* com pureza de 99%, cuja vazão foi ajustada em  $1\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$  à temperatura de  $35^\circ\text{C}$ . O sinal registrado da amostra foi obtido por um detector de índice de refração (modelo RI 2000F), sendo a aquisição de dados feita pelo programa EZChrom®. A curva de calibração foi construída a partir de padrões de poli (metacrilato de metila) (PMMA) fornecidos pela American Polymer Standards.

### 3.5 Resultados Experimentais

Por conveniência, o aumento de massa molar é freqüentemente expresso em termos do ganho da viscosidade intrínseca. Esse ganho, devido ao crescimento das cadeias do polímero, foi observado experimentalmente na faixa de temperaturas da SSP, conforme é mostrado abaixo pelas Figuras 3.8 e 3.10. A Figura 3.7 evidencia que, trabalhando-se com a vazão de  $300\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ , o reator descrito acima opera em regime cinético entre  $180^\circ\text{C} - 220^\circ\text{C}$ , garantindo desta forma que a viscosidade intrínseca atingida seja máxima para esta condição de temperatura, raio e geometria de partícula. Essa premissa explica o fato de que a viscosidade intrínseca obtida nesse experimento parece ser maior quando comparada à observada para o CPET, oriundo do mesmo lote, mas vindo do processo industrial, considerando o mesmo tempo de residência. Naturalmente que no reator industrial o perfil de temperaturas não é isotérmico, tal qual é ajustado no laboratório, entretanto a partícula é mantida numa faixa comparável de temperaturas entre  $216-220^\circ\text{C}$ . A título de curiosidade, a partícula foi mantida a  $220^\circ\text{C}$  e 3h, porém sem  $\text{N}_2$  afluente para o reator e, conforme esperado, houve despolimerização, haja vista o valor de viscosidade intrínseca ser inferior ao do APET. Tipicamente, a polispersão típica do PET é em torno de 2 (OLIVEIRA, 2006). O aumento dessa propriedade gradualmente com a elevação da temperatura observado experimentalmente (Figura 3.9), sugere que o gradiente de concentração do polímero ao longo do raio da partícula é significativo, de modo que o crescimento de massa molar na partícula ocorre de forma heterogênea.

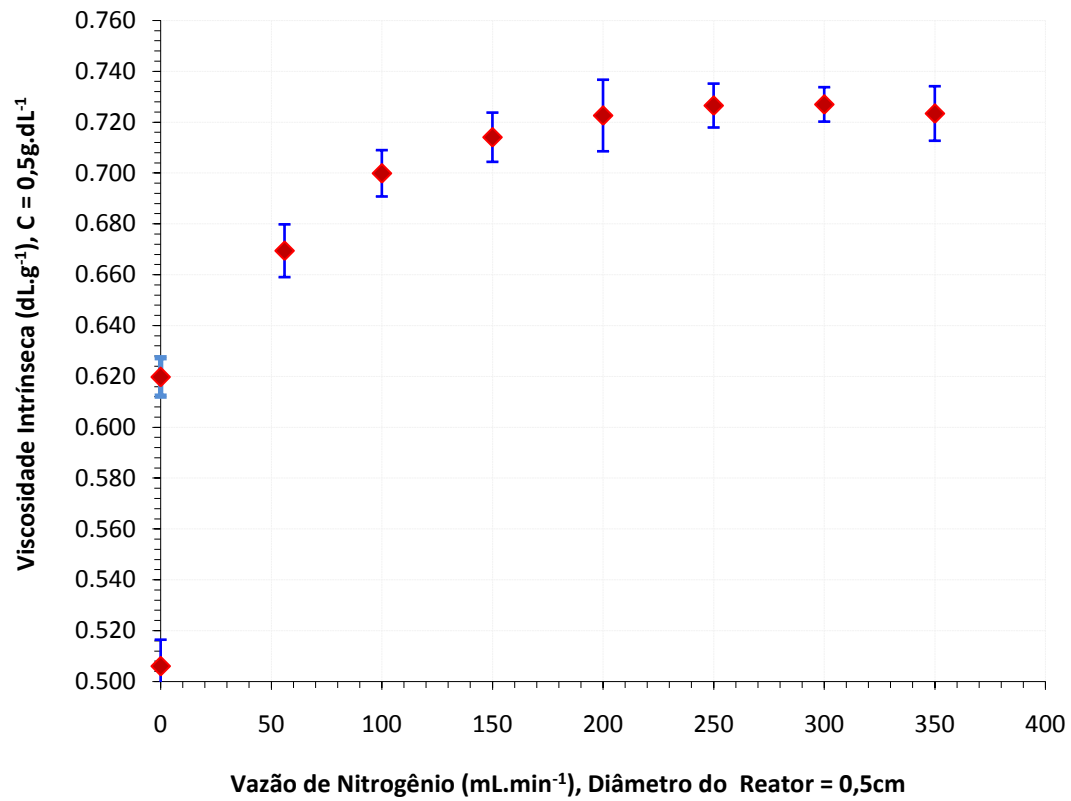


Figura 3.7 Curva de viscosidade intrínseca versus vazão de nitrogênio para SSP de PET em 220°C e 3h

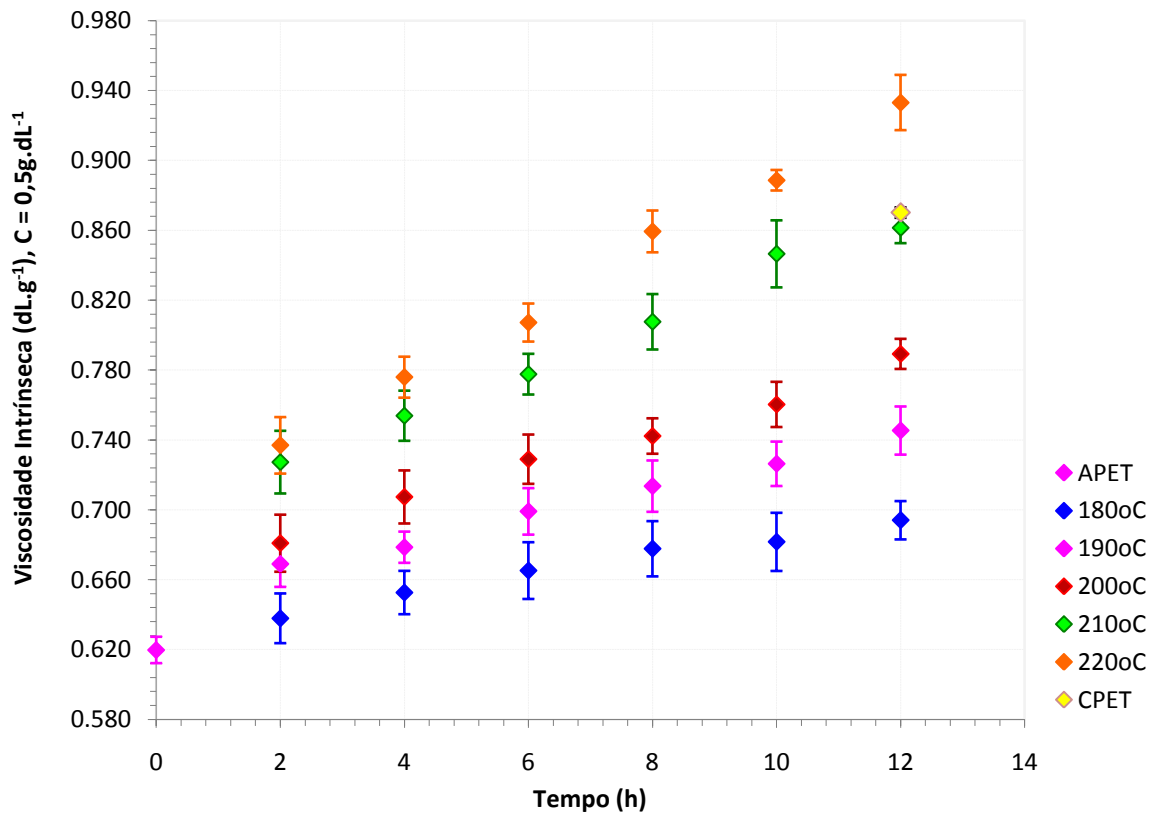


Figura 3.8 Viscosidade intrínseca do PET na SSP sob operação em regime cinético em 300mL.m<sup>-1</sup>

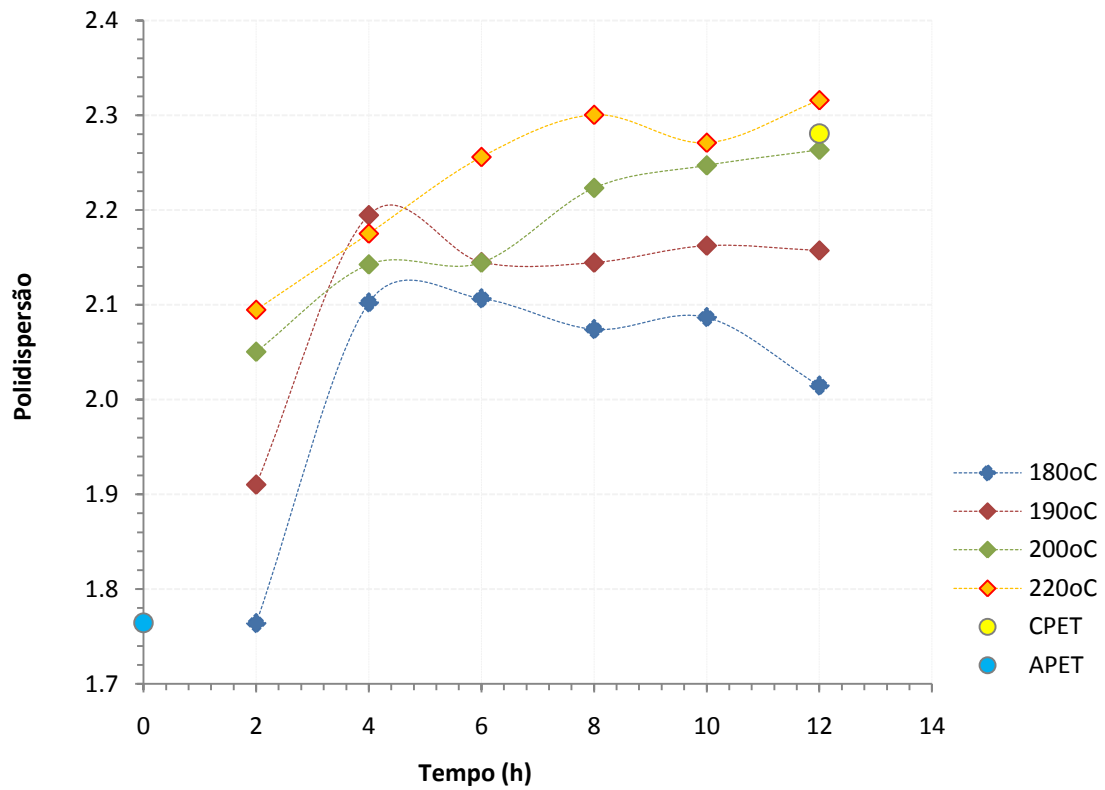


Figura 3.9 Polidispersão do PET no intervalo de temperaturas da SSP realizada em regime cinético

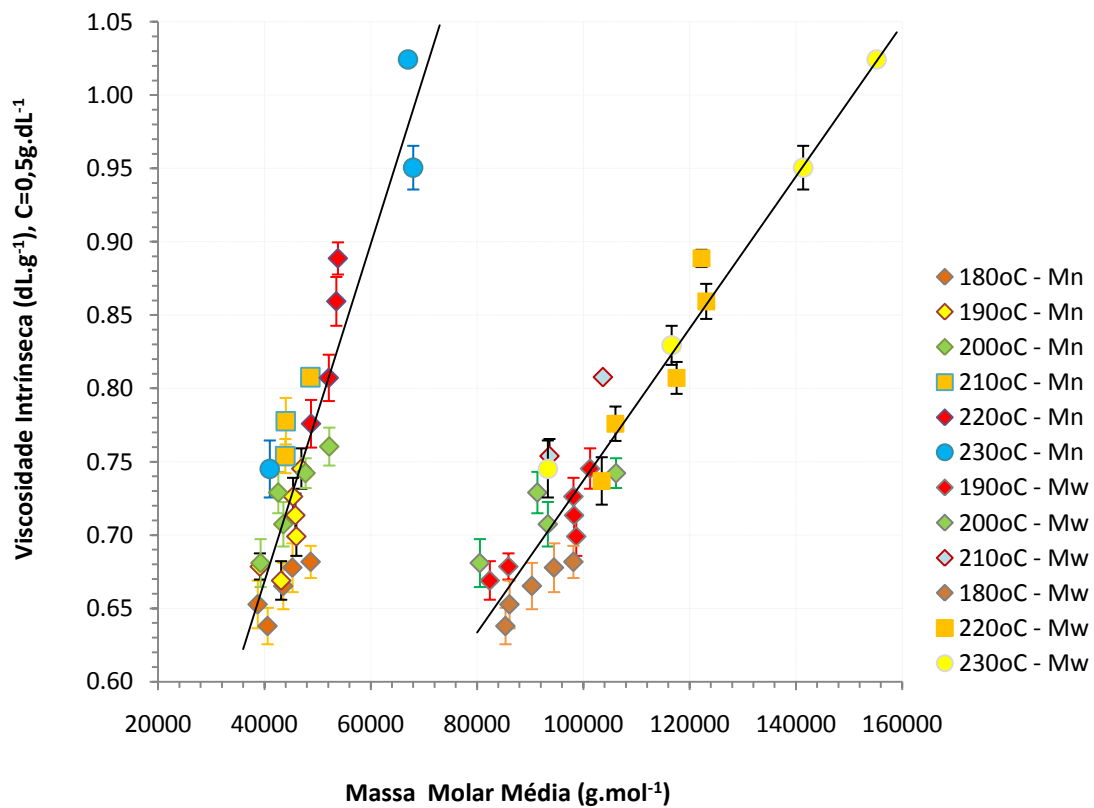


Figura 3.10 Correlação entre a viscosidade intrínseca e a massa molar média usando HFIP à 30°C



### 3.6 Estimação de Parâmetros

#### 3.6.1 Estratégia Global de Estimação de Parâmetros

A estratégia global de estimação dos parâmetros da SSP envolveu as seguintes etapas: **(1)** Estimação dos parâmetros de Mark-Houwink; **(2)** Estimação de parâmetros de equilíbrio e cinéticos; **(3)** Estimação dos parâmetros de transporte **(4)** Refinamento final. Nestas etapas procedeu-se à seleção da função objetivo e conjunto amostral apropriados, bem como à reparametrização da relação de Arrhenius.

A função objetivo selecionada obedece ao princípio da máxima verossimilhança, proposto por ANDERSON *et al.* (1978) e implementado por NORONHA *et al.* (1993). Essa implementação está disponível no pacote computacional de interface não-gráfica MAXIMA/ESTIMA. Para conduzir a estimação de parâmetros o modelo de partícula foi incorporado como subrotina dentro desse pacote computacional em ambiente FORTRAN 95, após o quê o procedimento de otimização que leva ao conjunto ótimo de parâmetros foi realizado utilizando-se o método de Gauss-Newton. De acordo com o procedimento de máxima verossimilhança, as estimativas ótimas dos parâmetros são aquelas que minimizam a função objetivo apresentada na Tabela 3.11. Na equação 3.20,  $\mathbf{V}_{\Psi_m}$  representa a matriz de covariâncias dos desvios (erros) experimentais das variáveis dependentes  $\Psi_m$  para cada experimento  $m$ . A inversão dessa matriz foi realizada pelo método de Gauss com pivotação parcial.

TABELA 3.11 Estratégia de Estimação de Parâmetros	EQUAÇÃO
<p><b>Função Objetivo de Maxima Verossimilhança</b></p> $F_{ob} = \sum_{m=1}^{NE} (\Psi_m^{calc} - \Psi_m^{exp})^T \mathbf{V}_{\Psi_m}^{-1} (\Psi_m^{calc} - \Psi_m^{exp}) \quad \therefore \Psi = \text{viscosidade} \cdot \text{int} \cdot \text{rín} \cdot \text{sec} \cdot a$	3.20
<p><b>Função de Arrhenius Reparametrizada</b></p> $k_j = \exp \left[ A_j + E_j \left( \frac{T - T_{ref}}{T} \right) \right] \therefore A_j = \ln(A_{oj}) - \frac{E_{oj}}{RT_{ref}}, E_j = \frac{E_{oj}}{RT_{ref}}$	3.21
<p><b>Graus de Liberdade para Funções de Maxima Verossimilhança</b></p> $DF = NE * NY - NP$	3.22

A dependência da constante cinética com a temperatura foi descrita pela Lei de Arrhenius em uma sua forma reparametrizada (Equação 3.21). Segundo SCHWAAB e PINTO (2007a), a reparametrização é fundamental para obtenção de parâmetros não-correlacionados durante o procedimento de estimação, em que a média do intervalo de temperaturas deve ser adotada como a temperatura de referência.

Todavia, mesmo usando tais critérios rigorosos, não há garantia de obtenção de parâmetros que rendam a melhor capacidade de predição. Alcançar esse objetivo depende, entre outros fatores, da forma como o conjunto amostral é utilizado durante o procedimento de estimação. Esse fator tende a ser crítico com aumento do número de parâmetros a serem estimados e a complexidade do modelo. No caso do modelo de partícula proposto, a meta consistia em estimar um número relativamente alto de parâmetros, 16 no total, a partir dos dados experimentais representados na Figura 3.8. É fato que a probabilidade de encontrar parâmetros melhores aumenta com os graus de liberdade do problema. Especialmente quando se utilizam funções de máxima verossimilhança, os graus de liberdade são dados pela Equação 3.23 (SCHWAAB e PINTO, 2007b). Essa equação revela que elevar o número de experimentos, isto é, aumentando-se o tamanho do conjunto amostral, implica em aumento dos graus de liberdade para o sistema. As medidas de viscosidade intrínseca entre 180°C-220°C, mostradas na Figura 3.8, foram calculadas como a média e a variância global de todos os pontos oriundos das triplicatas de soluções feitas para cada ponto de amostragem, sendo que cada solução foi lida 6 vezes (i.e. média tomada de  $3 \times 6 = 18$  pontos por amostra). Entretanto, para fins de estimação, visando-se elevar o tamanho do conjunto amostral “artificialmente”, cada ponto usado durante a estimação de parâmetros correspondeu à média e a variância das seis leituras efetuadas para cada solução da série de triplicatas feitas em cada ponto de amostragem (i.e. média tomada de  $1 \times 6 = 6$  pontos por amostra). Esse artifício aumentou o tamanho do conjunto amostral de 5 para 15 séries de amostragens realizadas entre 2 e 12h.

A Tabela 3.12 mostra as condições iniciais dadas em unidades do Sistema Internacional usadas na estimação para o pré-polímero da planta, sendo que os grupos tereftalato foram calculados pela sequência:  $\eta_0 \rightarrow Mn_0 \rightarrow Xn_0 \rightarrow z_0$ . Este cálculo necessário motivou que a correlação de Mark-Houwink fosse estimada primeiramente para o modelo de partícula, para o qual foi usada geometria cilíndrica ( $\gamma = 1$ ), conforme é notório na Figura 2.1. Durante a etapa (2) foi setado um valor “infinito” para o coeficiente de transferência de massa para garantir ausência de limitações difusionais, porém na etapa seguinte (3), a Equação 3.13 foi usada normalmente, enquanto que os parâmetros do fator de Colburn eram estimados usando os dados da Figura 3.7.

**TABELA 3.12 Condições Iniciais do Pré-Polímero**

$eg_0$	$w_0$	$a_0$	$e_{h0}$	$z_0$	$e_{c0}$	$e_{v0}$	$deg_0$	$eg_b$	$w_b$	$a_b$
0,13	23,14	3,65	80,00	8847,69	15,27	0,15	166,37	$1,27 \times 10^{-7}$	$1,79 \times 10^{-7}$	$4,37 \times 10^{-7}$

### 3.6.2 Análise de Convergência Numérica

Diz-se que o sistema alcançou convergência numérica quando sua solução é estável, dentro de um critério de tolerância adotado para o erro relativo da aproximação (Equação 3.23). A solução tende à estabilidade elevando-se o número de pontos de discretização, de modo que o erro é calculado a partir de uma propriedade de interesse, tomada para um número de referência de pontos de colocação.

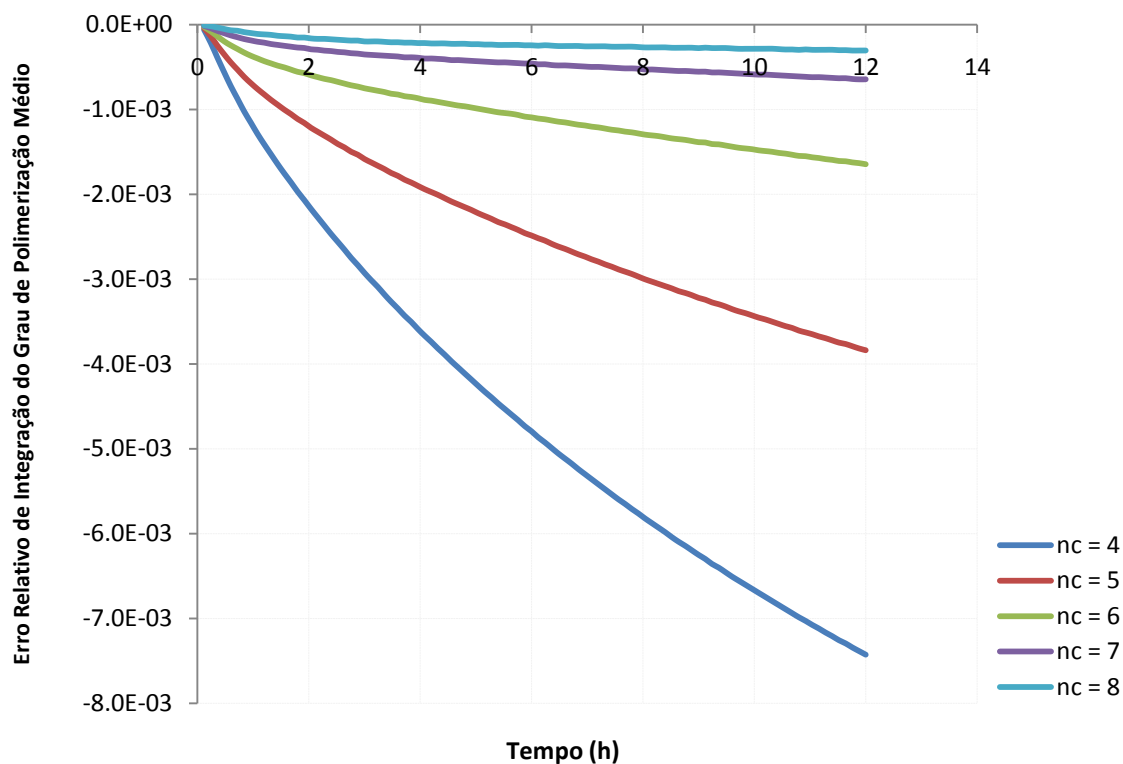
**TABELA 3.13 Erro Relativo da Discretização**

$$\zeta(nc) = 1 - \frac{\overline{Xn(nc)}}{\overline{Xn(nc_{ref} = 15)}} \therefore |\zeta(t)| \leq |10^{-3}|$$

**EQUAÇÃO**

**3.23**

Equipamentos de cromatografia em gel não são capazes de diferenciar massas molares inferiores a  $\pm 1000 \text{ g/mol}$  na região de alta DMM, imprecisão que equivale ao desvio de  $\overline{Xn} = \pm 5, 2$ . A Figura 3.11 mostra que, mesmo para 4 pontos de colocação, a magnitude do erro de integração é muito inferior ao erro experimental, não se justificando, portanto, aumento do esforço computacional pelo uso de  $nc > 4$ .



**Figura 3.11** Convergência numérica do modelo de partícula estimado

### 3.6.3 Análise Estatística do Modelo

As Figuras 3.12, 3.13 e 3.14 ilustram a qualidade do processo de estimação para a correlação de Mark-Houwink em termos de  $\overline{M_w}$  e  $\overline{M_n}$ , o Fator de Colburn e os parâmetros de reação. O elevado grau de correlação obtido entre valores previstos e experimentais ( $\rho_{pred-exp}$ ) é mostrado na Tabela 3.18. O fator de correlação usado é o fator de Pearson ( $\rho$ ), que quando superior a 0,80 indica forte grau de interdependência entre as variáveis. Observa-se que após a etapa (4) de refinamento final esse fator é unitário (0,99), significando grau de ajuste máximo alcançado para a previsão da viscosidade intrínseca.

As Tabelas 3.14 e 3.15 mostram os parâmetros estimados e seus correspondentes intervalos de confiança. Esses intervalos de confiança delimitam a região onde os parâmetros flutuam devido à incerteza da medida experimental da viscosidade intrínseca. A inspeção dessas tabelas revela que todos os parâmetros obtidos estão contidos em seus correspondentes intervalos, que não incluem o valor zero. Este resultado significa que todos os parâmetros são significativos, não havendo, portanto, argumentos estatísticos para que qualquer um dos efeitos seja removido dos modelos desenvolvidos. Além disso, de acordo com as Tabelas 3.16 e 3.17, todos os parâmetros do modelo de partícula são independentes entre si, salvo exceções. Nessas tabelas, os índices se referem às reações apresentadas na Figura 3.3.

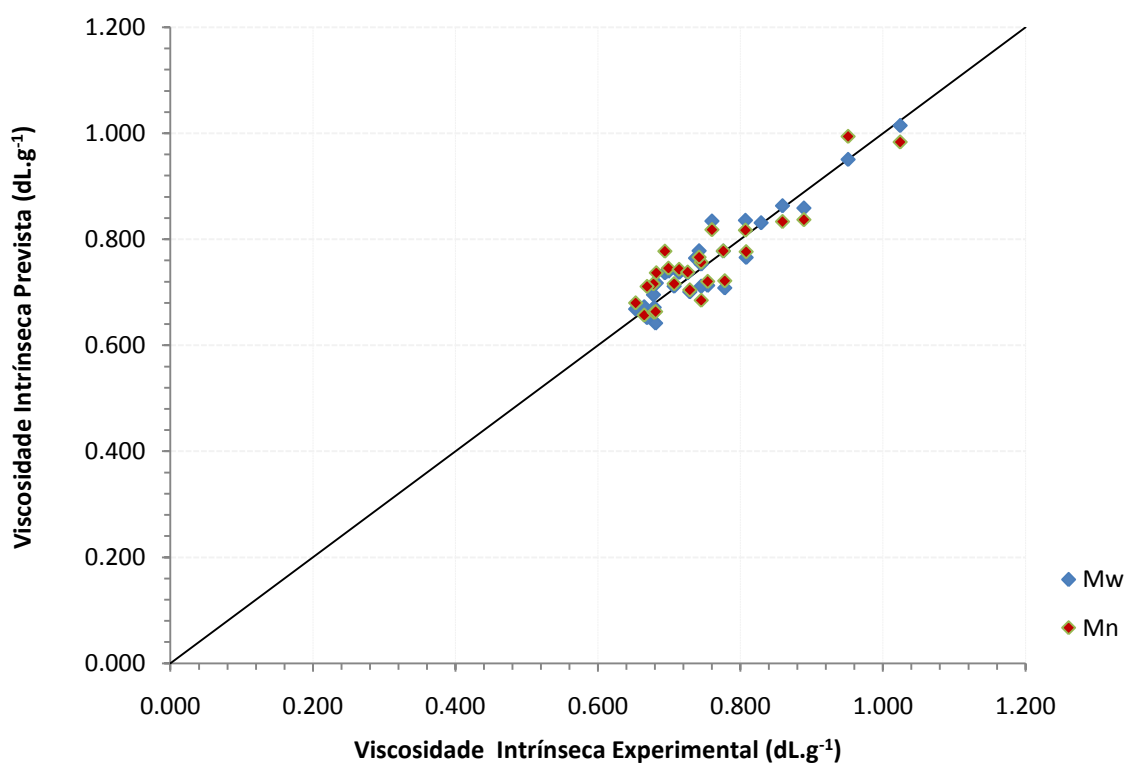


Figura 3.12 Viscosidade intrínseca prevista e experimental da estimação de parâmetros de Mark-Houwink

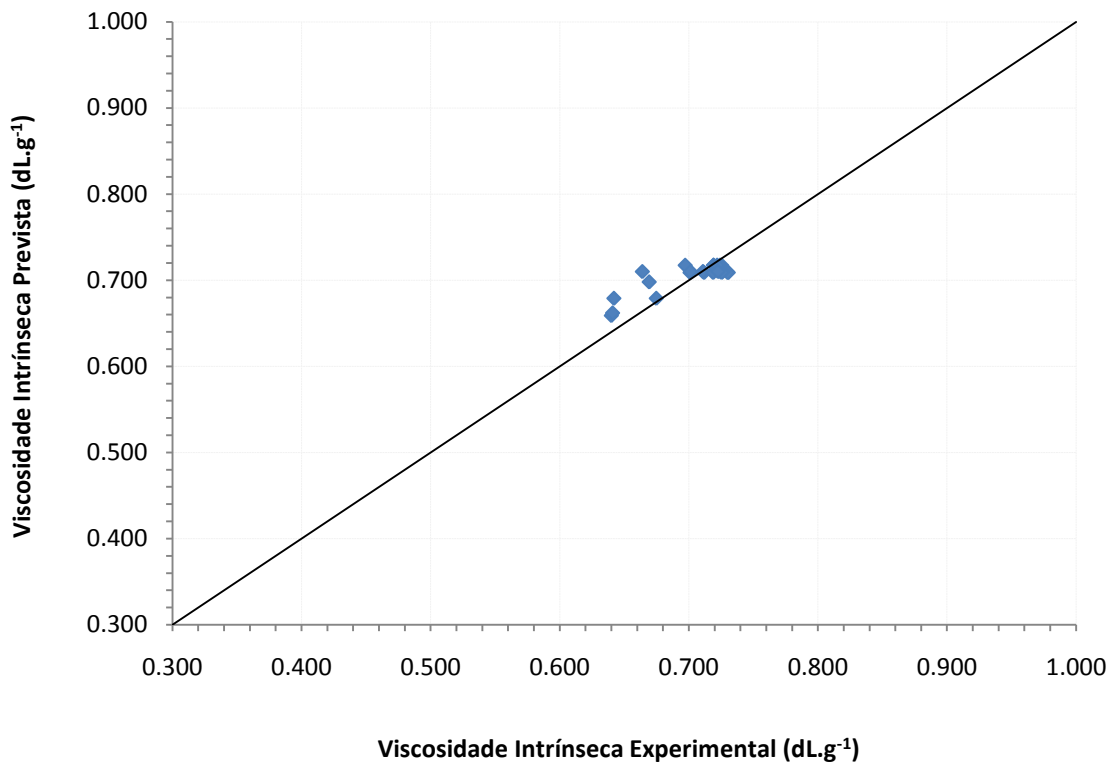


Figura 3.13 Viscosidade intrínseca prevista e experimental da estimação de parâmetros de transporte

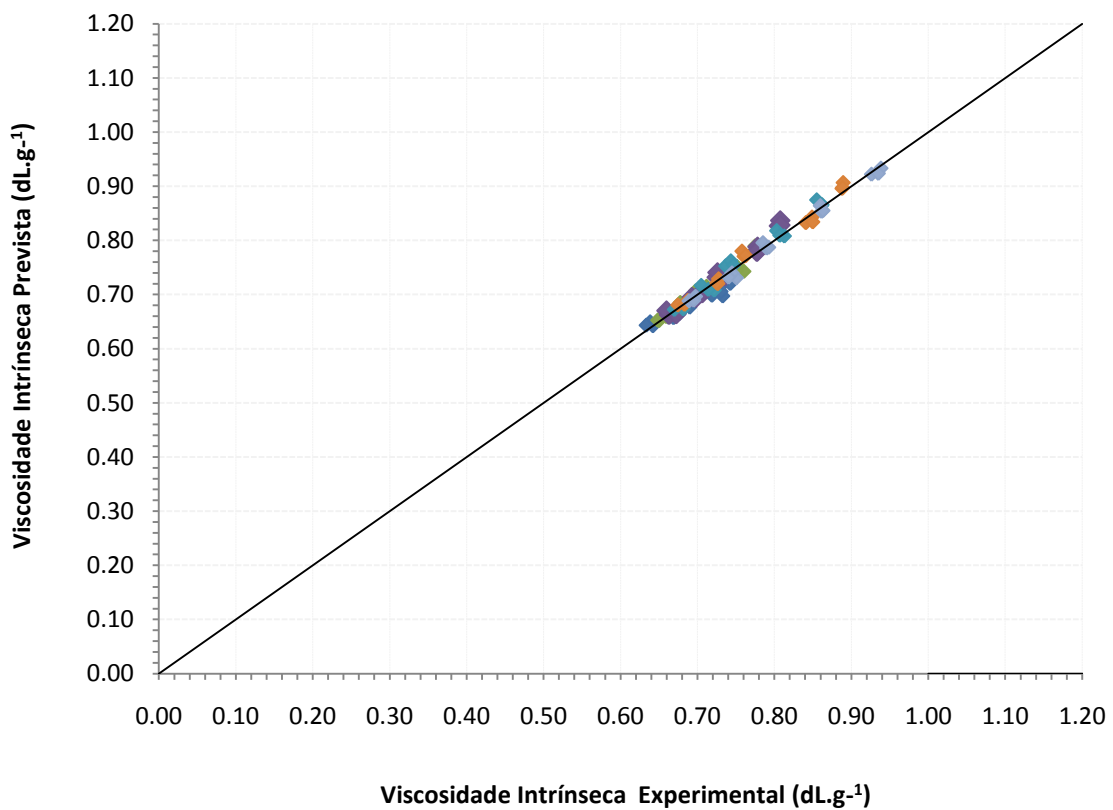


Figura 3.14 Viscosidade intrínseca prevista e experimental da estimação de parâmetros de equilíbrio e cinéticos

**TABELA 3.14 Parâmetros de Mark-Houwink e de Transporte Estimados**

	PARÂMETRO ESTIMADO	LIMITE INFERIOR	LIMITE SUPERIOR	DESVIO PADRÃO <sup>3.3</sup>
$\eta = Km^\alpha \therefore HFIP, 30^\circ C, K = dL.g^{-1}$				
$K$	2,7295 x 10 <sup>-4</sup>	2,13149 x 10 <sup>-4</sup>	3,32757 x 10 <sup>-4</sup>	0,28976 x 10 <sup>-4</sup>
$\alpha$	0,736967	0,716714	0,757221	0,0098133
$J_m = \Omega_1 Re^{\Omega_2} \therefore 0,30 < Re < 4,29$				
$\Omega_1$	2,70947	2,68560	2,73333	0,01151
$\Omega_2$	-0,482767	-0,51509	-0,45045	0,01558

**TABELA 3.15 Parâmetros de Equilíbrio e Cinéticos de Reação Estimados**

	ÍNDICE	PARÂMETRO ESTIMADO	LIMITE INFERIOR	LIMITE SUPERIOR	DESVIO PADRÃO
$K_j$	1	6,334	5,355	7,314	0,491
	5	2,293	1,64861	2,93648	0,323
	6	37,973	29,413	46,5333	4,293
$A_j$	1	-19,408	-19,869	-18,947	0,231
	2	-164,562	-222,850	-106,273	29,233
	3	-9,163	-9,898	-8,42886	0,368
	4	-14,673	-14,822	-14,52290	0,075
	5	-8,663	-9,103	-8,223	0,221
	6	-16,144	-16,423	-15,864	0,140
	7	-27,236	-30,596	-23,8763	1,685
	8	-3,430	-4,005	-2,8552	0,288
$E_j$	1	57,371	49,949	64,792	3,722
	2	63,276	36,335	90,218	13,512
	3	34,203	26,990	41,416	3,618
	4	0,759	0,546	0,971	0,107
	5	2,417	1,970	2,863	0,224
	6	7,745	6,624	8,866	0,562
	7	1,702	1,265	2,139	0,219
	8	0,880	0,512	1,248	0,185

$$k_{j=1,3,4,5,6,8} = m^{-3} mol^{-1} s^{-1} \Big| k_{j=2,7} = s^{-1} \Big| T_{ref} = 473,15K$$

**TABELA 3.16 Matriz de Correlação de Parâmetros de Mark-Houwink e de Transporte**

	PARÂMETROS DE MARK-HOUWINK		PARÂMETROS DE TRANSPORTE	
	$K$	$\alpha$	$\Omega_1$	$\Omega_2$
$K$	1,0	-0,99	$\Omega_1$	1,0
$\alpha$		1,0	$\Omega_2$	0,29
				1,0

<sup>3.3</sup> Desvio padrão é uma medida de dispersão estatística, definido pela raiz quadrada da variância  $\sigma = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{m=1}^n (x_m - \bar{x})^2}$

**TABELA 3.17 Matriz de Correlação de Parâmetros de Equilíbrio e Cinéticos de Reação**

	$K_j$			$A_j$								$E_j$										
	1	5	6	1	2	3	4	5	6	7	8	1	2	3	4	5	6	7	8			
$K_j$	1	1,0	0,3	0,3	-0,1	-0,5	-0,1	-0,5	-0,3	-0,5	0,1	0,1	0,5	0,6	0,1	0,5	0,3	0,3	0,4	-0,5		
	5		1,0	-0,1	0,3	-0,2	0,4	-0,3	0,6	-0,4	-0,2	0,4	0,1	0,1	0,3	0,2	-0,1	0,5	-0,5	-0,5		
	6			1,0	-0,7	-0,5	-0,6	0,4	-0,2	0,3	0,6	0,0	0,2	0,1	-0,3	0,1	-0,1	-0,1	-0,1	0,6		
$A_j$	1				1,0	-0,1	0,6	-0,7	0,6	-0,6	-0,6	-0,1	0,0	0,0	0,0	0,2	0,3	-0,2	0,0	-0,6		
	2					1,0	0,2	0,5	-0,2	0,5	-0,3	0,3	-0,6	-0,3	0,5	-0,7	-0,4	0,5	0,0	0,1		
	3						1,0	-0,1	0,4	0,1	-0,4	0,5	-0,6	0,1	0,6	-0,4	-0,4	0,3	-0,1	-0,5		
	4							1,0	-0,1	0,9	0,2	0,3	-0,6	-0,3	0,2	-0,7	-0,7	0,2	-0,4	0,6		
	5								1,0	-0,2	-0,4	0,0	0,0	-0,3	-0,1	0,1	0,0	0,0	-0,6	-0,1		
	6									1,0	0,2	0,3	-0,8	-0,2	0,3	-0,8	-0,7	0,2	-0,2	0,6		
	7											1,0	-0,1	0,1	0,0	-0,1	0,0	0,1	-0,2	-0,2	0,5	
	8													1,0	-0,5	0,0	0,8	-0,5	-0,8	0,7	-0,2	-0,4
$E_j$	1														1,0	0,1	-0,6	0,8	0,8	-0,4	0,1	-0,1
	2															1,0	0,1	0,1	0,1	0,0	0,5	-0,3
	3																1,0	-0,6	-0,6	0,8	0,0	-0,4
	4																	1,0	0,7	-0,4	0,1	-0,2
	5																		1,0	-0,4	0,2	0,0
	6																			1,0	-0,1	-0,2
	7																				1,0	-0,4
	8																					1,0

A qualidade do ajuste obtido pode ainda ser avaliada verificando a hipótese do modelo perfeito, em que os erros de modelagem são comparados aos erros experimentais. Quando funções de máxima verossimilhança são utilizadas, admite-se distribuição normal para a distribuição de erros experimentais de modo que a função objetivo resultante tem interpretação estatística da distribuição de probabilidade *Chi-Quadrado* (SCHWAAB e PINTO, 2007b). Isto significa dizer que sempre que a função objetivo após estimação estiver contida no intervalo de *Chi-Quadrado*, definido pelo número de graus de liberdade do problema e pelo nível de confiança adotado, o modelo poderá ser considerado perfeito.

**TABELA 3.18 Avaliação da Hipótese do Modelo Perfeito para a Partícula de PET**

	$NE$	$NY$	$NP$	$DF$	$\chi^2_{\min} _{95\%}$	$\chi^2_{\max} _{95\%}$	$F_{ob}$	$\hat{\sigma}_y^2$	$\rho_{pred-exp}$
<b>M-K</b>	26	1	2	24	12,4011	39,3641	1155,04	48,13	0,91
<b>C-C</b>	24	1	1	23					0,84
<b>M.P.</b>	90	1	19	71	49,5922	96,1887	1045,05	14,72	0,99

**M-K:** Correlação de Mark-Houwlin, **C-C:** Correlação de Chilton-Colburn, **M.P.:** Modelo de Partícula

Modelo perfeito é aquele que consegue prevê a propriedade na precisão da medida, ou seja, consegue explicar os erros experimentais a contento (SCHWAAB e PINTO, 2007b). A hipótese de modelo perfeito é “aparentemente” rejeitável para o modelo de partícula do PET, pois a função objetivo é maior que o  $\chi^2_{\max}$  a 95% de confiança (Tabela 3.18). Isso significaria que mudanças estruturais no modelo poderiam levá-lo

a melhor desempenho ou que os erros experimentais associados à medição da viscosidade intrínseca estão subestimados. Todavia, nesse caso, muito provavelmente os erros durante a estimação foram subestimados, haja vista que a variância das 6 leituras para cada amostra utilizada é obviamente muito menor que a variância das triplicatas por amostra que por sua vez corresponde à reprodutibilidade real das medidas. Logo, a hipótese de modelo perfeito não pode ser descartada a partir da Tabela 3.18 levando em conta o artifício de aumento do conjunto amostral usado durante o procedimento de estimação de parâmetros. Independente disso, o modelo de partícula apresentou grau de ajuste unitário.

### 3.7 Validação do Modelo de Partícula

Não há garantia de operação em regime cinético à 230°C, pois a curva de caracterização do regime foi executada em temperatura mais baixa. Porém, a informação relevante é que, o modelo de partícula regredido para dados entre 180°C-220°C é capaz de prever eficazmente dados empíricos à 230°C.

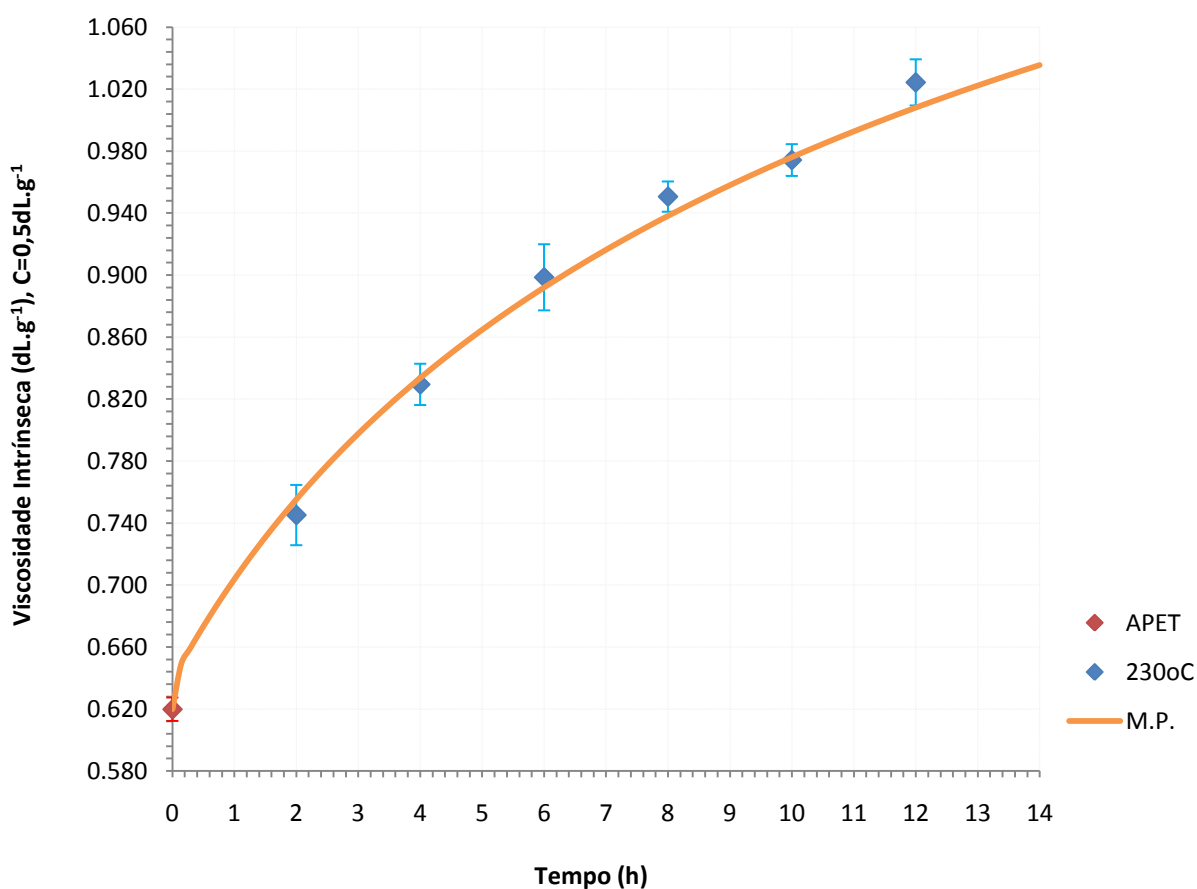


Figura 3.15 Validação do modelo de partícula usando dados experimentais da SSP em 230°C



### 3.8 Simulação do Modelo de Partícula

Muitos autores têm reportado a existência de uma razão ótima de concentrações de grupos ácidos e grupos hidróxi, na qual a taxa de reação da SSP é máxima (Tabela 3.19). Segundo o mecanismo proposto (Figura 3.3), o aumento continuado do teor de grupos ácidos no pré-polímero favorece a reação da Figura 3.3.6, tornando o teor de grupos hidróxi, necessários à reação da Figura 3.3.1, relativamente escasso no meio. Deste modo ter-se-ia um progressivo aumento da concentração de grupos ácidos inativos no meio reacional. Por esta razão é possível imaginar que exista um ponto de máximo para a taxa de esterificação, identificado por uma razão ótima  $COOH : OH$  como condição inicial do pré-polímero para uma dada temperatura e viscosidade intrínseca inicial. Essa seria a razão pela qual a rota via DMT requeriria teores mais elevados de grupos hidróxi em relação aos grupos ácidos e teores mais altos de catalisador de antimônio, já que resulta em teor mais baixo de carboxílicos (GANTILLON *et al.*, 2004c). A taxa da SSP seria máxima para teores de trióxido de antimônio em torno de 150ppm (DUH, 2002c).

TAB 3.19 Razão Molar Ótima de COOH:OH	CONDIÇÕES DA SSP	REFERÊNCIA
[0,3 – 0,6]	---	SCHAAF <i>et al.</i> (1979, 1981)
[0,5 – 0,8]	225-245°C, raio=0.25mm, ~20 000Da	WU <i>et al.</i> (1997)
[0,3 – 1,0]	0.03-0.16dL.g <sup>-1</sup>	ISHIDERA <i>et al.</i> (1998)
[0,6 – 0,7]	210-230°C, 0.3cm <sup>3</sup> , ~0.64dL.g <sup>-1</sup>	WANG e DENG (2002)
[0,33 – 0,67]	230°C, 0.45 dL.g <sup>-1</sup>	DUH (2001)
[0,3 – 0,7]	160-230°C, raio~1mm, 0.5-0.64dL.g <sup>-1</sup>	KIM <i>et al.</i> (2003)

Estudos experimentais têm mostrado um ponto de máximo para a massa molar quando a razão  $COOH : OH$  é variada, mudando-se o pré-polímero, conforme é mostrado na Tabela 3.11. Inclusive algumas das faixas de razão molar se superpõem para diferentes autores. Porém, há alguma dificuldade em generalizar essa faixa considerando que os experimentos citados foram realizados com pré-polímeros contendo diferentes raios de partícula, viscosidades, catalisadores da MSP etc. Além disso, o regime de operação dominante (cinético, difusional ou cinético-difusional) nem sempre foi caracterizado. De acordo com DUH (2002a), a razão ótima tende a aumentar com todos os fatores que favorecem a policondensação por esterificação (aumento da concentração de catalisador, do tamanho de partícula etc). De acordo com a simulação na Figura 3.16, claramente o ponto de máximo está contido na região em que a razão molar é inferior a 1 para temperaturas superiores a 200°C.

DUH (2002a) mostrou experimentalmente que em regime cinético a elevação do teor de grupos carboxílicos no pré-polímero implica em aumento da taxa de policondensação por esterificação e diminuição da taxa de policondensação por transesterificação. Esse efeito é amplificado pelo aumento da concentração de catalisador de antimônio. Porém, como o crescimento de cadeia por transesterificação é predominante, resulta que a taxa global<sup>3.3</sup> de reação da SSP decai monotonicamente com o aumento do teor de ácidos carboxílicos no pré-polímero. Isto sugeriria que a viscosidade final é maior para pré-polímeros com menor teor de carboxílicos inicial e de mesma viscosidade para diferentes resinas. Esse resultado experimental, coerente com a porção pós-máximo da curva, é também confirmado por simulação do modelo de partícula desenvolvido neste capítulo, conforme é mostrado na Figura 3.16. Além disso, esse gráfico mostra que a elevação da temperatura tende a deslocar o ponto de máximo para mais baixos valores da razão molar  $COOH : OH$  (i.e. menores teores de grupos ácidos), quando pré-polímeros distintos de mesma viscosidade intrínseca inicial são usados em 12h de polimerização em estado sólido.

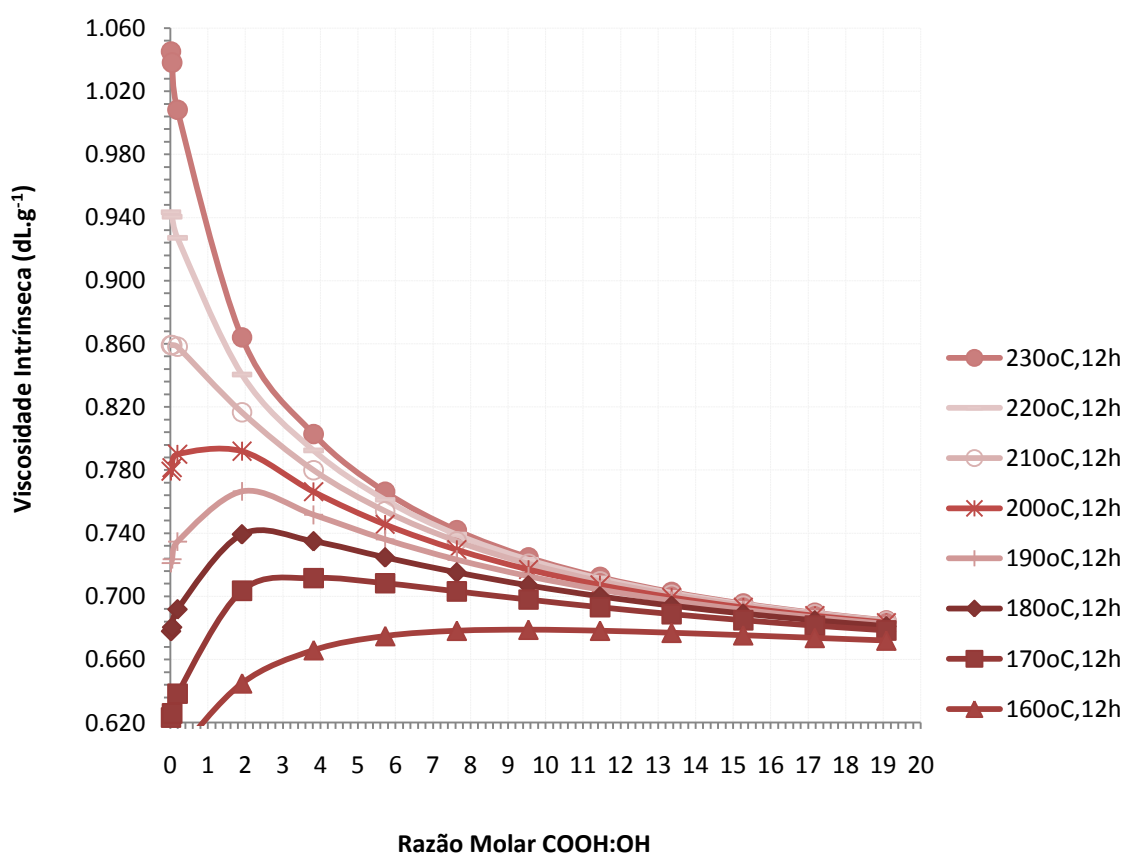


Figura 3.16 Simulação do máximo de viscosidade intrínseca em 12h de SSP usando o modelo de partícula

<sup>3.3</sup> Taxa global da SSP é a soma das taxas das reações de policondensação por transesterificação e por esterificação.

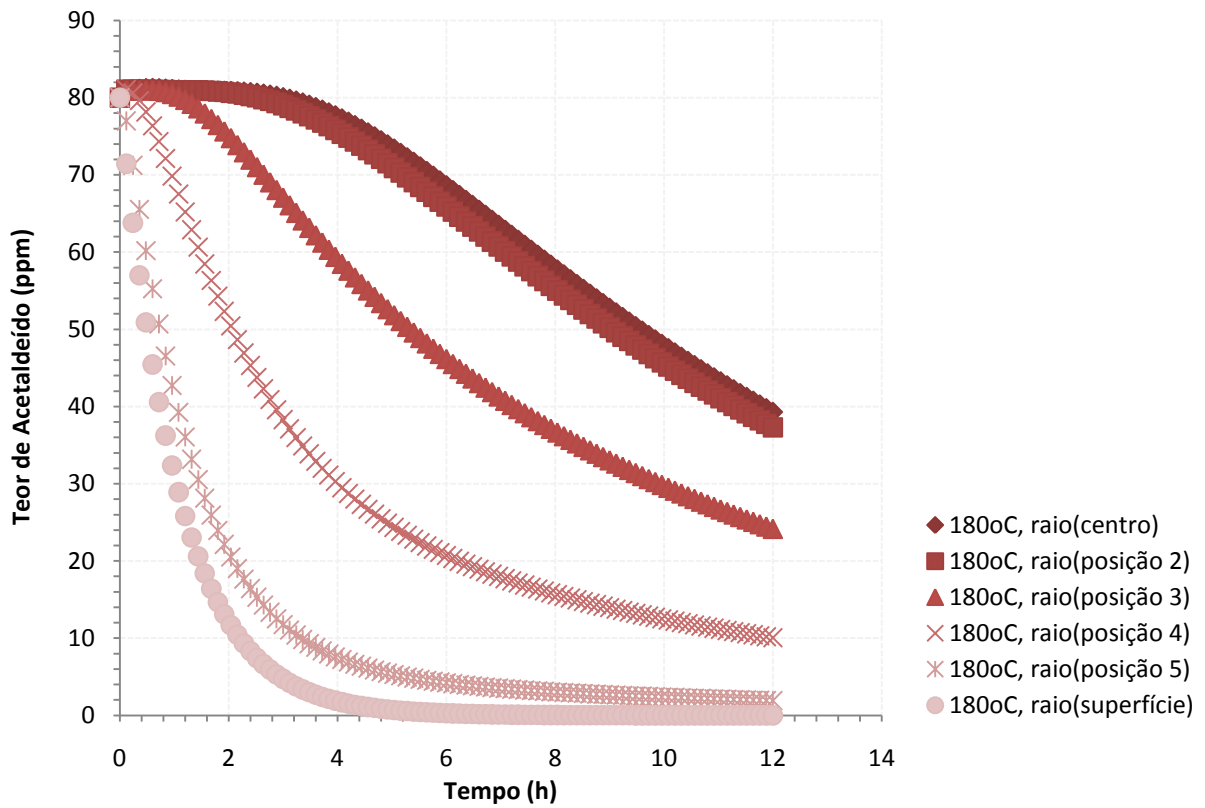


Figura 3.17 Perfis radiais de concentração de acetaldeído ao longo do tempo de residência à 180°C

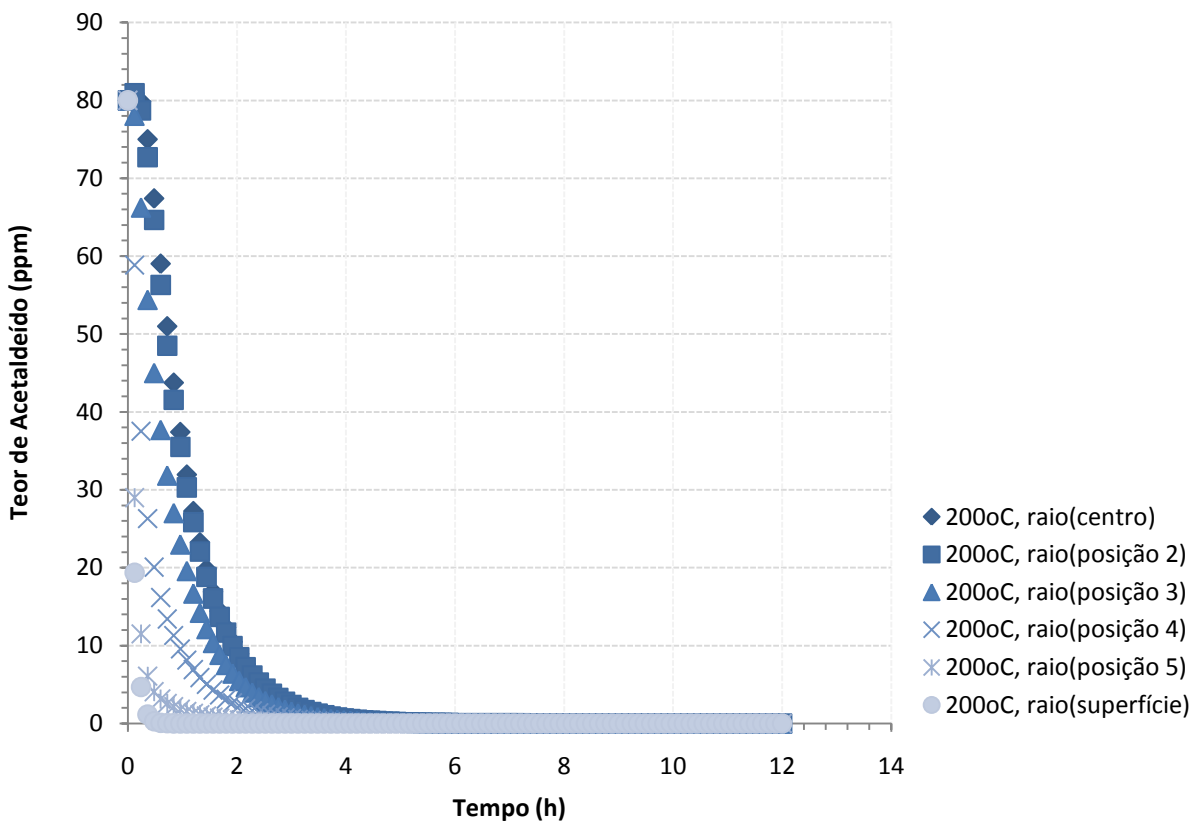


Figura 3.18 Perfis radiais de concentração de acetaldeído ao longo do tempo de residência à 200°C

Na realidade, os dados da Figura 3.16 e da Tabela 3.19 não são diretamente comparáveis, pois nesta tese a viscosidade intrínseca foi estimada a partir de soluções de HFIP à 30°C, a partir de uma equação expandida de Huggins na concentração de 0,5g.dL<sup>-1</sup>, usual apenas na indústria. Enquanto, a maioria dos trabalhos citados na Tabela 3.19 usaram a abordagem tradicional de estimativa da viscosidade intrínseca pela extrapolação da viscosidade específica reduzida calculada de soluções de diferentes concentrações a partir da mistura-solvente 60:40% v/v fenol:tetracloreto. Contudo, a informação fundamental da Figura 3.16 é o fato de que um modelo de partícula com cinética de segunda ordem é plenamente capaz de prever o máximo de viscosidade intrínseca em função da razão molar de grupos ácidos e grupos hidróxi, contrariando a prerrogativa de TOMITA (1973) e DUH (2002b), citada no item 3.2.2.

Em última análise, o modelo de partícula foi também usado para simular o comportamento do acetaldeído na SSP, apresentado nas Figuras 3.17 e 3.18, onde cada curva refere-se a uma posição ao longo da direção radial da partícula. Não foi possível uma validação mais detalhada com dados de planta, pois essa variável, assim como a viscosidade intrínseca, só era monitorada na alimentação e na saída do processo, posições onde respectivamente, as concentrações de acetaldeído fluuavam em torno de 80ppm e 1ppm. Acetaldeído é o maior subproduto de degradação térmica da MSP (BASHIR *et al*, 2002). Esses gráficos mostram o decaimento do teor de acetaldeído previsto na SSP, consistente com as medidas disponíveis para o tempo de residência da planta. Em temperaturas mais baixas, tal como 180°C (Figura 3.17), praticada nos estágios iniciais de secagem e pré-cristalização, é observado uma tendência de formação de ponto de máximo no perfil de concentração no centro da partícula devido às mais lentas taxas de difusão do que na superfície. Todavia, considerando que o coeficiente de difusão de voláteis é diretamente proporcional à temperatura (Figura 3.18), quando o sistema opera em 200°C as taxas de transferência de massa dessa espécie do interior da partícula para o seio da solução gasosa são significativamente aumentadas comparativamente a 180°C.

### 3.9 Considerações Gerais

Neste capítulo foi desenvolvido um modelo cinético-difusional para descrever a SSP de uma partícula de PET com teor de IPA em torno de 1,99% molar, cuja rota sintética é a transesterificação catalisada por antimônio. Este modelo, comparativamente aos demais modelos já existentes na literatura para esse sistema, é capaz de descrever a cinética intrínseca da SSP e constantes de equilíbrio aparentes. DUH (2001), por sua vez, também tem estimado parâmetros cinéticos efetivos, porém dentro da estrutura de um modelo puramente cinético, que não apresenta explicitamente o conjunto de reações laterais possíveis durante a SSP. O modelo proposto nesta tese é capaz, adicionalmente, de prever o comportamento da partícula em qualquer regime de operação, difusional ou não. Além de adotar

condições de fronteira menos restritivas que seus antecessores para todos os voláteis envolvidos. Trata-se, possivelmente, do primeiro modelo para o PET cujos parâmetros foram simultaneamente obtidos em conjunto e levando-se em conta os erros experimentais durante o procedimento de estimação. Além disso, mostrou ótima capacidade de predição para a viscosidade intrínseca durante a validação e ótima capacidade de simular o efeito de grupos ácidos no pré-polímero e o teor de acetaldeído.

### 3.10 Notação Matemática

	SÍMBOLOS LATINOS		SÍMBOLOS GREGOS
$z$	Grupos tereftalato	$\delta$	Raio da partícula
$e_h$	Grupos hidróxi	$\mathfrak{R}_i$	Taxa líquida por espécie
$e_c$	Grupos carboxílicos	$\gamma$	Geometria da partícula
$e_v$	Grupos Vinílicos	$\mathcal{G}_{gás}$	Velocidade do gás
$e_{deg}$	Grupos de Dietilenoglicol	$\mu_{gás}$	Viscosidade cinemática do gás
$eg$	Etilenoglicol	$\Phi$	Coefficiente de Transporte Agrupado
$w$	Água	$\xi$	Raio da partícula adimensional
$a$	Acetaldeído	$\theta$	Tempo adimensional
$C_i$	Concentração da espécie $i$	$\Gamma_j$	Taxa líquida por reação
$D_{i,PET}$	Coefficiente de Difusão da espécie $i$ no PET	$\mathbf{V}_{\psi_{i-}}^{-1}$	Matriz de erros para a propriedade $\psi$
$r$	Raio da partícula	$\psi$	Propriedade Medida
$d_p$	Diâmetro da partícula	$\rho_{PET}$	Massa específica do PET
$\overline{Xn}$	Grau de polimerização médio	$\hat{\sigma}_y^2$	Covariância de predição do modelo
$\overline{Mn}$	Massa molar média	$\chi^2$	Função <i>Chi-Quadrado</i>
$Re$	Número de Reynolds	$\Omega$	Parâmetro do Fator de Colburn
$Sc_i$	Número de Schmith por espécie	$\alpha$	Parâmetro de Mark-Houwink
$Jm_i$	Fator de Colburn	$\eta$	Viscosidade Intrínseca
$hm_i$	Coefficiente de transporte de massa por espécie	$\zeta$	Erro relativo de discretização
$k_j$	Constante cinética	$\rho$	Fator de Correlação de Pearson
$A_j$	Fator estérico por reação		
$E_j$	Energia de ativação por reação		
$F_{ob}$	Função Objetivo	$i$	Índice de espécie
$T$	Temperatura	$j$	Índice de reação
$T_{ref}$	Temperatura de referência	$m$	Índice de quantidade de dados
$t$	Tempo	$n$	Índice de quantidade de dados
$x$	Raio da partícula adimensional	0	Condição inicial
$K$	Parâmetro de Mark-Houwink	exp	Experimental
$NE$	Número de experimentos	pre	Predito
$NY$	Número de variáveis medidas		
$NP$	Número de parâmetros estimados		
$DF$	Graus de liberdade	$nc$	SÍMBOLOS SOBRESCRITOS Número de pontos de colocação

### 3.11 Referências Bibliográficas

- ANDERSON, T. F., ABRAMS, D. S., GRENS II, E. A., 1978, "Evaluation of Parameters for Nonlinear Thermodynamic Models", *AIChE Journal*, v. 24, n. 1, pp. 20-29.
- ALGERI, C. ROVAGLIO, M., 2004, "Dynamic Modeling of a Poly(ethylene terephthalate) Solid-State Polymerization Reactor I: Detailed Model Development", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 43, pp. 4253-4266.
- AHARONI, S. M., 2002, "Industrial-Scale Production of Polyesters, Especially Poly(ethylene terephthalate)". In: Fakirov, S., (eds), *Handbook of Thermoplastic Polyesters: Homopolymers, Copolymers, Blends, and Composites*, 1 ed., chapter 2, New York, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.
- BAMFORD, C. H., WAYNE, R. P., 1969, "Polymerization in the Solid State: A Polycondensation Reaction", *Polymer*, v. 10, pp. 661.
- BESNOIM, J. M., CHOI, K. Y., 1989, "Identification and Characterization of Reaction By-Products in the Polymerization of Polyethylene Terephthalate", *Journal of Macromolecular Science-Reviews in Macromolecular Chemistry and Physics*, v. C29, n. 1, pp. 55-81.
- BASHIR, Z, AI-URAINI, A-A., JAMJOOM, M., AI-KHALID, A., AI-HAFEZ, M., ALI, SYED, 2002, "Acetaldehyde Generation in Polyethylene Terephthalate Resins for Water Bottles", *Journal of Macromolecular Science-Part A-Pure and Applied Chemistry*, v. A39, n. 12, pp. 1407-1433.
- BASHIR, Z., ALALOUSH, I., AL-RAQIBAH, I., IBRAHIM, M., 2000, "Evaluation of Three Methods for the Measurement of Crystallinity of PET Resins, Preforms, and Bottles", *Polymer Engineering and Science*, v. 40 (11), p. 2442-2455.
- BIRD, R. B., STEWART, W. E., & LIGHTFOOT, E. N., 1960, *Transport Phenomena*, 1 ed. New York, John Wiley and Sons.
- CAI, F., CHEN, M. TANG, X., 1990, *Shiyu Huagong*, v. 19, pp. 11 *apud* DUH, B., 2002, "Semiempirical Rate Equation for Solid State Polymerization of Poly(ethylene terephthalate)", *Journal of Applied Polymer Science*, v.84, n. 4, pp. 857-870.
- CHALLA, G., 1960, "The Formation of Polyethylene Tereftalate by Ester Interchange I. The Polycondensation Equilibrium", *Die Makromolekulare Chemie*, v. 38, n. 1, p. 105-122.
- CHANG, T. M., 1970, "Kinetics of Thermally Induced Solid State Polycondensation of Poly(ethylene terephthalate)", *Polymer Engineering Science*, v. 10, p. 364-368.
- CHANG, G., SHEU, M., CHEN, S., 1983, "Solid State Polymerization of Poly(ethylene terephthalate)", *Journal Applied of Polymer Science*, v. 28, pp. 3289-3300.
- CHEGOLYA, A., S., SHEVCHENKO, V. V., MIKHAILOV, G. D., 1979, "The Formation of Poly(ethylene terephthalate) in the Presence of Dicarboxylic Acids", *Journal of Polymer Science, Polymer Chemistry Edition*, v. 17, pp. 889-904.

- CHEN, F. C., GRISKEY, R. G., BEYER, G. H., 1969, "Thermally Induced Solid State Polycondensation of Nylon 66, Nylon 6-10 and Poly(ethylene terephthalate)", *A.I.C.H.E. Journal*, v. 15, pp. 680-685.
- CHEN, S-A., CHEN, F-L., 1987, "Kinetics of Polyesterification.III. Solid-State Polymerization of Polyethylene Terephthalate", *Journal of Polymer Science Part A-Polymer Chemistry*, v. 25, n. 2, pp. 533-549.
- CHEN, J-W., CHEN, L-W., 1998, "The Kinetics of Diethylene Glycol Formation in the Preparation of Polyethylene Terephthalate", *Journal of Polymer Science Part A-Polymer Chemistry*, v. 36, n. 17, pp. 3073-3080.
- CHOI, J. H., CHOI, H. J., LEE, Y. R., PARK, H-J, YOON, I. S., 2001, "Non-Isothermal Modeling of Poly(ethylene terephthalate) Solid-State Polymerization Process", *6<sup>th</sup> World Congress of Chemical Engineering Science, Melbourne, Australia, 23-27 September*.
- CHIU, W. Y., CARRAT, G. M., SOONG, D. S., 1983, "A Computer Model for the Gel Effect in Free-radical Polymerization", *Macromolecules*, v. 16, pp. 348-357.
- DEVOTTA, I., MASHELKAR, R. A., 1993, "Modeling of Polyethylene Terephthalate Reactors .10. A Comprehensive Model for Solid-State Polycondensation Process", *Chemical Engineering Science*, v. 48, n. 10, pp. 1859-1867.
- DROSCHE, M., WEGNER, G., 1978, "Poly(ethylene terephthalate): A Solid State Condensation Process", *Polymer*, v. 19, pp. 43.
- DUH, B., 2001, "Reaction Kinetics for Solid-State Polymerization of Poly(ethylene terephthalate)", *Journal of Applied Polymer Science*, v. 81, n. 7, pp. 1748-1761.
- DUH, B., 2002a, "Effects of the Carboxyl Concentration on the Solid-State Polymerization of in Poly(ethylene terephthalate)", *Journal of Applied Polymer Science*, v. 83, n. 6, pp. 1288-1304.
- DUH, B., 2002b, "Semiempirical Rate Equation For Solid State Polymerization of Poly(ethylene terephthalate)", *Journal of Applied Polymer Science*, v.84, n. 4, pp. 857-870.
- DUH, B., 2002c, "Effects of Antimony Catalyst on Solid-State Polycondensation of Poly(ethylene terephthalate)", *Polymer*, v. 43, pp. 3147-3154.
- DUH, B., 2006, "Effects of Crystallinity on Solid State Polymerization of Poly(ethylene terephthalate)", *Journal of Applied Polymer Science*, v.102, pp. 623-632.
- FAKIROV, S., 1985, *Structure and Properties of Polymers*. 1 ed. Sofia, Sofia Press.
- FINLAYSON, B. A., 1972, *The Method of Weighted Residuals and Variational Principles*. 1a. ed. New York, Academic Press.
- FLORY, P. J., 1953, *Principles of Polymer Chemistry*, 1 ed. New York., Cornell University Press, Ithaca.
- FONTANA, C. M., 1968, "Polycondensation Equilibrium and the Kinetics of the Catalyzed Transesterification in the Formation of Polyethylene Terephthalate", *Journal of Polymer Science, Part A-1*, v. 6, pp. 2343-2358.
- FUJITA, H., 1961, "Fortschritte Der Hochpolymeren-Forschung", *Diffusion in polymer diluent systems.*, v. 3, pp.1-47, Berlin, Heidelberg, Springer.

- GANTILLON, B., SPÍTZ, R., MCKENNA, T. F., 2004a, "The Solid State Postcondensation of PET 1, A Review of the Physical and Chemical Processes Taking Place in the Solid State", *Macromolecelular Materials and Engineering*, v. 289, pp. 88-105.
- GANTILLON, B., SPÍTZ, R., MCKENNA, T. F., 2004b, "The Solid State Postcondensation of PET 2, Toward the Development of a New Dispersed Phase Solid State Process", *Macromolecul. Materials and Engineering*, v. 289, pp. 106-112.
- GANTILLON, B., SPÍTZ, R., MCKENNA, T. F., 2004c, "The Solid State Postcondensation of PET 3, Study of Dispersed Phase Prepolymerization", *Macromolecul. Materials and Engineering*, v. 289, pp. 113-118.
- GANTILLON, B., SPÍTZ, R., MCKENNA, T. F., LEPAGE, J-L., 2004, "The Solid State Postcondensation of PET 4, Solid State Postcondensation in Gas and Slurry Directly from Prepolymers", *Macromolecul. Materials and Engineering*, v. 289, pp. 119-130.
- GAO, Q., HUANG, N-X., ZHI-LIAN, T., GERKING, L., 1997, "Modelling of Solid State Polycondensation of Poly(ethylene terephthalate)", *Chemical Engineering Science*, v. 52 (3), pp. 371-376.
- GAYMANS, R. J., AMIRTHARAJ, J. KAMP., H., 1982, "Nylon 6 Polymerization in the Solid State", *Journal of Applied Polymer Science*, v. 27, pp. 2513-2526.
- GOODINGS, E. P., 1961, "Thermal Degradation of Poly(ethylene terephthalate)", *Soc.Chem.-Ind. London, Chem. Eng. Group proc.* v.13, pp. 211.
- GOODNER, M. K., DeSIMONE, J. M., KISEROW, D. J., ROBERTS, G. W., 2000, "An Equilibrium Model for Diffusion-Limited Solid-State Polycondensation", *Industrial & Chemistry Engineering Research*, v. 39, pp. 2797-2806.
- HA, W. S., CHOUN, Y. K., 1979, "Kinetic Studies on the Formation of Cyclic Oligomers in Poly(ethylene terephthalate)", *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition*, v. 17, pp. 2103-2118.
- HEIGHTON, H. H., MOST, E. E., 1968, Jr. US Pat. 3 405 098, October 8.
- HOVENKAMP, S. G., MUNTING, J. P., 1970, "Formation of Diethylene Glycol as a Side Reaction during Production of PET", *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition*, A-1, v. 8, pp. 679-682.
- HUANG, B., WALSH, J. J., 1998, "Solid-Phase Polymerization Mechanism of Poly(ethylene terephthalate) Affected by Gas Flow Velocity and Particle Size", *Polymer*, v. 39 n. 26, pp. 6991-6999.
- HSU, L.-C., 1967, "Synthesis of Ultrahigh Molecular Weight Poly(ethylene terephthalate)", *Journal of Macromolecul. Science: Physics*, B1, v.1, n.4, pp. 801-813.
- ISHIDERA, T., MIYAJIMA, K., SATO, K. JP 20002044145, 1998.
- INCROPERA, F. P., DeWITT, D. P., 2007, *Fundamentals of Heat and Mass Transfer*. 6. ed., John Wiley and Sons.
- JABARIN, S. A., LOFGREN, E. A., 1986, "Solid-State Polymerization of Poly(ethylene terephthalate): Kinetic and Property Parameters", *Journal of Applied Polymer Science*, v. 32, pp. 5315-5335.
- JENEKHE, S. A., LIN, J. W., SUN, B., 1983, "Kinetics of the Thermal-Degradation of Polyethylene terephthalate", *Termochimica Acta*, v. 61, n. 3, pp. 287-299.



- KANG, C-K., 1998, "Modeling of Solid State Polymerization of Poly(ethylene terephthalate)", *Journal of Applied Polymer Science*, v. 68, pp. 837-846.
- KARAYANNIDIS, G. P., SIDERIDOU, I., ZAMBOULIS, D., STALIDIS, G., BIKIARIS, D. N., LAZARIDIS, N., 1991, "Solid-State Polycondensation of Poly(ethylene terephthalate) Films", *Die Angew Makromolek Chemie*, v. 50, v. 192, pp.155-168.
- KARAYANNIDIS, G. P., KOKKALAS, D. E., BIKIARIS, D. N., 1993, "Solid-State Polycondensation of Poly(ethylene terephthalate) Recycled from Postconsumer Soft-Drink Bottles. I.", *Journal of Applied Polymer Science*, v. 50, pp. 2135.
- KIM, T. Y., LOFGREN, E. A., JABARIN, S. A., 2003, "Solid-State Polymerization of Poly(ethylene terephthalate).I. Experimental Study of The Reaction Kinetics and Properties", *Journal of Applied Polymer Science*, v. 89, n. 1, pp. 197-212.
- KIM, T. Y., JABARIN, S. A., 2003a, "Solid-State Polymerization of Poly(ethylene terephthalate).II. Modeling Study of the Reaction Kinetics and Properties", *Journal of Applied Polymer Science*, v. 89, n. 1, pp. 213-227.
- KIM, T. Y., JABARIN, S. A., 2003b, "Solid-State Polymerization of Poly(ethylene terephthalate).III. Thermal Stabilities in Terms of the Vinyl Ester End Group and Acetaldehyde", *Journal of Applied Polymer Science*, v. 89, n. 1, pp. 228-237.
- KOKKALAS, D. E., BIKIARIS, D. N., KARAYANNIDIS, G. P., 1995, "Effect of the  $Sb_2O_3$  Catalyst on the Solid-State Postpolycondensation of Poly(ethylene terephthalate)", *Journal of Applied Polymer Science*, v. 55, pp. 787-791.
- KULKARNI, M. G., MASHELKAR, R. A., 1983, "A Unified Approach to Transport Phenomena in Polymeric Media II. Difusion in Polymeric Solutions, Gels, Melts", *Chemical Engineering Science*, v. 38, pp. 925-939.
- KULKARNI, M. G., MASHELKAR, R. A., 1985, "A Unified Approach to Penetrant Difusion in Structured Polymers". *Polymer*, v. 22, pp. 1665-1672.
- KUMAR, A., SAINATH. A. E., 1987, "Optimization of the Polycondensation Step of Polyethylene Terephthalate Formation in Semibatch Reactors", *Polymer Engineering and Science*, v. 27, n. 10, pp. 740-752.
- LAPKOVSKII, V. V., GELLER, Y. A., GELLER, B. E., 2006, "Kinetics of Drying Polybutylene Terephthalate and Polyethylene Terephthalate Granulate", *Fibre Chemistry*, v. 38, n. 1, p. 7-12.
- LAUNAY, A., THOMINETTE, F., VERDU, J., 1999, "Water Sorption in Amorphous in Amorphous Polyethylene Terephthalate", *Journal of Applied Polymer Science*, v. 73, pp. 1131-1137.
- LEE, E-H., YEO, Y-K., CHOI K. Y., 2003, "Modeling of a Solid-State Polycondensation Process for the Production of PET", *Journal of Chemical Engineering of Japan*, v. 36, n. 8, pp. 912-925.
- LEVENSPIEL, O., 1998, *Chemical Reaction Engineering*. 3<sup>a</sup> ed., John Wiley.

- LUCAS, B., SEAVEY, K. C., LIU, Y. A., 2007, "Steady-State and Dynamic Modeling for New Product Design for the Solid-State Polymerization of Polyethylene Terephthalate", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 46, 190-202.
- MA, Y., AGARWAL, U. S., SIKKEMA, D. J., LEMSTRA, P. J., 2003, "Solid-State Polymerization of PET: Influence of Nitrogen Sweep and High Vacuum", *Polymer*, v. 44, n. 15, pp. 4085-4096.
- MALLON, F. K., RAY, W. H., 1998a, "Modeling of Solid-State Polycondensation. I. Particle Models", *Journal of Applied Polymer Science*, v. 69, n.6, pp. 1233-1250.
- MALLON, F. K., RAY, W. H., 1998b, "Modeling of Solid-State Polycondensation. II. Reactor Design Issues", *Journal of Applied Polymer Science*, v. 69, n. 9, pp. 1775-1788.
- MALLON, F., BEERS, K., RAY, W. H., 1998, "The Effect of The Type of Purge Gas on the Solid-State Polymerization of Polyethylene Terephthalate", *Journal of Applied Polymer Science*, v. 69, n. 9, pp. 1789-1791.
- NORONHA, F. B., PINTO, J. C., MONTEIRO, J. L., LOBÃO, M. W., SANTOS, T. J., 1993, ESTIMA: Um Pacote Computacional para Estimação de Parâmetros e Projeto de Experimentos, Relatório Técnico PEQ/COPPE. Universidade Federal do Rio de Janeiro, RJ, Brazil. (in Portuguese).
- OLIVEIRA, J. A., 2006, *Oligomerização e Policondensation em Estado Fundido do Poli(tereftalato de etileno) – Estudo Experimental e de Modelagem da Curva de Distribuição de Pesos Moleculares*, Tese de Doutorado, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- PETZOLD, L. R., 1983, "DASSL: Differential-Algebraic System Solver", *Sandia National Laboratories Livermore, CA, Category #D2A2*.
- RAVINDRANATH, K., MASHELKAR, R. A., 1981, "Modeling of Poly(ethylene terephthalate) Reactors. I. A Semibatch Ester Interchange Reactor", *Journal of Applied Polymer Science*, v. 26, n. 10, pp. 3179-3204.
- RAVINDRANATH, K., MASHELKAR, R. A., 1982a, "Modeling of Poly(ethylene terephthalate) Reactors. II. A Continuous Transesterification Process", *Journal of Applied Polymer Science*, v. 27, n. 2, pp. 471-487.
- RAVINDRANATH, K., MASHELKAR, R. A., 1982b, "Modeling of Poly(ethylene terephthalate) Reactors. III. A Semibatch Prepolymerization Process", *Journal of Applied Polymer Science*, v. 27, n. 7, pp. 2625-2652.
- RAVINDRANATH, K., MASHELKAR, R. A., 1982c, "Modeling of Poly(ethylene terephthalate) Reactors. 4. A Continuous Esterification Process", *Polymer Engineering and Science*, v. 22, n. 7, pp. 610-618.
- RAVINDRANATH, K., MASHELKAR, R. A., 1982d, "Modeling of Poly(ethylene terephthalate) Reactors. 5. A Continuous Prepolymerization Process", *Polymer Engineering and Science*, v. 22, n. 10, pp. 619-627.
- RAVINDRANATH, K., MASHELKAR, R. A., 1982e, "Modeling of Poly(ethylene terephthalate) Reactors. 6. A Continuous Process for Final Stages Polycondensation", *Polymer Engineering and Science*, v. 22, n. 7, pp. 628-636.

- RAVINDRANATH, K., MASHELKAR, R. A., 1983, "Modeling of Poly(ethylene terephthalate) Reactors .7. MWD Considerations", *Polymer Engineering and Science*, v. 24, n. 1, p. 30-41.
- RAVINDRANATH, K., MASHELKAR, R. A., 1984a, "Modeling of Polyethylene Terephthalate Reactors 8. A Modified Continuous Transesterification", *Journal Applied Polymer Science*, v. 29, pp. 437-441.
- RAVINDRANATH, K., MASHELKAR, R. A., 1984b, "Finishing Stages of PET Synthesis: A Comprehensive Model", *A.I.C.H.E. Journal*, v. 30, n. 3, pp. 415-422.
- RAVINDRANATH, K., MASHELKAR, R. A., 1986a, "Polyethylene Terephthalate. I. Chemistry, Thermodynamics and Transport-Properties", *Chemical Engineering Science*, v. 41, n. 9, pp. 2197-2214.
- RAVINDRANATH, K., MASHELKAR, R. A., 1986b, "Polyethylene Terephthalate. II. Engineering Analysis", *Chemical Engineering Science*, v. 41, n. 12, pp. 2969-2987.
- RAVINDRANATH, K., MASHELKAR, R. A., 1990, "Modeling of Poly(ethylene terephthalate) Reactors-IX. Solid State Polycondensation Process", *Journal of Applied Polymer Science*, v. 39, pp. 1325-1345.
- SCHAAF, E., ZIMMERMANN, H., DIETZEL, W., LOHMANN, P., 1979, *P. East. Ger. Pat.* 139,129.
- SCHAAF, E., ZIMMERMANN, H., DIETZEL, W., LOHMANN, P., 1981, "Nachpolykondensation von Polyethyleneterephthalat in Fester Phase", *Acta Polymerica*, v. 32, pp. 250-256.
- SECOR, R. M., 1969, "The Kinetics of Condensation Polymerization", *AICHE Journal*, v. 15, n.6, pp. 861-865.
- SCHMALZ, E. O., GRUNDKE, H., 1969, *Faserforsch. Textiltech*, v. 20, n. 8, pp. 377-383.
- SCHWAAB, M., PINTO, J. C., 2007a, "Optimum Reference Temperature for Reparameterization of the Arrhenius Equation. Part 1: Problems Involving One Kinetic Constant", *Chemical Engineering Science*, v. 62, n. 10, pp. 2750-2764.
- SCHWAAB, M., PINTO, J. C., 2007b, *Análise de dados Experimentais I. Fundamentos de Estatística e Estimção de Parâmetros*. 1ed v. 1 Rio de Janeiro, RJ, e-Papers.
- TOMITA, K., 1973, "Studies on the Formation of Poly(ethylene terephthalate): 1. Propagation and Degradation Reactions in the Policondensation of bis (2-hydroxyethyl)terephthalate", *Polymer*, v. 14, pp. 50.
- VILLADSEN, J.; MICHELSEN, M. L., 1978, *Solution of Differential Equation Models by Polynomial Approximation*. 1a. ed. Prentice-Hall: Englewood Cliffs, NJ.
- WALAS, S. M., 1959, *Reactions Kinetics for Chemical Engineers*. 1 ed. New York, McGraw-Hill.
- WANG, X-Q., DENG, D-C., 2002, "A Comprehensive Model for Solid-State Polycondensation of Poly (Ethylene Terephthalate): Combining Kinetics with Crystallization and Diffusion of Acetaldehyde", *Journal of Applied Polymer Science*, v. 83, n. 14, pp. 3133-3144.
- WHITEHEAD, B. D., 1977, "The Crystallization and Drying of Polyethylene Terephthalate", *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development*, v. 16, pp. 341-346.

- WU, D., CHEN, F., LI, R. SHI, Y., 1997, "Reactions Kinetics and Simulations for Solid- State Polymerization of Poly(ethylene terephthalate)", *Macromolecules*, v. 30, pp. 6737-6742.
- YAO, K. Z., McAULEY, K. B., BERG, D., MARCHILDON, E. K. A., 2001, "Dynamics Mathematical Model of Continuous Solid-Phase Polymerization of Nylon 6,6", *Chemical Engineering Science*, v. 56, pp. 4801.
- YOKOYAMA, H., SANO, T., CHIJIWA, T., KAJIVA, R., 1978, "A Simulation Method for Ethylene Glycol Terephthalate Polycondensation Process", *Journal of the Japan Petroleum Institute*, v. 21, n. 4, pp. 271-276.
- YOON, K. H., KWON, M. H., JEON, M. H., PARK, O. O., 1993, "Diffusion of Ethylene Glycol in Solid State Poly(ethylene terephthalate)", *Polymer Journal*, v. 25, pp. 219.
- ZHI-LIAN, T., GAO, Q., NAN-XUN, HUANG, SIRONI, C., 1995, "Solid-State Polycondensation of Poly(ethylene terephthalate) – Kinetics and Mechanism", *Journal of Applied Polymer Science*, v. 57, n. 4, pp. 473-485.

# **4** A Cristalinidade

## **Mecanismo e Modelo da Cinética de Cristalização**

---

---

Este capítulo apresenta uma revisão bibliográfica sobre aspectos cinéticos da cristalinidade de PET. Apresenta-se a caracterização do regime de cristalização através da técnica de calorimetria diferencial de varredura, bem como a modelagem da cinética de cristalização em diferentes tipos de cristalizadores industriais utilizados na planta em estudo.

---

#### 4.1 Revisão Bibliográfica

A seção de cristalização de PET na indústria visa minimizar a presença de finos e aglomeração de partículas no reator da SSP, que opera numa faixa de temperaturas 10°C superior às do cristalizadores. Para prevenir geminação em abaixo de 200°C e entre 200-230°C, as partículas devem ter densidade superior a 1,37g.cm<sup>-3</sup> (WHITEHEAD, 1977) ou cristalinidade superior a 38,5% (CHANG *et al.*, 1983), respectivamente. Todavia, níveis elevados de cristalinidade reduzem a qualidade do PET padrão garrafa, pois diminuem a resistência ao impacto do polímero, aumentam sua rigidez e tendem indiretamente a elevar o teor de acetaldeído nas pré-formas. Nesse caso, o aumento da rigidez é acompanhado pelo aumento da resistência térmica, diminuição da transparência da resina e aumento da temperatura de fusão. Esse último aspecto obriga o operador a elevar a temperatura de injeção-molde na manufatura de garrafas, fato que promove a formação de altos níveis de acetaldeído nas pré-formas. Por essa razão, há um limite superior de tolerância para esta propriedade, definido em 57% para o processo BRASKEM.

A cristalização do APET ocorre por aquecimento acima da temperatura de transição vítrea, sendo um processo exotérmico com entalpia em torno de 5,5 Kcal.g<sup>-1</sup> (KOENIG e MELE, 1968). Porém, também é possível cristalizá-lo por resfriamento em estado fundido (JABARIN, 1987a) ou a partir de soluções (FINA e KOENIG, 1984). WHITEHEAD (1977) cita um método alternativo de cristalização, em temperatura inferior a 100°C, na presença de água como agente de “inchamento”. Isto levaria a uma cinética muito mais rápida do que na presença de ar ou N<sub>2</sub>. A desvantagem deste método é que num curto intervalo de tempo, o polímero absorve água em mais de 1% em massa. Porém, é de interesse na indústria remover toda água residual contida no APET. Outros autores também têm reportado o fenômeno de aceleração da cinética de cristalização devido a presença de água. JABARIN (1987c), trabalhando em torno de 120°C com resinas de mesma viscosidade intrínseca e diferentes teores de água, concluiu que, ao contrário da taxa de crescimento do esferulito, a taxa de nucleação aumenta substancialmente com a elevação do teor de água, resultando num aumento global da taxa de cristalização. Segundo BALLARA e VERDU (1989), a presença de água induz mudanças morfológicas na partícula através de um mecanismo de cristalização química, em que cisões de cadeias emaranhadas na fase amorfa levariam a segmentos “livres” com suficiente mobilidade para cristalizar. Estimaram inclusive, que cada cisão de cadeia levaria à incorporação de oligômeros de 5 e 6 unidades na fase cristalina. DUH (2006) retomou a idéia de degradação hidrolítica durante a cristalização.

De modo geral, os fatores que influenciam a cristalinidade são: sistema catalítico, variáveis que afetam a massa molar (aditivos, agentes nucleantes, condições de extrusão, orientação molecular, agentes plastificantes, unidades copoliméricas etc) e a história térmica da resina (JABARIN, 1987a). A taxa de

crystalização diminui com o aumento da massa molar e, conseqüentemente, a temperatura de crystalização também decresce. No caso de PET, tem sido demonstrado que a elevação do teor de grupos carboxílicos também tende a reduzir a temperatura de crystalização (PILATI *et al.*, 1997).

A partir de experimentos de calorimetria diferencial de varredura, JABARIN (1987a) observou que para uma mesma resina, as taxas de crystalização diminuem em ordem de grandeza com a elevação de temperatura entre 170-225°C e o expoente de Avrami pode variar sugerindo mudança do mecanismo de crystalização. Concluiu ainda, que o sistema catalítico exerce influência maior que o efeito de massa molar, pois ao usar resinas de mesma viscosidade intrínseca e tipo de comonômero, porém produzidas com diferentes catalisadores (titânio e antimônio), exibiram taxas de crystalização muito diferentes. Em geral, taxas mais baixas são observadas para o catalisador de titânio (DUH, 2002). Sendo que a taxa máxima de crystalização ocorreria no intervalo 150-180°C (JACKSON e LONGMAN, 1969).

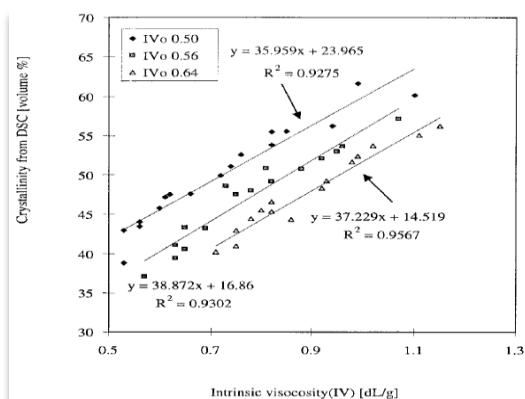


Figura 4.1 Efeito da massa molar (KIM *et al.*, 2003)

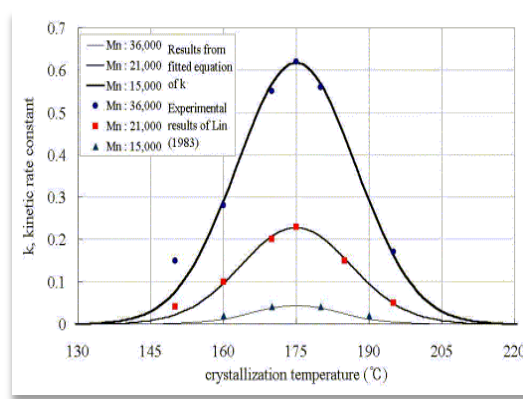


Figura 4.2 Efeito da massa molar (CHOI *et al.*, 2004)

A natureza multivariável do processo de crystalização dificulta a generalização da cinética de crystalização para a mesma rota sintética. De acordo com MANDELKERN (2004), polímeros contendo idênticos meros, mas vindo de fontes diferentes, podem resultar em cristalinidades diferentes. Este fato é exemplificado pela influência da massa molar na cristalinidade (Figuras 4.1 – 4.4). Essa dependência é mostrada na Figura 4.1, em que a cristalinidade é maior em resinas de menor viscosidade inicial, crescendo com o aumento da massa molar (KIM *et al.*, 2003). LUCAS *et al.* (2007) e CHOI *et al.* (2004) expressaram a constante cinética de crystalização em função da massa molar (Tabela 4.1) e obtiveram elevado grau de ajuste durante a validação (Figura 4.2) com os dados de LIN (1983). Por outro lado, esse efeito não foi detectado por MALLON e RAY (1998) a partir da análise dos dados de JABARIN (1987a), levando-os a conclusão que a taxa de crystalização é independente da massa molar para o intervalo de temperaturas da SSP (Figura 4.3). FILGUEIRAS (2005) por sua vez, também encontrou baixos fatores de correlação ( $-0,7 < p < 0,7$ ) com a massa molar durante análise de dados da mesma planta aqui estudada entre 2002-2003 (Figura 4.4).

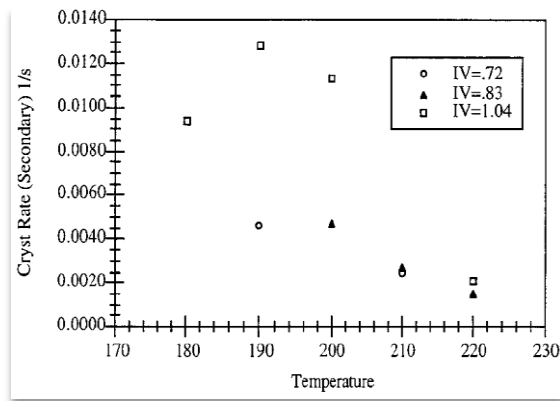


Figura 4.3 Efeito da massa molar (MALLON e RAY, 1998)

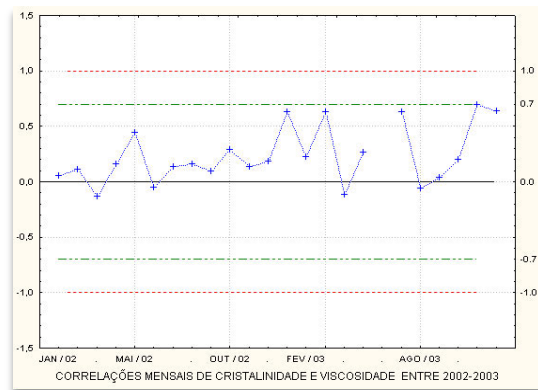


Figura 4.4 Efeito da massa molar (FILGUEIRAS, 2005)

A Tabela 4.1 mostra modelos frequentemente usados para descrever a cinética de cristalização de PET. A maioria das formulações teóricas para prever a cristalização não-isotérmica de polímeros é baseada em modificações da equação de Avrami (LORENZO e SILVESTRE, 1999). As principais hipóteses de modelagem envolvidas na Teoria de Avrami são:

- Taxa de crescimento radial constante
- Densidade e forma de crescimento do núcleo constante
- Cristalização ocorrendo unicamente por nucleação
- Ausência de cristalização secundária
- Ausência de variação de volume durante a transformação de fase/cristalização

Seguindo esta linha, OZAWA (1971) propôs um novo método para explicar a cristalização ocorrendo sob taxa de resfriamento constante, tendo sido esta a primeira publicação sobre a cristalização não-isotérmica de PET. O aspecto mais interessante do método de OZAWA (1971) é a possibilidade de comparar os resultados de cristalização por resfriamento com aqueles obtidos por meio da equação de AVRAMI (1940) sob condições isotérmicas (LORENZO e SILVESTRE, 1999). Deste modo, JABARIN (1987a, 1987b, 1987c) concluiu que os mecanismos da cristalização não-isotérmica são similares aos da cristalização isotérmica, durante o processo de cristalização por resfriamento (Tabela 4.1).

Todavia, na maioria dos casos, a aplicação dessa teoria clássica leva a valores fracionários para o expoente de Avrami, que não podem ser explicados por qualquer fundamento físico (RAVINADRANATH e JOG, 1993), bem como são observados desvios para tempos longos de cristalização. Esses desvios foram atribuídos por AGGARWAL *et al.* (1966), TOBIN (1974) e EDER *et al.* (1990) respectivamente, à cristalização secundária ocorrendo dentro dos esferulitos, a perturbações no sítio de crescimento e à distribuição nos tempos de ativação.



TABELA 4.1 Modelos de Cristalização para o PET na SSP	REFERÊNCIA
$1 - \chi_c(T) = \exp(-k_c t^n), \text{Modelo de Avrami (1940)}$	<b>JABARIN (1987a, 1987c), GARCIA (1984)</b>
$1 - \chi_c(T) = \exp\left(\frac{-k_c(T)}{R^n}\right), \text{Modelo de Ozawa (1971)}$	<b>JABARIN (1987b)</b>
$\frac{\chi_c}{1 - \chi_c} = k_c t^n, \text{Modelo de Tobin (1974)}$ $\begin{cases} \chi_c(s, t - \theta) = \chi_c(s, \infty)(1 - \exp(-k_s(t - \theta))), \text{Modelo de Hillier (1965)} \\ \chi_c(t) = \chi_c(p, \infty)(1 - \exp(-k_p t)) - \chi_c(s, \infty)k_s \int_0^t (1 - \exp(-k_p \theta) \exp(-k_s(t - \theta))) d\theta \end{cases}$ $\chi_c(t) = \chi_c(p, \infty)(1 - \exp(-k_p t^n)) - \chi_c(s, \infty)(1 - \exp(-k_s(t - t_o)))$	<b>RAVINDRANATH e JOG (1993)</b>
$\begin{cases} \frac{\chi_c}{\chi_{eq}} = 1 - \exp\left[-\ln 2 \left(\int_t \kappa(T) dt\right)^n\right], \text{Modelo de Nakamura et al. (1972)} \\ \kappa(T) = k_c \exp\left(-4 \ln 2 \frac{(T - T_{max})^2}{D^2}\right) \end{cases}$	<b>PICCAROLO (2000)</b>
$\begin{cases} \frac{d\chi_c}{dt} = k_c (\chi_{max} - \chi_c) \\ k_c = A \exp\left(\frac{B}{RT}\right), \chi_{max} = \alpha T + \beta \end{cases}$	<b>MALLON e RAY (1998)</b>
$\begin{cases} 1 - \chi_c(T) = \exp(-k_c t^n) \\ k_c(T, Mn) = \frac{(AMn - B)}{\sqrt{2\pi(CMn + D)}} \exp\left[\frac{(175 - T)^2}{CMn + D}\right] \end{cases}$	<b>CHOI et al. (2004)</b>
$\frac{\partial \chi_c}{\partial t} = -g_p \frac{\partial \chi_c}{\partial Z} + k_c (\chi_{máx} - \chi_c) + \frac{\partial^2 \chi_c}{\partial Z^2}$	<b>ALGERI e ROVAGLIO (2004)</b>
$\begin{cases} \frac{d\chi_c}{dt} = k_c (\chi^o - \chi_c) \\ k_c = A_1 \exp\left(-\frac{B}{RT} - \frac{\gamma_1 T_m^o}{T(T_m^o - T)}\right) + A_2 \exp\left(-\frac{B}{RT} - \frac{\gamma_2 T_m^o}{T(T_m^o - T)}\right) \chi_c \end{cases}$	<b>LUCAS et al. (2007)</b>

MALLON e RAY (1998), a partir dos dados de JABARIN (1987a), concluíram que derivações da equação de Avrami são adequadas apenas para representar a cristalização primária. Porém, a cristalização primária se dá num intervalo de tempo desprezível quando comparada à cristalização secundária. CHANG (1970) também mostrou que a taxa de cristalização é rápida no início e depois aumenta muito lentamente. Então, MALLON e RAY (1998) propuseram um modelo diferencial no qual a taxa de cristalização global é diretamente proporcional à fração amorfa cristalizável, sendo limitada por uma cristalinidade máxima em cada temperatura (Tabela 4.1). De fato, PET não pode ser cristalizado a valores superiores que 80% (WHITEHEAD, 1977). Desde então, outros autores tais como ALGERI e ROVAGLIO (2004); LUCAS *et al.* (2007) têm adotado a estrutura do modelo de MALLON e RAY (1998) dentro do modelo dinâmico do reator da SSP para descrever a cristalização (Tabela 3.24). Porém, LUCAS *et al.* (2007) usaram a equação de cristalização de MALKIN *et al.* (1983) (Tabela 4.1) que incorpora efeitos bidimensionais de nucleação heterogênea e crescimento de cristais para re-expressarem a constante cinética.

Há outra linha de trabalhos que também consideram os desvios no longo prazo como sendo ocasionados por uma lenta cristalização secundária. Porém, propõem modelos para os quais é possível fazer uma associação direta entre parâmetros e significado físico, sendo que os termos da cristalização primária e secundária aparecem de forma explícita na modelagem. Por exemplo, tem sido considerado que a cristalização secundária poderia ocorrer pela cristalização da região inter-esferulítica, ou diretamente dentro do esferulito. HILLIER (1965) assumiu esta última hipótese e considerando a taxa de crescimento do esferulito constante propôs o modelo apresentado na Tabela 4.1, onde  $k_p$  e  $k_s$  são respectivamente as taxas para as cristalizações primária e secundária. RAVINDRANATH e JOG (1993), baseando-se em evidências experimentais propuseram que a reorganização da fase amorfa poderia ser explicada como um processo de relaxação onde o logaritmo da cristalinidade é proporcional ao tempo. Na verdade, RAVINDRANATH e JOG (1993) modificaram o modelo de HILLIER (1965), de forma que o termo referente a cristalização secundária representasse simultaneamente o processo de cristalização inter-esferulítica e intraesferulítica. Esses autores concluíram ainda que diferentes modelos devem ser empregados em diferentes polímeros desde que o mecanismo de cristalização pode ser completamente diferente.

## **4.2 Procedimento Experimental**

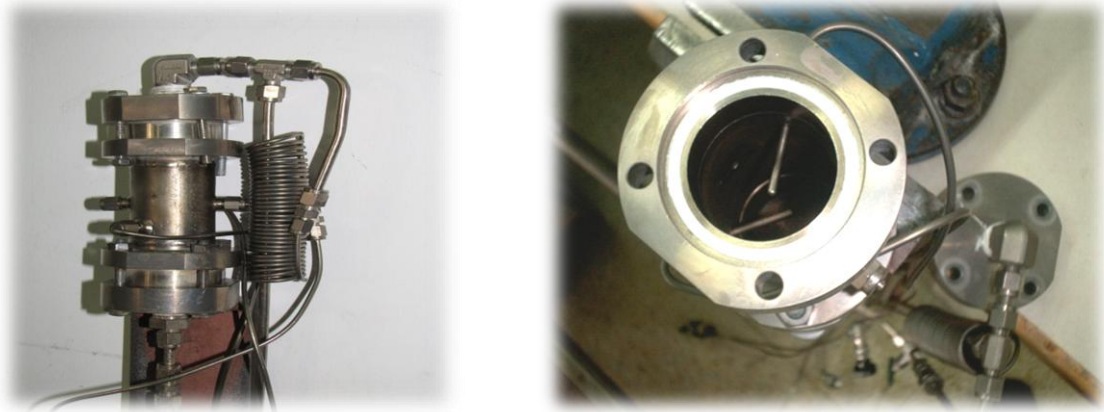
### **4.2.1 Plano Experimental Executado**

- **Padronização das Condições Experimentais** – Amostras comerciais de PET amorfo ( $\eta = 0,624 \pm 0,02 \text{ dL.g}^{-1}$ ,  $w = 0,11\% \text{ m/m}$ ,  $e_c = 11 \text{ meq.Kg}^{-1}$ ,  $a = 78 \pm 0,07 \text{ ppm}$ ,  $[IPA] = 1,91 \pm 0,02\%$ ) foram submetidas à secagem em estufa (Figura 3.6), sob vácuo, à temperatura de  $70^\circ\text{C}$  (abaixo da temperatura de transição vítrea) durante 12h para remoção de voláteis residuais e padronização das condições do ensaio. Essas amostras têm dimensão de aproximadamente  $2\text{mm} \times 1\text{mm} \times 1\text{mm}$ . Todos os experimentos foram realizados a partir de um mesmo *grade* de PET.
- **Cristalização em Estado Sólido por Aquecimento** – 10gramas de amostra padronizada foram usadas em cada corrida de cristalização sob fluxo de nitrogênio (99,999%) de  $250\text{mL.min}^{-1}$ . Foram realizadas cristalizações em três temperaturas:  $180^\circ\text{C}$ ,  $220^\circ\text{C}$  e  $230^\circ\text{C}$ . Para cada isoterma foram efetuadas 7 corridas em batelada para os tempos  $t_c$ , 10min, 20min, 40min, 60min e 120min. O tempo de convergência  $t_c$  corresponde ao tempo que o sistema leva para convergir ao set-point após o reator ser inserido no banho de areia. Ao final da cristalização, o sistema foi resfriado em banho de gelo.

#### 4.2.2 Unidade Experimental para Cristalização em Estado Sólido

A unidade experimental para cristalização de PET foi utilizada no *Laboratory of Polymer Technology* (LPT) /NTUA(GR). A Figura 4.5 apresenta uma visão frontal e superior do reator utilizado, enquanto um panorama geral da unidade de reação é mostrado pela Figura 4.6. O fluxograma dessa unidade é apresentado na Figura 4.7.

O reator de aço inox, cilíndrico, fornecido pela INVISTA, Inc. (Wilmington, DE), com capacidade de cerca de 50g, é equipado com dois termopares internos dispostos ao longo de seu comprimento de 15cm. Um banho fluidizado de areia (*Techn Corporation*, Minneapolis, MN) foi usado para aquecer simultaneamente o reator e o gás de arraste. No estado de equilíbrio térmico, em geral estabelecido cerca de 15min após inserção do reator no banho, a temperatura da reação é a mesma definida diretamente no banho de areia, sendo mantida através de um controlador da temperatura do banho de areia. O banho de areia por sua vez, é fluidizado por ar fornecido por um compressor adjacente (Figura 4.6). O gás de arraste (nitrogênio) entra no reator pré-aquecido através de uma tubulação de 1/8 in de aço inox, sendo que sua vazão é mantida constante através de um rotâmetro pré-calibrado (Figura 4.7).



**Figure 4.5.** Reator tubular de polimerização de PET em estado sólido



**Figure 4.6.** Unidade de polimerização de PET em estado sólido no LPT

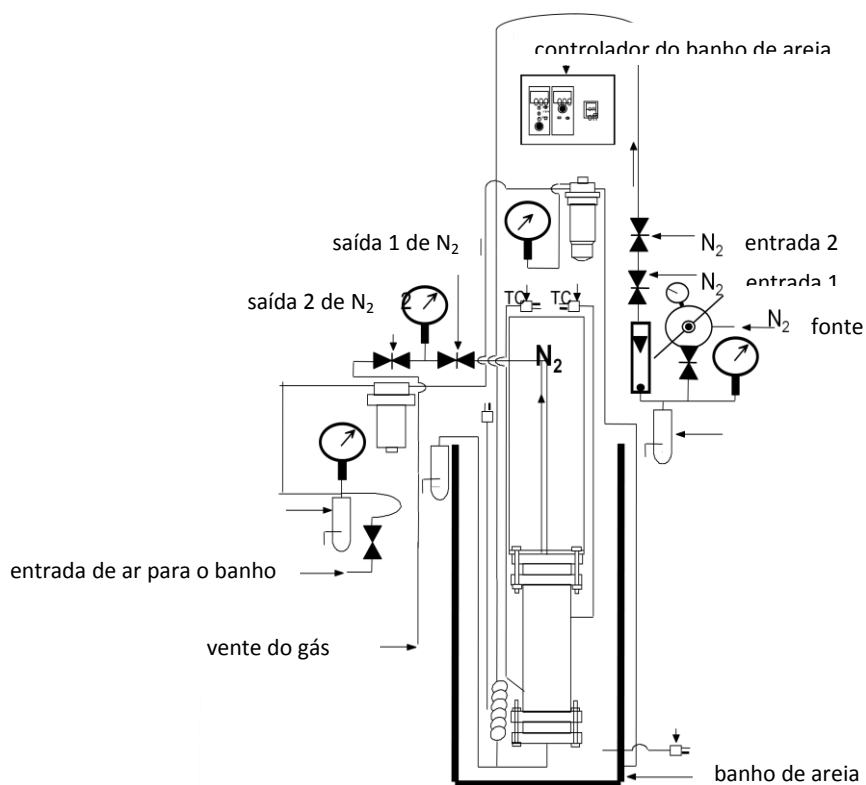


Figura 4.7 Fluxograma da unidade laboratorial de polimerização em estado sólido no LPT (VOUYIOUKA *et al.*, 2005)

#### 4.2.3 Análise Físico-Química

**Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)** – As análises foram feitas sob fluxo de nitrogênio constante, aquecendo a amostra entre 40 °C – 300°C com taxa de 10°C.min<sup>-1</sup>, usando um DSC 6 (*heat flux mode*), equipado com o software Pyris 6, fabricado pela Metter-Toledo.

**Difratometria de Raio-X (XDR)** – Foi usado um equipamento MINIFLEX com gerador de radiação a partir de um tubo de CuK $\alpha$  ( $\lambda = 0,1504\text{nm}$ ) e saída de 40KV, 40mA e 25°C. Difratogramas foram feitos pela varredura contínua no intervalo de ângulo de difração  $2\theta$ , entre 0° e 40°, sob taxa de 2°.min<sup>-1</sup>.

**Coluna Gradiente de Densidade** – 20g de amostra de CPET coletados da planta industrial (Apêndice 2.1) é necessária para análise. A coluna foi preparada pela mistura de 62,1% v/v de tetracloreto de carbono e 37,8% v/v de *n*-heptano. A curva de calibração da cristalinidade em função da altura da coluna foi feita usando os flutuadores padrões de densidade de 1,33 a 1,46g.cm<sup>-3</sup>. O procedimento de preparação da coluna e análise é descrito pela ASTM D-1505 – 85 (reaprovada em 1990).

## 4.3 Resultados Experimentais

### 4.3.1 Caracterização do Mecanismo de Cristalização

O estudo de mudanças morfológicas durante a cristalização do PET é tema recorrente na literatura. A partir da técnica de DSC, a principal característica observada é a presença de uma a três endotermas. A presença de múltiplas endotermas depende de variáveis como temperatura e tempo de cristalização, massa molar do polímero, condições de aquecimento especificadas durante a análise etc. Duas abordagens são freqüentes na literatura para explicar a morfologia, sendo que ambas obedecem ao modelo de cristalização baseado em estruturas lamelares de cristais pais-dominantes (cristais perfeitos) e ramos subsidiários (cristais imperfeitos). Esses ramos podem incluir a existência de cristais secundários metaestáveis (MEDELLIN-RODRIGUEZ *et al.* 1998; MEDELLIN-RODRIGUEZ e PHILLIPS, 1996), defeituosos, mais finos e/ou cristalitos de cadeia-não enovelada (BELL e MURAYAMA, 1969), que em geral consistem de espécies de baixo ponto de fusão.

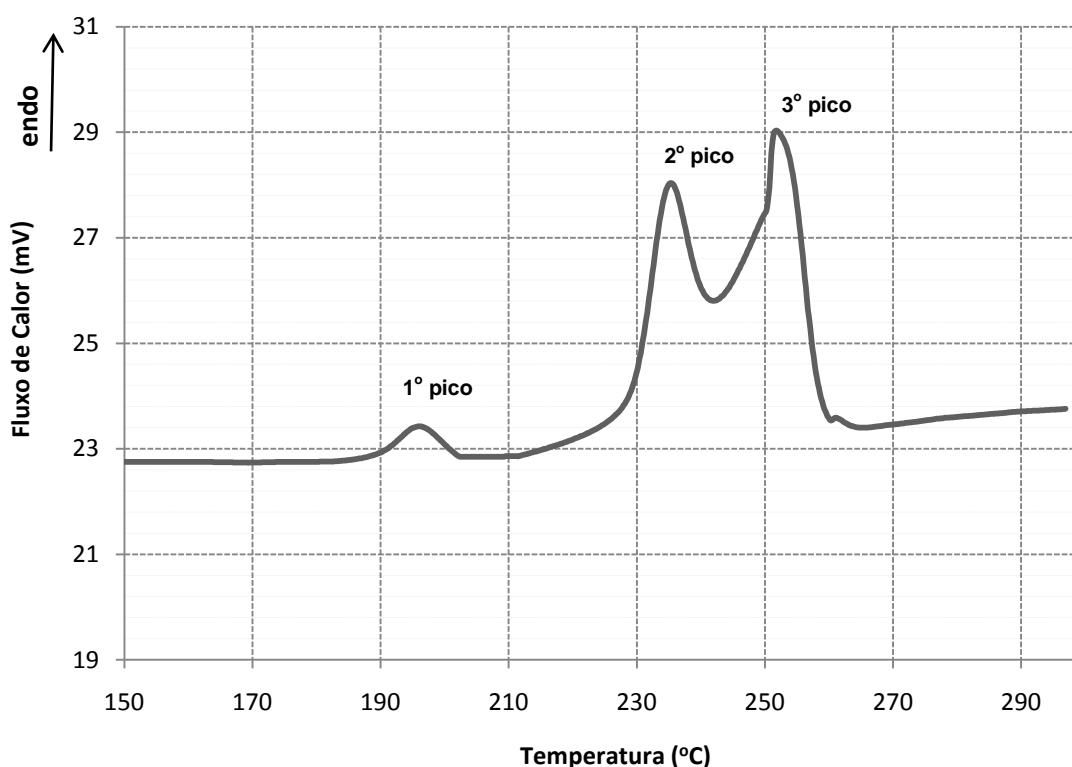


Figura 4.8 Curva de DSC típica para o PET

De acordo com a primeira abordagem, o efeito térmico durante a varredura por DSC para a ocorrência de cristalização não pode ser desprezado e induz a fusão de cristais em altas temperaturas. Desse modo, na Figura 4.8, a primeira endoterma estaria associada com a cristalização secundária ou lamelas

imperfeitas/mais finas (ZHOU e CLOUGH, 1988), o segundo pico se relacionaria com cristais crescidos isotermicamente ou lamelas dominantes, enquanto o terceiro pico seria apenas o resultado da reorganização em estado sólido ocorrendo durante o aquecimento linear da varredura por DSC (ZHOU e CLOUGH, 1988; HOLDSWORTH e TURNER-JONES, 1971; AHMAD e RAHEIL, 1994). Essa transformação dos cristais isotérmicos e até mesmo dos cristais defeituosos poderia envolver ou aumento da perfeição do cristal sem aumento da espessura ou, então, fusão seguida de recristalização com aumento da perfeição do cristal e da espessura do cristal (GROENINCKX *et al.* 1980, GROENINCKX e REYNAERS, 1980).

A segunda abordagem (BELL e MURAYAMA, 1969; ROBERTS, 1969) considera que o efeito de aquecimento linear durante a varredura do DSC é bem menos importante. Provavelmente, devido a estes trabalhos terem detectado apenas duas endotermas. Os picos em temperaturas mais baixa (i.e. a primeira e a segunda endoterma na Figura 4.8) foram então atribuído a cristalização secundária ou a estruturas incompletas, que já existiam no material antes da varredura por DSC. A terceira endoterma é interpretada como sendo relacionada com estruturas relativamente completas ou cristais pais-dominantes crescidos isotermicamente durante a SSP, que sob o aquecimento linear da varredura promovido pela técnica são susceptíveis a alguma reorganização. A reorganização de cristais envolve aumento de espessuras de lamelas metaestáveis em vez de aumento da perfeição do cristal (MEDELLIN-RODRIGUEZ *et al.* 1998; MEDELLIN-RODRIGUEZ e PHILLIPS, 1996; AHMAD e RAHEIL, 1994).

O PET cristalizado isotermicamente no reator da Figura 4.6 e caracterizado por DSC apresentou picos de fusão únicos e duplos, tal é mostrado pelas duplicatas de análises nas Figuras 4.9 - 4.11. Mais especificamente, em baixas temperaturas de polimerização em estado sólido (180°C), há uma bem definida, embora pequena, endoterma de fusão cerca de 10°C acima da temperatura da SSP e também uma mais proeminente e principal endoterma em torno de 254°C (Figura 4.9). Quando a temperatura da SSP aumenta, uma nova endoterma de fusão é desenvolvida em aproximadamente 10-20°C antes do último pico de fusão. Considerando o efeito do tempo da cristalização durante a SSP (Figura 4.9 - 4.11), a proporção do segundo pico de fusão aumenta após 2 horas em 220°C, enquanto que em 180°C o terceiro pico ainda é dominante. Para a mais alta isoterma, o 2º pico já apresenta intensidade apreciável logo nos primeiros 13min de cristalização (Figura 4.9) e gradualmente tende à superposição com o 3º pico (Figura 4.10), formando um único pico de fusão (Figura 4.11) ao final de 2h de cristalização. Em 230°C, o segundo pico tem se deslocado para mais altas temperaturas e se transformado em significativamente mais estreito, implicando em mais baixa variedade de espessuras e aumento da perfeição de cristais. Outra observação experimental é que em ambas as temperaturas mais altas da SSP consideradas, o primeiro pico tem diminuído em altura e desaparecido (Figura 4.9-4.11). Para as Figuras 4.9-4.11, os 13min iniciais correspondem ao tempo de aquecimento (tempo de convergência,  $t_c$ ) até atingir a temperatura da isoterma considerada para a SSP, isto é 180°C, 220°C e 230°C.

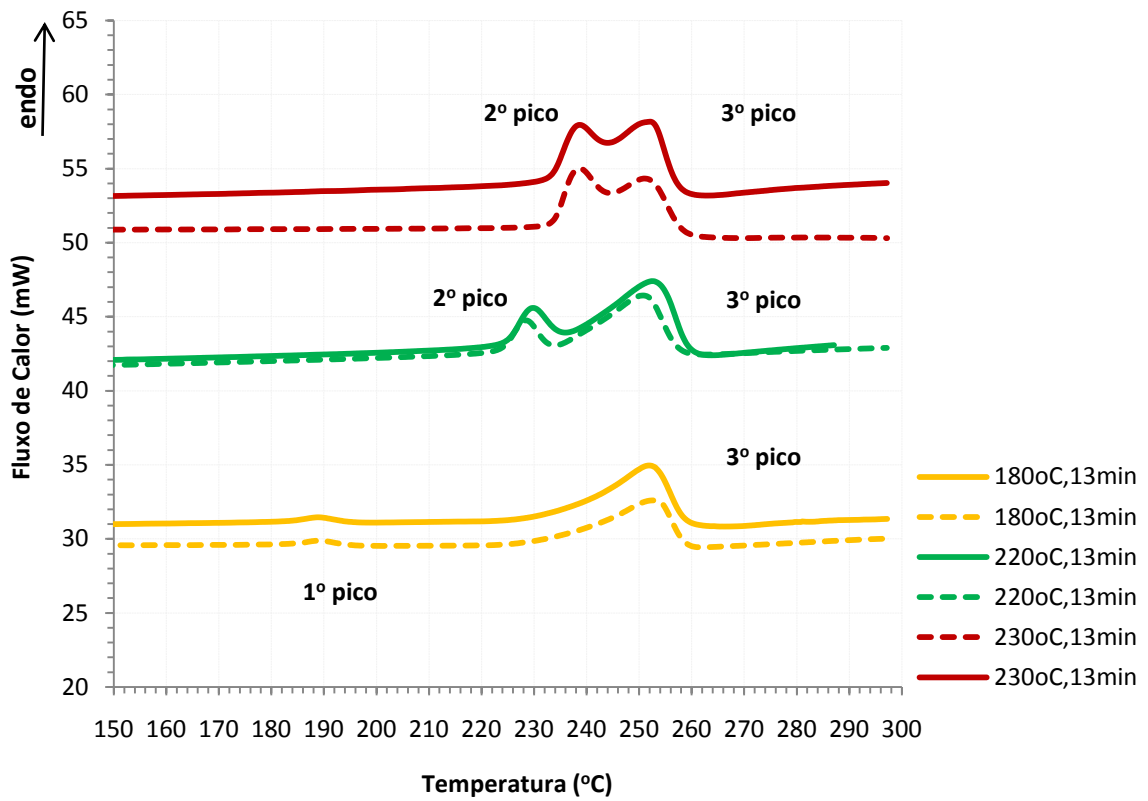


Figura 4.9 Curvas de DSC de PET após 13min de cristalização em diferentes temperaturas

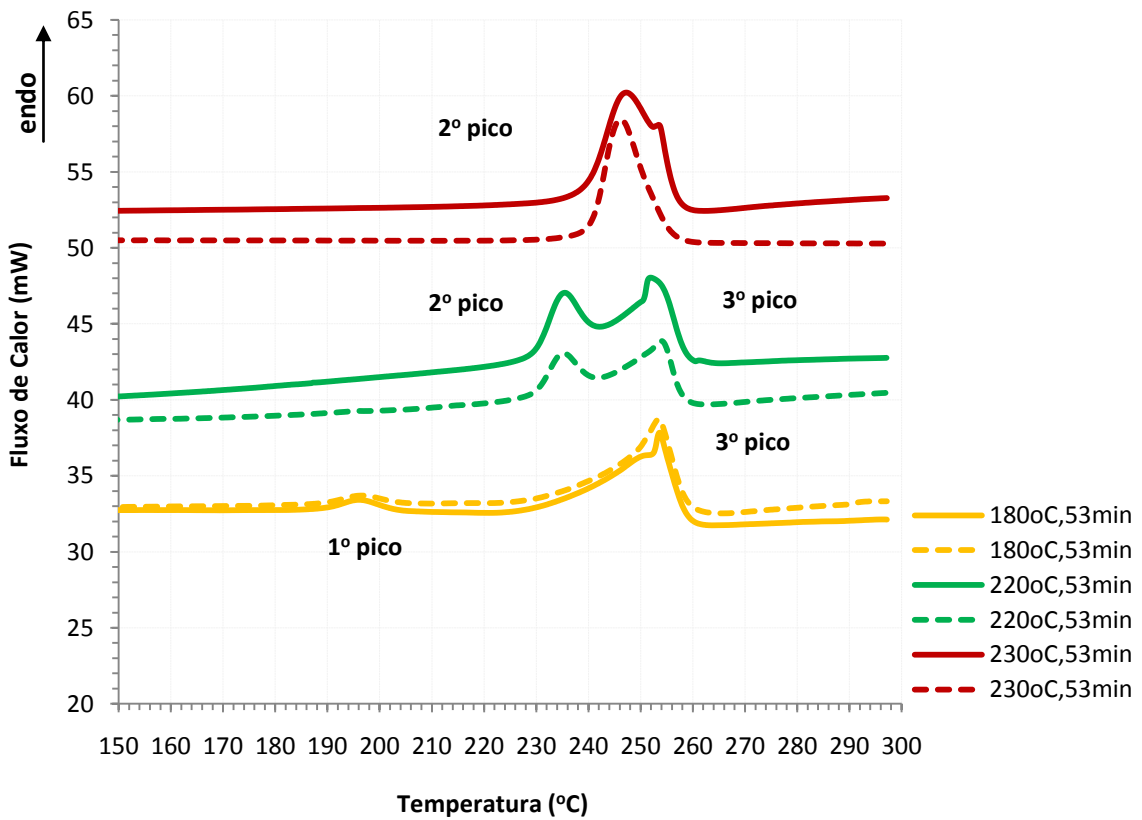


Figura 4.10 Curvas de DSC de PET após 53min de cristalização em diferentes temperaturas



As mudanças morfológicas do precursor de PET durante a SSP aparecem claramente na evolução dos picos nas Figuras 4.9-4.11. Baseando-se na evolução desses picos durante a SSP assim como na dependência destes com a temperatura, o primeiro e o segundo pico podem ser atribuídos a cristalização secundária (i.e. nucleação secundária), enquanto o terceiro pico corresponderia aos cristais primários da SSP, que são dominantes, independente do tempo de reação. Em particular, para a isoterma de 180°C, a nucleação secundária (processo de crescimento de cristais) ocorre com pouca intensidade. Nessa temperatura de cristalização, pequenos ramos de material cristalino secundário metaestável dão origem ao primeiro pico de fusão, enquanto o processo de alargamento lateral prevalece sempre após 2 horas de SSP, resultando em cristais pais-primários de alto ponto de fusão. Este comportamento da cristalização observado em 180°C segue o Regime I (Figura 4.12) em termos da Teoria da Nucleação Secundária. No Regime I, a taxa de alargamento lateral é maior do que a taxa de nucleação (PHILIPS, 1990). Nesta condição, uma camada estará completa antes que a próxima seja iniciada. A base larga do pico de fusão de cristais-pais revela significativa heterogeneidade quanto à espessura da lamela e perfeição, o que é provavelmente devido ao crescimento lateral do cristal. Considerando o pico secundário (1º pico), o ponto de fusão aumenta linearmente com o tempo de reação devido ao aumento da espessura lamelar (Figura 4.13).

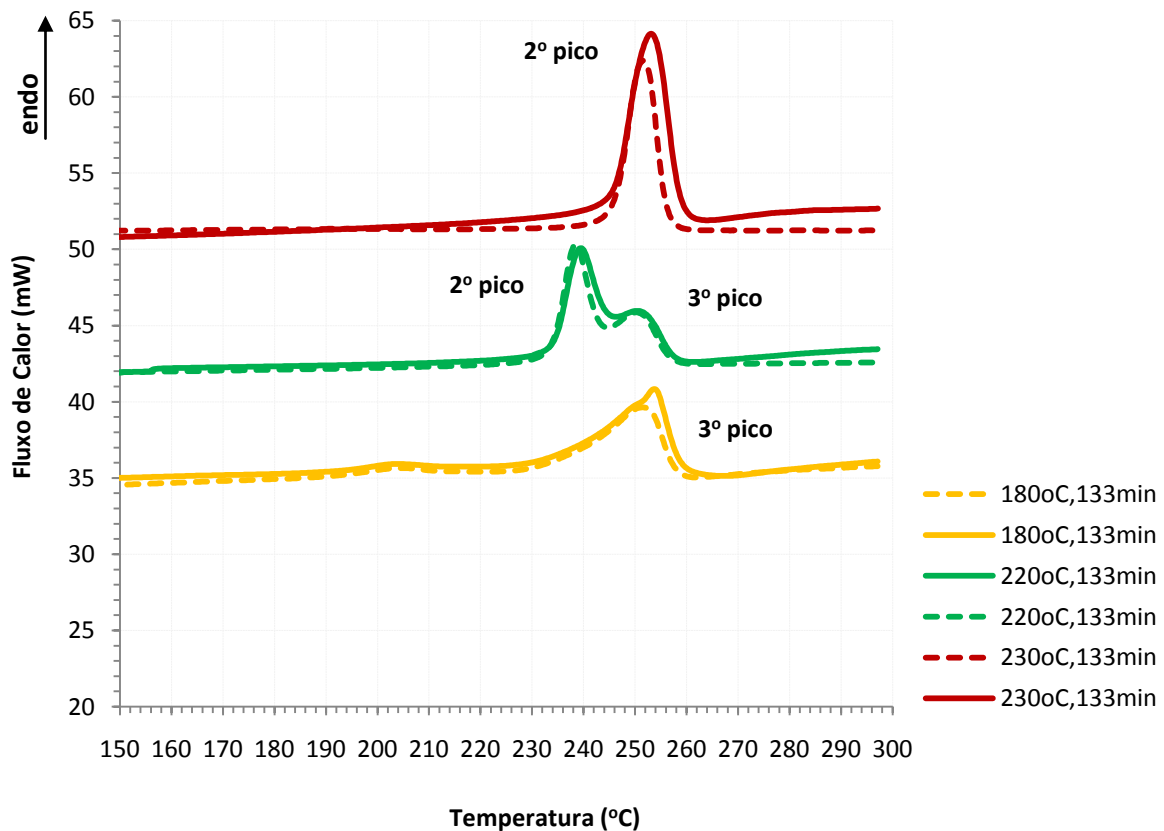
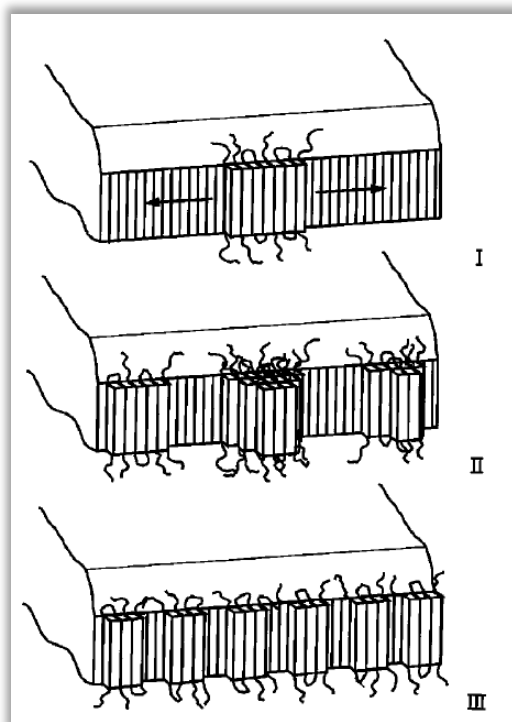


Figura 4.11 Curvas de DSC de PET após 133min de cristalização em diferentes temperaturas

De acordo com a Teoria da Nucleação Secundária, a nucleação é o processo em que uma nova fase de núcleos é iniciada dentro de uma fase-pai, sendo que a formação dos núcleos pode ocorrer de forma homogênea na fase-pai através de flutuações estatísticas de clusters moleculares. Alternativamente pode ocorrer de forma heterogênea pela presença de germen de cristalização, paredes ou cavidades, superfícies já existente de cristais etc. A nucleação heterogênea é a mais comumente encontrada, podendo ocorrer coerentemente (i.e. aspectos cristalográficos são mantidos), incoerentemente e epitaxialmente. A retenção desses núcleos dentro das cavidades pode explicar inclusive o efeito da história térmica na subsequente nucleação e cristalização, mesmo quando a amostra é aquecida acima da temperatura de fusão. No caso do PET linear, a etapa de iniciação leva à geração de cristalitos na forma de esferulitos (LU *et al.*, 2002). Há expectativas de que para um homopolímero, o raio de um esferulito em crescimento aumente linearmente com o tempo para uma temperatura fixa. Este aumento linear implica que o crescimento não é controlado por difusão. Logo, o crescimento é controlado por processos que ocorrem na fronteira (MANDELKERN, 2004). Embora existam diferentes mecanismos de crescimento, a cristalização de polímeros em geral é governada por processos de nucleação e crescimento por nucleação, sendo, portanto, ambos os processos controlados por nucleação (ALLEN e MANDELKERN, 1987).



**Figura 4.12** Diagrama esquemático da Teoria de Regimes da Nucleação Secundária (MANDELKERN, 2004)

Nesse tipo de crescimento, estabelece-se uma competição entre as taxas de alargamento e de nucleação, cuja predominância relativa define o Regime de cristalização, tal é mostrado na Figura 4.12,

sem a representação da estrutura interfacial. No Regime III, por exemplo, há um grande número de pequenos núcleos que se formarão na face do cristalito. Então, há uma área limitada para que os núcleos possam crescer. Logo, a taxa de alarguecimento tende a zero na direção normal ao eixo das cadeias.

Os resultados de DSC (Figuras 4.9 – 4.11) são consistentes com o pressuposto teórico de que a elevação da temperatura da SSP favorece a cristalização secundária (etapa de crescimento). Observa-se que para tempos de polimerização relativamente curtos aparece um pico de fusão secundário correspondente a ramos secundários que aparecem numa faixa de temperaturas mais baixa na isoterma de 180°C, ao contrário da faixa de fusão dos cristais-pais (terceiro pico). Concomitantemente, a terceira endoterma tende a alarguecer e desaparecer ao longo do tempo da SSP e com o aumento da temperatura. Além disso, a tendência verificada para a formação de um único pico de fusão em mais altas temperaturas é atribuível ao crescimento contínuo de cristais secundários. Em termos de regimes de nucleação, todas essas mudanças assinalam uma transição do Regime II para o Regime III com a elevação da temperatura. Este fato é comprovado pelo expressivo estreitamento do pico de fusão observado para a isoterma de 230°C. No Regime III, em que a taxa de nucleação é mais alta do que a taxa de alarguecimento, há, portanto, uma maior homogeneidade no aumento de espessura de cristais. Desse modo, é possível inferir que o Regime II prevalece para a isoterma de 220°C.

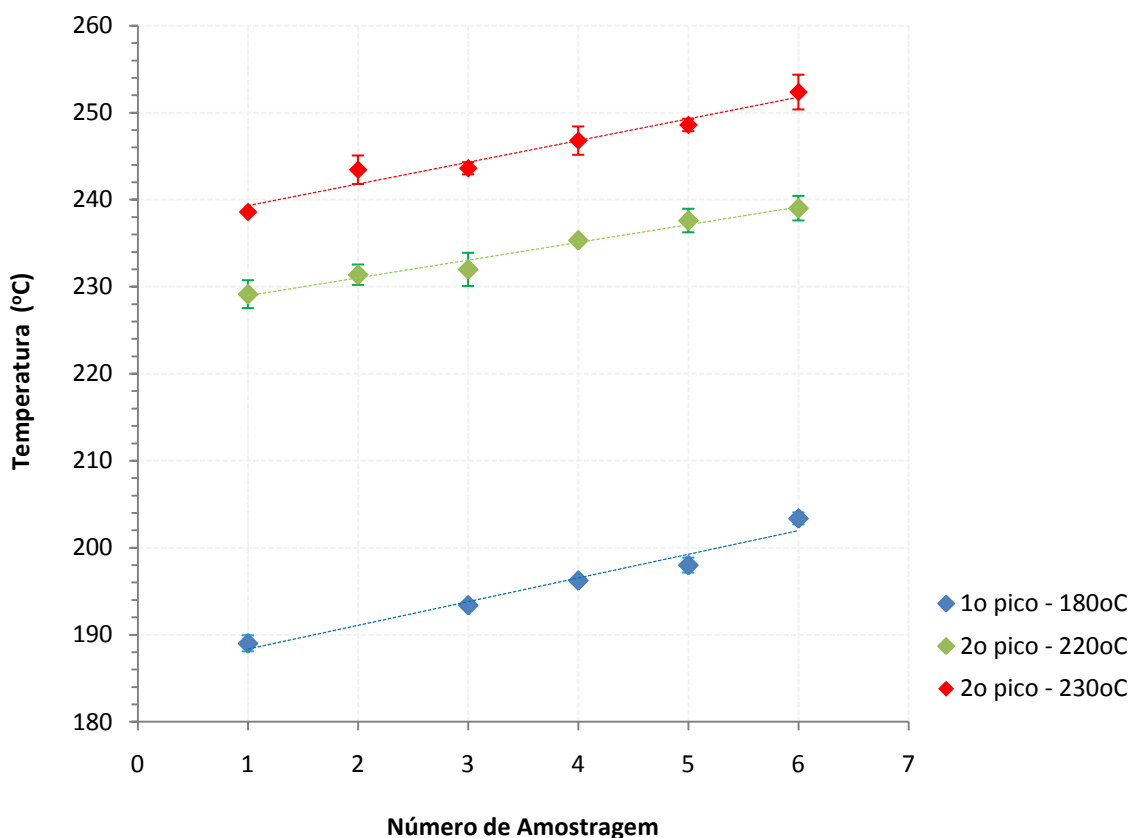
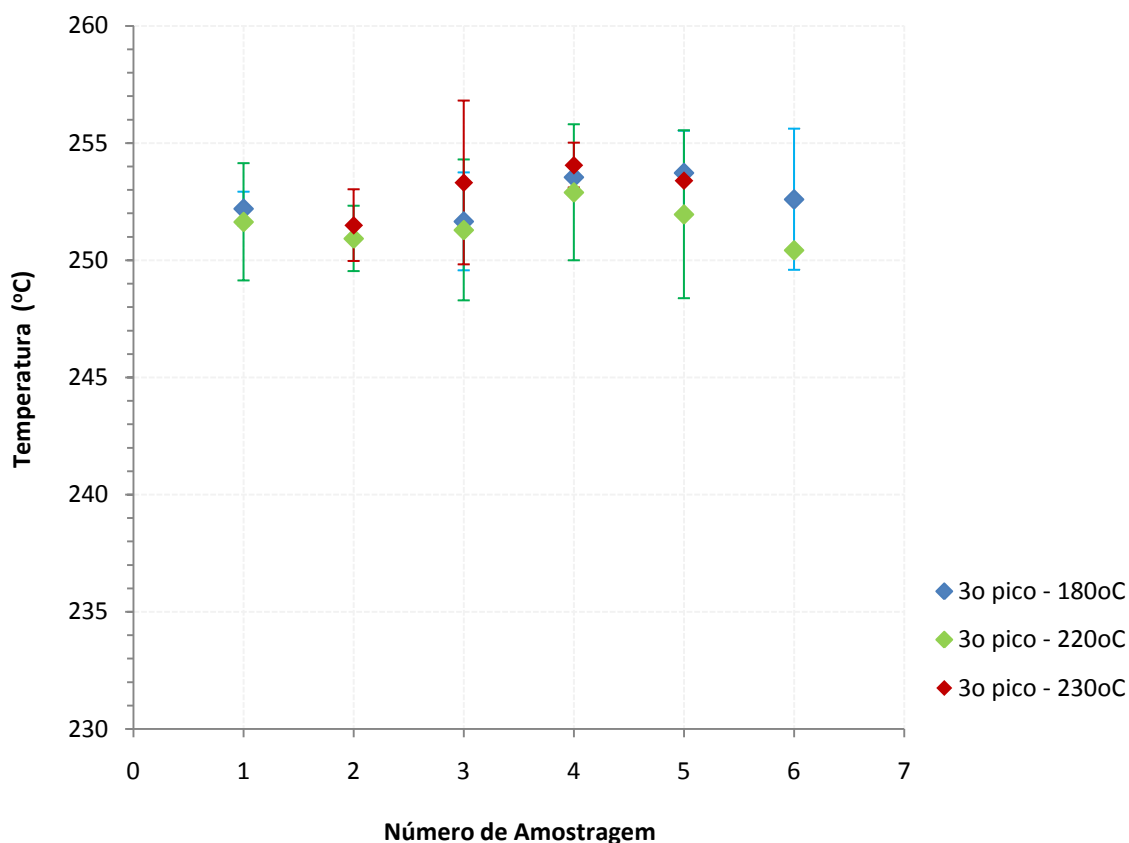


Figura 4.13 Cristalização secundária - Endotermas de fusão do primeiro e segundo pico

O mecanismo acima descrito é também endossado quantitativamente pelas mudanças graduais nas temperaturas das endotermas medidas (Tabela 4.2). O primeiro e o segundo pico correspondem às mesmas espécies de cristais (i.e. cristais secundários), desde que o ponto de fusão deles aumenta linearmente com o tempo da SSP (Figura 4.13). Isso ocorre como consequência do aumento da nucleação secundária e da espessura destes cristais. Por outro lado, o terceiro pico representa cristais-pais finos, que crescem em um caminho lateral e exibem temperatura de fusão praticamente constante, porém com variância relativamente alta (Figura 4.14).



**Figura 4.14** Cristalização primária - Endotermas de fusão do terceiro pico

O comportamento da nucleação secundária versus temperatura da SSP (Figura 4.13) é explicável em termos da diminuição da difusão segmental que possibilita a deposição de núcleos secundários nas faces dos cristais-pais. Para uma temperatura fixa, a taxa de crescimento do esferulito também depende da massa molar (MANDELKERN, 2004). O aumento da massa molar tende a reduzir a mobilidade das cadeias poliméricas devido ao efeito de envelhecimento, deste modo resultando em uma maior quantidade de seções de cadeias rejeitadas durante a formação de lamelas pais-dominantes. O crescimento de cristais por nucleação secundária pode ocorrer nestas porções rejeitadas (MEDELLIN-RODRIGUEZ *et al.*,

1998; MEDELLIN-RODRIGUEZ e PHILLIPS, 1996), que atuam exatamente como centros de deposição de núcleos secundários, tais como fazem os sítios de cristais defeituosos. Em outras palavras, os pontos de nucleação são em maior quantidade quando a massa molar aumenta, de modo que o processo de deposição se torna mais rápido. Deste modo, cristais subsidiários são formados durante a SSP, onde o aumento da temperatura e do tempo induz o respectivo pico de fusão ao estreitamento devido ao aumento mais homogêneo da espessura lamelar, tal como na cristalização via Regime III.

A transição do Regime II para o Regime III é de fato favorecida pela elevação de temperatura (PHILLIPS, 1990) e comumente encontrada para polímeros de alta massa molar, mesmo que não tenham sido fracionados (LOVINGER *et al.*, 1983). No caso do PET estudado, o comportamento da viscosidade intrínseca ao longo do tempo (Figura 3.8) ratifica o resultado experimental do DSC, pois em 2h de reação à 180°C foi constatado que a massa molar não muda, considerando a incerteza experimental. Entretanto, para temperaturas mais altas, tais como 220°C e 230°C, um crescimento acentuado da viscosidade intrínseca (i.e da massa molar) é observado logo nas primeiras 2h de polimerização em estado sólido.

**Tabela 4.2 Ponto de Máximo de Temperaturas das Endotermas de Fusão**

TEMPERATURA DA SSP	TEMPO (min)	ENDOTERMAS DE FUSÃO DO DSC (°C)		
		1° PICO	2° PICO	3° PICO
182 ± 2 °C	$t_c + 0$	189,01 ± 0,92		252,20 ± 0,72
	$t_c + 20$	193,40 ± 0,25		251,66 ± 2,09
	$t_c + 40$	196,24 ± 0,23		253,55 ± 0,05
	$t_c + 60$	198,00 ± 0,86		253,73 ± 1,79
	$t_c + 120$	203,36 ± 0,69		252,60 ± 3,01
220 ± 1 °C	$t_c + 0$		229,14 ± 1,60	251,64 ± 2,50
	$t_c + 10$		231,37 ± 1,17	250,93 ± 1,39
	$t_c + 20$		231,98 ± 1,91	251,29 ± 3,01
	$t_c + 40$		235,33 ± 0,36	252,90 ± 2,90
	$t_c + 60$		237,59 ± 1,35	251,96 ± 3,58
	$t_c + 120$		239,02 ± 1,41	250,43 ± 0,01
230 ± 1 °C	$t_c + 0$		238,58 ± 0,10	251,50 ± 1,53
	$t_c + 10$		243,43 ± 1,64	253,32 ± 3,49
	$t_c + 20$		243,61 ± 0,70	254,06 ± 0,96
	$t_c + 40$		246,78 ± 1,63	253,40 ± 1,41
	$t_c + 60$		248,58 ± 0,71	
	$t_c + 120$		252,36 ± 2,00	

$$t_c = 13 \pm 4 \text{ min}$$

É importante frisar que a análise acima se refere ao heteropolímero de PET, denominado poli(tereftalato de etileno-co-isoftalato de etileno), embora a presença do comonômero adicionado à MSP seja relativamente baixa (~1,91%). A cristalização do homopolímero de PET é extremamente rápida entre 140-220°C, em que 50% da cristalinidade resultante é desenvolvida em apenas 30s (ROBERTS, 1969). Em geral, aditivos diminuem a velocidade de crescimento do cristalito ao serem adsorvidos em suas faces, pois afetam a energia de superfície da interface das faces individuais e bloqueiam sítios ativos de crescimento (NYVLT, 2001). Porém, a redução promovida pelo oligômero de IPA é devido à introdução de desvios conformacionais pela inserção química na cadeia linear do homopolímero (OLIVEIRA, 2006). O oligômero de DEG também diminui as taxas cinéticas de cristalização de PET (FANN *et al.*, 1998).

Em síntese, observou-se para o heteropolímero que, enquanto a segunda endoterma aumenta a terceira endoterma diminui com a elevação da temperatura da SSP. Isto significa que quando a cristalização é desenvolvida em temperaturas mais baixas, o processo dá origem a cristais finos de PET, com pequenas frações de cristais secundários devido às restrições de difusão. Os pontos de fusão são maiores (Tabela 4.2), mas há heterogeneidade na perfeição e espessura dos cristais. Em temperaturas da SSP mais altas, a cristalização ocorre em maior extensão, levando a espécies de ponto de fusão mais baixo, que por sua vez exibem aumento de espessura com o tempo e, desse modo, maior homogeneidade.

A nucleação efetivamente controla a cinética de cristalização assim como a estrutura e a morfologia do polímero, sendo este último aspecto determinante de propriedades macroscópicas de polímeros semicristalinos. Esta razão motivou a investigação de aspectos morfológicos através da evolução qualitativa das endotermas de DSC. As atribuições dos picos realizadas anteriormente, baseadas na evolução dos pontos de máximo de temperatura, na mudança da viscosidade intrínseca e na largura relativa das endotermas para o heteropolímero de PET usado são absolutamente análogas às do homopolímero de PET (MEDELLIN-RODRIGUEZ *et al.*, 1998; AVILA-ORTA *et al.*, 2003), amplamente estudado na literatura. Isto significa que, embora a taxa global de cristalização do heteropolímero seja comparativamente muito mais baixa (Item 4.3.2), a modificação química não induziu a mudanças relevantes de morfologia para a faixa de concentração do comonômero usado na planta estudada. Esse resultado é importante, pois é fato conhecido (MANDELKERN, 2004) que nem sempre há crescimento apreciável de esferulitos em homopolímeros de elevada massa molar e em copolímeros de distribuição aleatória quando o teor de comonômero é aumentado.

Esse resultado também é confirmado pelas curvas de DRX abaixo (Figuras 4.15 – 4.16). A Figura 4.15 mostra que a posição e a proporção relativa dos picos do homopolímero cristalino de PET (WOCHOWICZ e JEZIORNY, 1972) são coincidentes com as do heteropolímero de PET cristalizado no reator do LPT (Figura 4.16), cujas dimensões de partícula são aproximadamente idênticas.

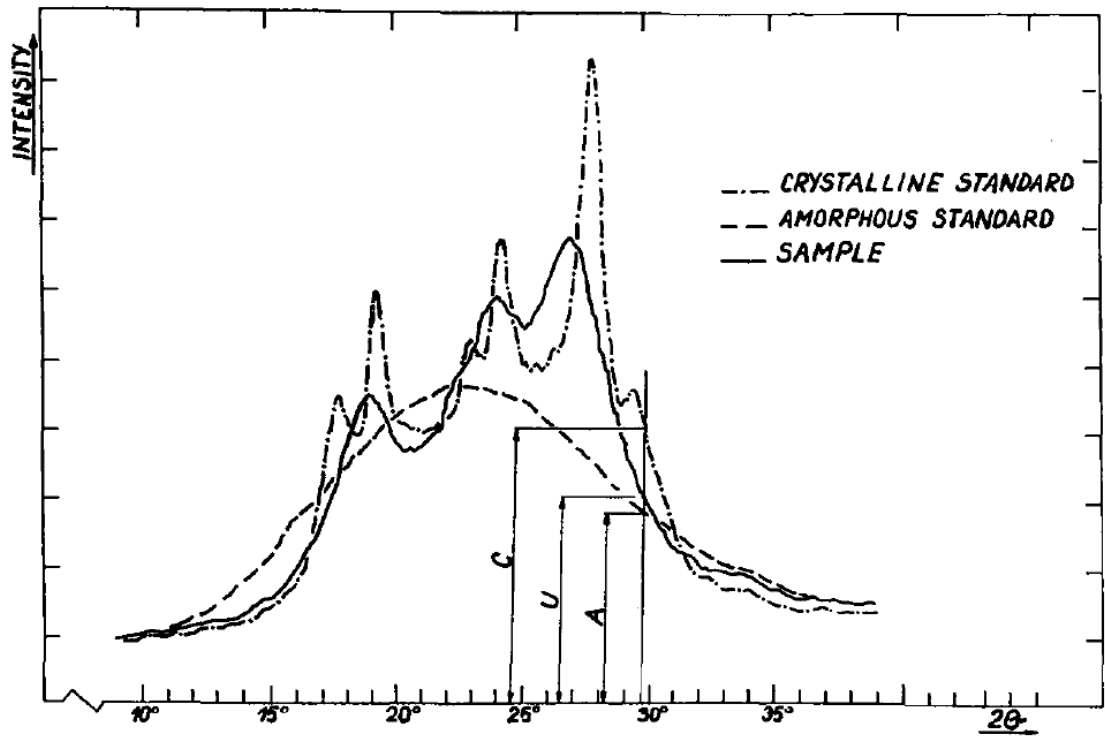


Figura 4.15 Difratomogramas de fibras de PET (25mm diâmetro x 0,5mm espessura) sob 10°C.min<sup>-1</sup> (WOCHOWICZ e JEZIORNY, 1972)

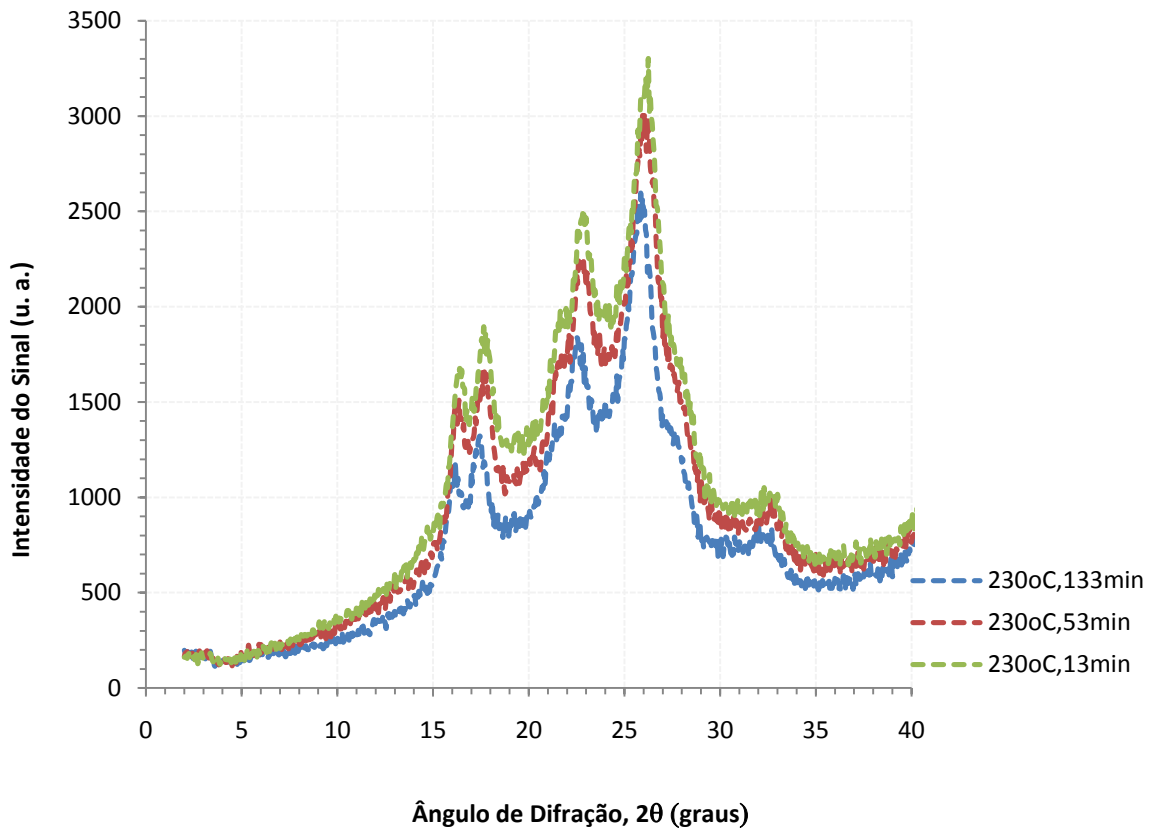


Figura 4.16 Difratomogramas das partículas do heteropolímero de PET após cristalização isotérmica no reator do LPT

### 4.3.2 Identificação de Processo

Os cristalizadores são arranjados em série e agitados por fluidização ( $S-1$ ) e pela rotação do parafuso ( $S-2$  e  $S-3$ ) nessa planta. Este arranjo leva a uma distribuição de tamanho de cristais mais estreita, fácil inserção de grandes superfícies de troca de calor, uso econômico de energia e menores incrustações (NYVLT, 2001), mas não é ideal do ponto de vista de controle, pois promove o acoplamento térmico do gás retroalimentado (Figura 4.17). Este fato é comprovado pelos altos fatores de correlação entre as temperaturas de entrada do  $S-1$  e do  $S-3$ , acoplamento que por sua vez se reflete na cristalinidade (Figura 4.18). A Figura 4.18 mostra valores de média ponderada da cristalinidade oriundos de momentos de parada da planta. Considerando que existe uma cristalinidade máxima para cada temperatura, é esperado que as mais fracas correlações sejam obtidas para o último cristalizador,  $S-3$ . Nota-se que, para a mesma faixa de temperatura, a cinética de cristalização é aparentemente mais acelerada nos cristalizadores parafuso  $S-2$  e  $S-3$  do que no leito fluidizado  $S-1$  (Figura 4.18).

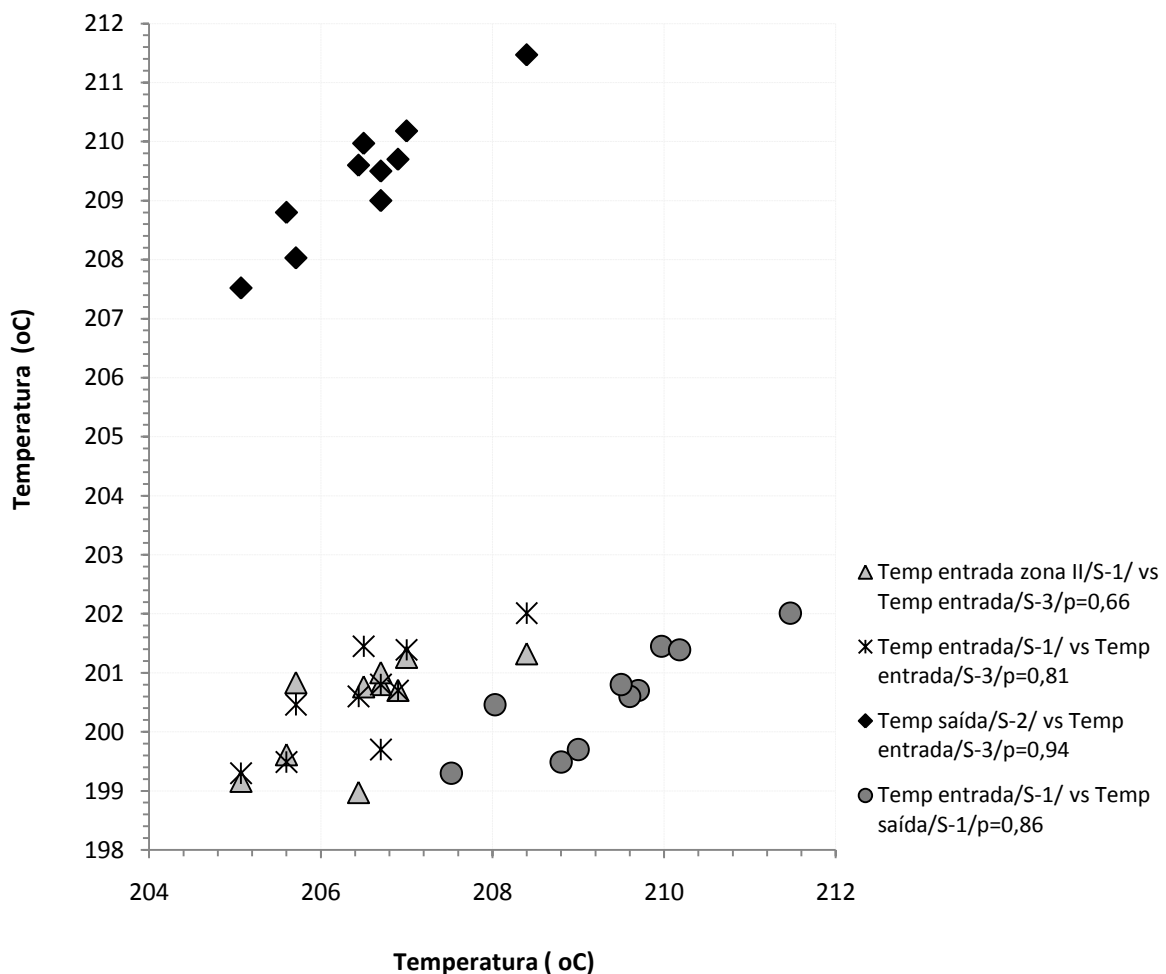


Figura 4.17 Correlação entre as temperaturas dos três cristalizadores em série



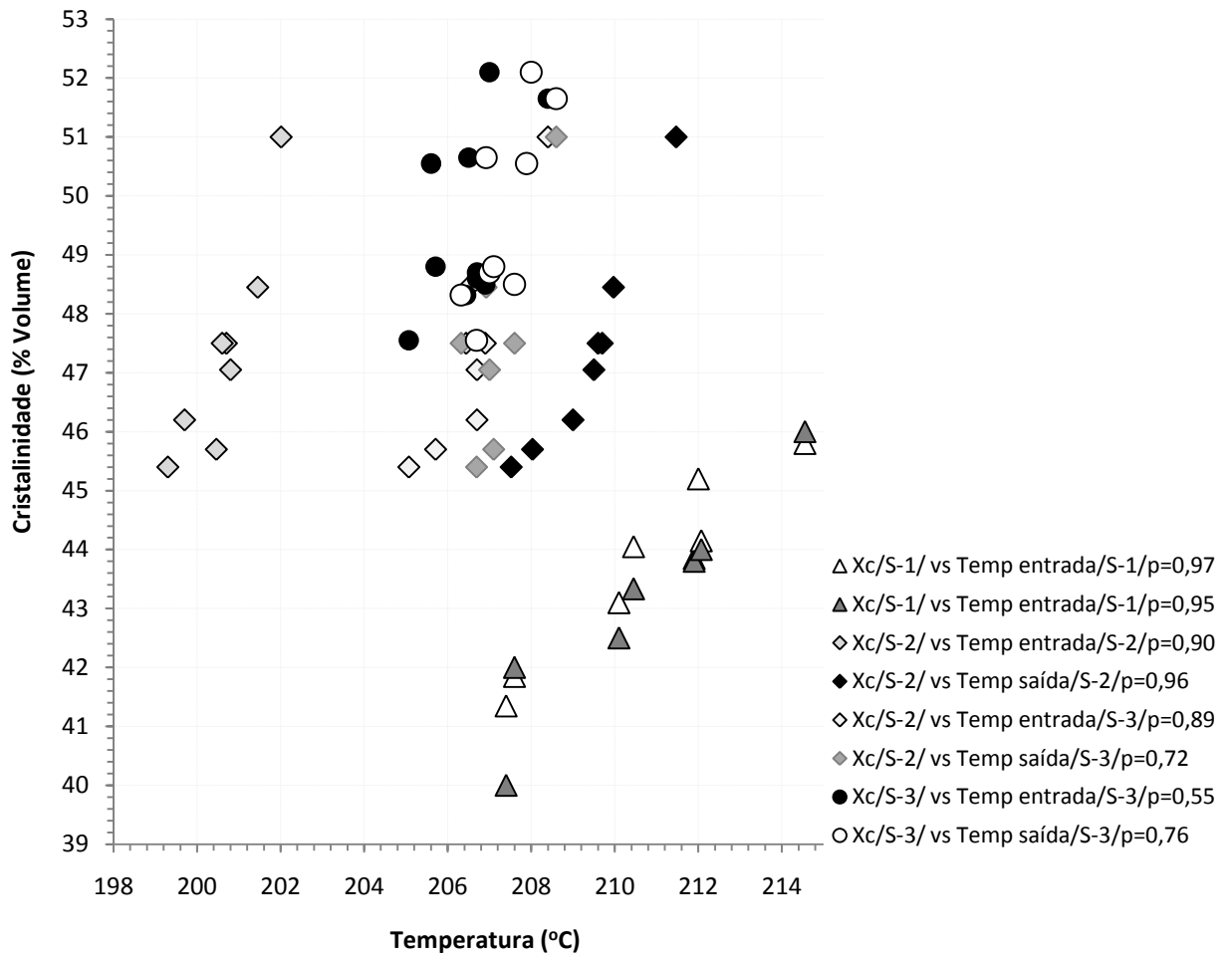


Figura 4.18 Efeito da temperatura na cristalização no leito fluidizado e nos cristalizadores parafuso

#### 4.4 Modelagem da Cristalização

A Tabela 4.3 apresenta o modelo usado para os dois tipos de cristalizadores desta planta. Considerando que o teor do oligômero de IPA é fixo não há prejuízos em não representá-lo de forma explícita.

TABELA 4.3 Modelo de Cristalinidade	EQUAÇÃO
$\frac{d\chi_c}{dt} = k_c (\chi_{c_{\max}} - \chi_c)$	4.1
$k_c = A_c \exp \left[ B_c \frac{(T - T_{ref})}{T} \right]$	4.2
$\chi_{c_{\max}} = \alpha T + \beta$	4.3

## 4.5 Estimação de Parâmetros

### 4.5.1 Estratégia Global de Estimação

A estratégia global utilizada consistiu na estimação direta dos quatro parâmetros (Tabela 4.3) para o cristalizador  $S-1$  bem como  $S-2$  e  $S-3$ , de acordo com os critérios da Tabela 3.11 relativa ao PET.

### 4.5.2 Análise Estatística de Modelos

Os dois modelos estimados para o cristalizador  $S-1$  bem como para os cristalizadores  $S-2$  e  $S-3$  são satisfatórios desde que todos os parâmetros são significativos (Tabelas 4.4), embora alguns destes parâmetros não sejam independentes (Tabelas 4.5). Os modelos obtidos mostram fatores de correlação extremamente fortes entre dados previstos e experimentais, conforme é mostrado na Tabela 4.6.

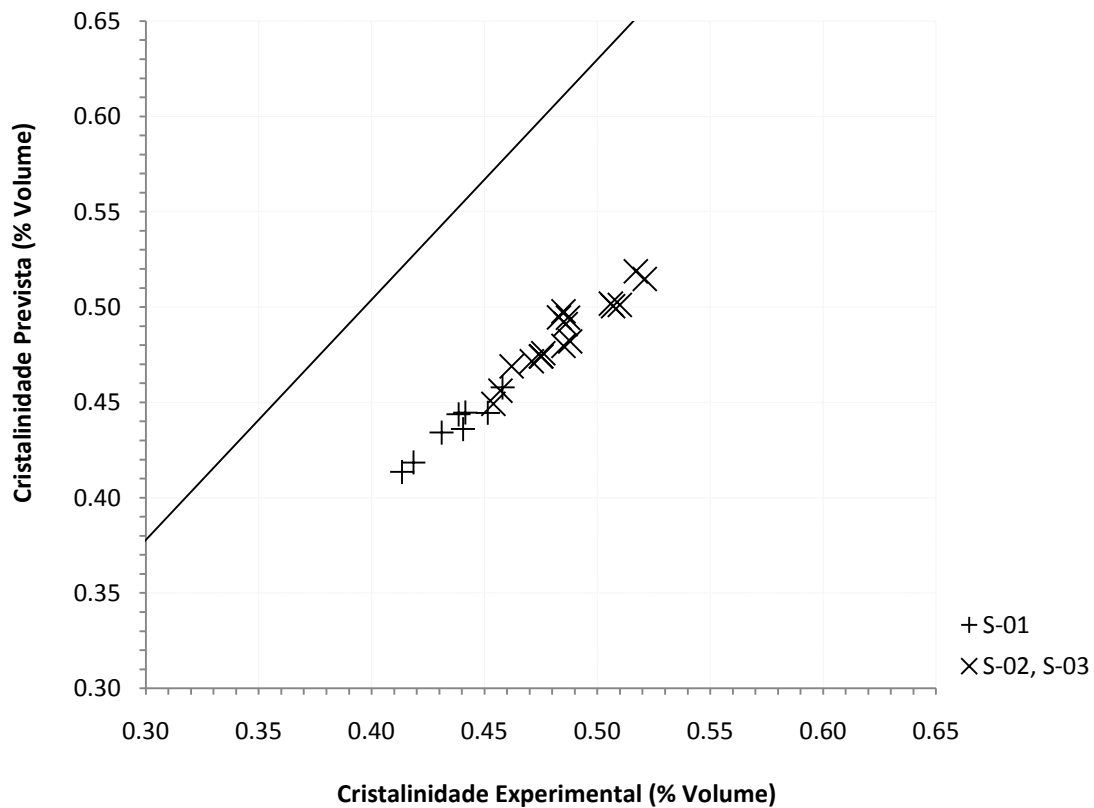


Figura 4.19 Cristalinidade prevista e experimental para os cristalizadores S-1, S-2 e S-3

**TABELA 4.4 Parâmetros Cinéticos Estimados dos Cristalizadores**

PARÂMETRO ESTIMADO	LIMITE INFERIOR	LIMITE SUPERIOR	DESVIO PADRÃO
<b>CRISTALIZADOR S-1, <math>k_c \rightarrow s^{-1}, T_{ref} = 479,65K</math></b>			
$A_c$	1,1209	0,6970	1,5448
$E_c$	352,9600	309,8774	396,0426
$\alpha$	0,0053	0,0043	0,0064
$\beta$	-2,1429	-2,6172	-1,6686
<b>CRISTALIZADORES S-2 e S-3, <math>k_c \rightarrow s^{-1}, T_{ref} = 479,65K</math></b>			
$A_c$	-2,5854	-3,2449	-1,9260
$E_c$	92,1121	103,0243	81,1999
$\alpha$	0,0060	0,0040	0,0080
$\beta$	-2,3482	-2,7013	-1,9950

**TABELA 4.5 Matriz de Correlação dos Parâmetros do Cristalizadores**

	CRISTALIZADOR S-1				CRISTALIZADORES S-2 e S-3				
	$A_c$	$E_c$	$\alpha$	$\beta$	$A_c$	$E_c$	$\alpha$	$\beta$	$A_c$
$A_c$	<b>1,00</b>	1,00	0,53	-0,53	$A_c$	<b>1,00</b>	0,97	-0,74	0,74
$E_c$		<b>1,00</b>	0,51	-0,51	$E_c$		<b>1,00</b>	-0,80	0,80
$\alpha$			<b>1,00</b>	-1,00	$\alpha$			<b>1,00</b>	-1,00
$\beta$				<b>1,00</b>	$\beta$				<b>1,00</b>

**TABELA 4.6 Avaliação da Hipótese do Modelo Perfeito para a Cristalinidade do PET**

	NE	NY	NP	DF	$\chi^2_{\min} _{95\%}$	$\chi^2_{\max} _{95\%}$	$F_{ob}$	$\hat{\sigma}_y^2$	$\sigma_y^2$	$\rho_{pred-exp}$
<b>S-1</b>	8	1	4	4	0,4844	11,1433	$3,091 \times 10^{-2}$	$7,727 \times 10^{-3}$	0,64	0,96
<b>S-2 e S-3</b>	18	1	4	14	5,6287	26,1189	$1,672 \times 10^{-1}$	$1,194 \times 10^{-2}$	0,64	0,95

A Tabela 4.6 apresenta a avaliação da hipótese do modelo perfeito para os dois modelos estimados. Em nenhum dos casos a função objetivo resultante está contida no intervalo de *Chi-Quadrado* a 95% de confiança, de modo que o modelo não pode ser considerado perfeito. Sendo que, para ambos os casos, a função objetivo foi menor que o limite inferior do intervalo construído com base na distribuição de *Chi-Quadrado*. Isto equivale a dizer que estes modelos reproduzem os dados experimentais muito melhor do que o esperado (SCHAAWB e PINTO, 2007). Essa condição não é ideal, pois sugere que tais modelos

estão super parametrizados ou os erros experimentais estão superestimados. Nesse caso, admitiu-se desvio padrão constante de 0,8% para as medidas de cristalinidade feitas a partir da coluna gradiente montada na BRASKEM, cuja média de cada amostra correspondia à média de 20 partículas distintas. Independente disso, o modelo é capaz de identificar o mais importante efeito do problema, a temperatura e realizar previsões com elevado grau de ajuste.

#### **4.6 Considerações Gerais**

Muitas das propriedades mecânicas do polímero estão diretamente associadas à fração de regiões cristalinas, ao tipo e tamanho dos cristais, orientação das cadeias moleculares e dos cristais etc. Logo, a investigação de aspectos morfológicos, tais como o mecanismo de cristalização associado à cinética de cristalização, é fundamental para a proposição adequada de modelos de processo. Por exemplo, embora alguns trabalhos de modelagem negligenciem a cristalização primária durante a SSP, sob alegação de que essa etapa ocorre num intervalo de tempo muito curto, a hipótese de que essa etapa possa ser quantitativamente relevante sob condições específicas de temperatura, não pode ser sumariamente descartada a partir de gráficos de DSC. Essa consideração decorre do fato de que, o 2º e o 3º pico apresentaram intensidade comparável em 220°C. E, também por não ser possível distinguir quantitativa e inequivocamente através da análise de DSC, a intensidade da contribuição relativa do efeito de cristalização primária em relação ao efeito de reorganização ambos associados ao 3º pico em 2h de operação, por exemplo. Porém, esse resultado é principalmente importante considerando que o tempo de residência médio típico em cristalizadores industriais da SSP de PET é inferior a 2h.

Para a modelagem da cinética da cristalização desse processo foram utilizados os dados de planta em lugar dos dados oriundos do DSC, visando regredir um modelo mais fidedigno às particularidades da planta. Embora os parâmetros da correlação linear de cristalinidade máxima sejam aparentes, os modelos estimados conseguem descrever ambas as etapas de cristalização primária e secundária ao longo do tempo e temperaturas da SSP, haja vista o elevado fator de correlação entre dados teóricos e experimentais.

#### 4.7 Notação Matemática

	SÍMBOLOS LATINOS		SÍMBOLOS GREGOS
$k_c$	Constante cinética de cristalização	$\alpha$	Coefficiente linear de cristalinidade
$A_c$	Fator estérico	$\beta$	Coefficiente angular de cristalinidade
$E_c$	Energia de ativação da cristalização	$\chi_c$	Cristalinidade
$T$	Temperatura	$\chi_{c_{max}}$	Cristalinidade máxima
$T_{ref}$	Temperatura de referência	$\rho, \rho$	Fator de Correlação de Pearson
$t$	Tempo		

#### 4.8 Referências Bibliográficas

- ALGERI, C. ROVAGLIO, M., 2004, "Dynamic Modeling of a Poly(ethylene terephthalate) Solid-State Polymerization Reactor I: Detailed Model Development", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 43, pp. 4253-4266.
- ALLEN, R. C., MANDELKERN, L., 1987, "On regimes I and II during polymer crystallization", *Polymer Bulletin*, v. 17, v. 473-480.
- AGGARWAL, S. L., MARKER, L., KOLLAR, W. L., GEROCH, R., 1966, "Effect of Stereosequence Length on Crystallization Kinetics of Propylene Oxide Polymers", *Journal of Polymer Science A-2: Polymer Physics*, v. 4, n. 5, pp. 715-729.
- AHMAD, I., RAHEIL, M. A., 1994, "Morphology and Crystallization of Poly(ethylene terephthalate)", *Polymer International*, v. 35, n. 2, p.189-195.
- AVILA-ORTA, C. A., MEDELLI'N-RODRI'GUEZ, F. J., WANGB, Z-G., NAVARRO-RODRI'GUEZ, D., HSIAO, B. S., YEH, F., 2003, "On the Nature of Multiple Melting in Poly(ethylene terephthalate) (PET) and its Copolymers with Cyclohexylene Dimethylene Terephthalate (PET/CT)", *Polymer*, v. 44, pp. 1527-1535.
- AVRAMI, M., 1940, "Kinetics of Phase Change. II. Transformation-Time Relations for Random Distribution of Nuclei", *Journal of Chemical Physics*, v. 8, pp. 212.
- BALLARA, A., VERDU, J., 1989, "Physical Aspects of the Hydrolysis of Polyethylene Terephthalate", *Polymer Degradation and Stability*, v. 26, n.4, pp. 361-374.

- BASHIR, Z., ALALOUSH, I., AL-RAQIBAH, I., IBRAHIM, M., 2000, "Evaluation of Three Methods for the Measurement of Crystallinity of PET Resins, Preforms, and Bottles", *Polymer Engineering and Science*, v. 40, n.11, p. 2442-2455.
- BELL, J., MURAYAMA, T., 1969, "Relations between Dynamic Mechanical Properties and Melting Behavior of Nylon 66 and Poly(ethylene terephthalate)", *Journal of Polymer Science A-2*, v. 7, p. 1059.
- CHANG, T. M., 1970, "Kinetics of Thermally Induced Solid State Polycondensation of Poly(ethylene terephthalate)", *Polymer Engineering and Science*, v. 10, p. 364-368.
- CHANG, G., SHEU, M., CHEN, S., 1983, "Solid State Polymerization of Poly(ethylene terephthalate)", *Journal of Applied Polymer Science*, v. 28, pp. 3289-3300.
- CHOI, J. H., CHOI, H. J., LEE, Y. R., PARK, H.-J., YOON, I. S., 2004, "Non-Isothermal Modeling Poly(ethylene terephthalate) Solid State Polymerization Process", *6<sup>th</sup> World Congress of Chemical Engineering, Melbourne, Australia*, pp. 1-15, 23-27 September.
- DUH, B., 2002, "Effects of Antimony Catalyst on Solid-State Polycondensation of Poly(ethylene terephthalate)", *Polymer*, v. 43, pp. 3147-3154.
- DUH, B., 2006, "Effects of Crystallinity on Solid State Polymerization of Poly(ethylene terephthalate)", *Journal of Applied Polymer Science*, v.102, pp. 623-632.
- EDER, G., KRIEGEL, H.-J., LIEDAUER, S., 1990, "Crystallization Processes in Quiescent and Moving Polymer Melts under Heat Transfer Conditions", *Progress in Polymer Science*, v. 15, n. 4, pp. 629-714.
- FANN, D.-M., HUANG, S. K., LEE, J.-Y., 1998, "DSC Studies on the Crystallization Characteristics of Poly(ethylene terephthalate) for Blow Molding Applications", *Polymer Engineering and Science*, v.38, n. 2, pp. 265.
- FILGUEIRAS, V., 2005, *Estudo do Comportamento Dinâmico de uma Planta Industrial de Poli(tereftalato de etileno)*, Tese de Mestrado, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- FINA, L. J., KOENIG, J. L., 1984, "Studies of Chain Folding in Solution-Crystallized Poly(ethylene terephthalate)", *Macromolecules*, v. 17 (12), pp. 2572-2579.
- GARCIA, D., 1984, "Heterogeneous Nucleation of Poly(ethylene terephthalate)", *Journal of Applied Polymer Science*, v. 22, pp. 2063-2072.
- GROENINCKX, G., REYNAERS, H., BERGHMANS, H., SMETS, G., 1980, "Morphology and Melting Behavior of Semicrystalline Poly(ethylene terephthalate).I. Isothermally Crystallized PET", *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition*, v. 18, p.1311-1324.
- GROENINCKX, G., REYNAERS, H., 1980, "Morphology and Melting Behavior of Semicrystalline Poly(ethylene terephthalate). II. Annealed PET", *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition*, v. 18, p. 1325-1341.

- HILLIER, I. H., 1965, "Modified Avrami Equation for the Bulk Crystallization Kinetics of Spherulitic Polymers", *Journal Polymer Science Part A: General Papers*, v. 3, n.9, pp. 3067-3078.
- HOLDSWORTH, P., TURNER-JONES, A., 1971, "The Melting Behavior of Heat Crystallized Poly(ethylene terephthalate)", *Polymer*, v. 1, n. 12, p. 195.
- JABARIN, S. A., 1987a, "Crystallization Kinetics of Polyethylene Terephthalate. I. Isothermal Crystallization from the Melt", *Journal of Applied Polymer Science*, v. 34, pp. 85-96.
- JABARIN, S. A., 1987b, "Crystallization Kinetics of Polyethylene Terephthalate. II. Dynamic Crystallization of PET", *Journal of Applied Polymer Science*, v. 34, n. 1, pp. 97-102.
- JABARIN, S. A., 1987c, "Crystallization Kinetics of Polyethylene Terephthalate. III. Effect of Moisture on the Crystallization Behavior of PET from the Glassy State", *Journal of Applied Polymer Science*, v. 34, n. 1, pp. 103-108.
- JACKSON, J. B., LONGMAN, G. W., 1969, "Crystallization and Related Copolymers", *Polymer*, v. 10, pp. 873.
- KIM, T. Y., LOFGREN, E. A., JABARIN, S. A., 2003, "Solid-State Polymerization of Poly(ethylene terephthalate).I. Experimental Study of The Reaction Kinetics and Properties ", *Journal of Applied Polymer Science*, v. 89, n. 1, pp. 197-212.
- KOENIG, J. L., MELE, M. D., 1968, *Die Makromolekulare Chemie*, v. 118, pp. 128-143.
- LIN, C. C., 1983, "Rate Crystallization Polyethylene Terephthalate Differential Scanning Calorimeter", *Polymer Engineering Science*, v. 23, pp. 113-116.
- LORENZO, M. L., SILVESTRE, C., 1999, "Non-Isothermal Crystallization of Polymers", *Progress Polymer Science*, v. 24, n. 6, 917-950.
- LOVINGER, A. J., 1983, "Microstructure and Unit-Cell Orientation in  $\alpha$ -Polypropylene", *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition*, v. 21, n. 1, pp. 97-110.
- LU, W., DEBELAK, K. A., WITT, A. R., YANG, C., COLLINS, W. E., LOTT, C., 2002, "Structural Features of Crystallized Poly(ethylene terephthalate) Polymers", *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, v. 40, 245-254.
- LUCAS, B., SEAVEY, K. C., LIU, Y. A., 2007, "Steady-State and Dynamic Modeling for New Product Design for the Solid-State Polymerization of Polyethylene Terephthalate", *Industrial Engineering Chemistry Research*, v. 46, 190-202.
- MALKIN, A. Ya., BEGHISHEV, V. P., KEAPIN, I. A., 1983, "Macrokinetic of Polymer Crystallization", *Polymer*, v. 24, pp. 81.
- MALLON, F. K., RAY, W. H., 1998, "Modeling of Solid-State Polycondensation.I. Particle Models", *Journal of Applied Polymer Science*, v. 69, n.6, pp. 1233-1250.
- MANDELKERN, L., 2004, *Crystallization of Polymers - Kinetics and Mechanisms*. 2 ed. v. 2 Cambridge, Cambridge University Press.

- MEDELLIN-RODRIGUEZ, F. J., PHILLIPS, P. J., LIN, J. S., CAMPOS, R., 1998, "The Triple Melting Behavior of Poly(ethylene terephthalate): Molecular Weight Effects", *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, v. 35, n.11, pp.1757-1774.
- MEDELLIN-RODRIGUEZ, F. J., PHILLIPS, 1996, "Melting Behavior of High-Temperature Polymers", *Macromolecules*, v. 29, p. 7491.
- NAKAMURA, K., WATANABE, T., KATAYAMA, K., AMANO, T., 1972, "Some Aspects of Nonisothermal Crystallization of Polymers. I. Relationship between Crystallization Temperature, Crystallinity, and Cooling Conditions", *Journal of Applied Polymer Science*, v.16, n. 5, pp. 1077-1091.
- NYVLT, J., HOSTOMSKY, J., GIULIETTI, M., 2001, *Cristalização*, Editora UFSCar, São Carlos.
- OLIVEIRA, J. A., 2006, *Oligomerização e Policondensação em Estado Fundido do Poli(tereftalato de etileno) – Estudo Experimental e de Modelagem da Curva de Distribuição de Pesos Moleculares*, Tese de Doutorado, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- OZAWA, T., 1971, "Kinetics of Non-Isothermal Crystallization", *Polymer*, v. 12, 150-158.
- PHILIPS, P., 1990, "Polymer Crystals", *Reports on Progress in Physics*, v. 53, p.549.
- PICCAROLO, S., BRUCATO, V., KIFLIE, Z., 2000, "Non-Isothermal Crystallization Kinetics of PET", *Polymer Engineering Science*, v. 40 (6), 1263-1272.
- PILATI, F., TOSELLI, M., MESSORI, M., MANZONI, C., TURTURRO, A., GATTIGLIA, E. G., 1997, "On Specific Factors Affecting the Crystallization of PET: The Role of Carboxyl Terminal Groups and Residual Catalysts on the Crystallization Rate", *Polymer*, v. 38, n. 17, pp. 4469-4476.
- RAVINADRANATH, K., JOG, J. P., 1993, "Polymer Crystallization Kinetics: Poly(ethylene terephthalate) and Poly(phenylene sulfide)", *Journal of Applied Polymer Science*, v. 49, pp. 1395-1403.
- ROBERTS, R. C. 1969, "Poly(ethylene terephthalate) I – Heat of Fusion", *Polym. Lond.*, v. 10, pp. 117.
- SCHWAAB, M., PINTO, J. C., 2007, *Análise de dados Experimentais I. Fundamentos de Estatística e Estimção de Parâmetros*. 1ed v. 1 Rio de Janeiro, RJ, e-Papers.
- TOBIN, M. C., 1974, "Theory of Phase Transition Kinetics with Growth Site Impingement. I. Homogeneous Nucleation", *Journal of Polymer Science Physics Edition*, v. 12, n. 2, pp. 399-406.
- VOUYIOUKA, S., PAPASPYRIDES, C., WEBER, J., MARKS, D., 2005, "Polyamide Solid State Polymerization: Evaluation of Pertinent Kinetic Models", *Journal of Applied Polymer Science*, v. 97, pp. 671-681.
- WHITEHEAD, B. D., 1977, "The Crystallization and Drying of Polyethylene Terephthalate", *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development*, v. 16, 341.
- WOCHOWICZ, A., JEZIORNY, A., 1972, "Determination of Crystallinity in Polyester Fibers by X-Ray Methods", *Journal of Polymer Science Science: Part A-2*, v. 10, pp. 1407-1414.
- ZHOU, C., CLOUGH, S. B., 1988, "Multiple Melting Endotherms of Poly(ethylene terephthalate)", *Polymer Engineering and Science*, v. 28, n. 2, p. 65.



# **5** As Cores

## **Modelo das Cores L, a, b**

---

---

Este capítulo apresenta uma revisão bibliográfica sobre o significado das cores L, a e b e sua aplicação para o PET. Apresenta-se a modelagem para as cores realizada a partir dos dados industriais da planta em estudo.

---

## 5.1 Revisão Bibliográfica

“Os raios de luz são coloridos.

Neles nada mais existe do que a energia  
para despertar no observador uma sensação desta ou daquela cor.”

NEWTON (1704)

Desde a antiguidade, o estudo das cores permeia os campos da ciência e das artes. A primeira teoria sobre cores é legado de Aristóteles. Durante a Renascença, DA VINCI (1786), em seu livro *Trattato della Pittura*, propôs que a cor não era uma propriedade intrínseca dos objetos, como afirmara Aristóteles, mas da luz. Anos mais tarde, Newton demonstraria experimentalmente que a luz branca era composta por todas as cores do espectro, contrariando a hipótese de que um prisma seria capaz de criar cores (HALLIDAY *et al.*, 2008). Ele representara o espectro visível num disco, que quando girado em alta velocidade, permitia a superposição das cores na retina do observador, dando-lhe a sensação de branco. Desde então, aplicações de caráter tecnológico ou vinculadas à indústria do bem-estar (decoração, cromoterapia etc) criam e/ou usam cores a partir de modelos baseados em círculos de cores (Figura 5.1).

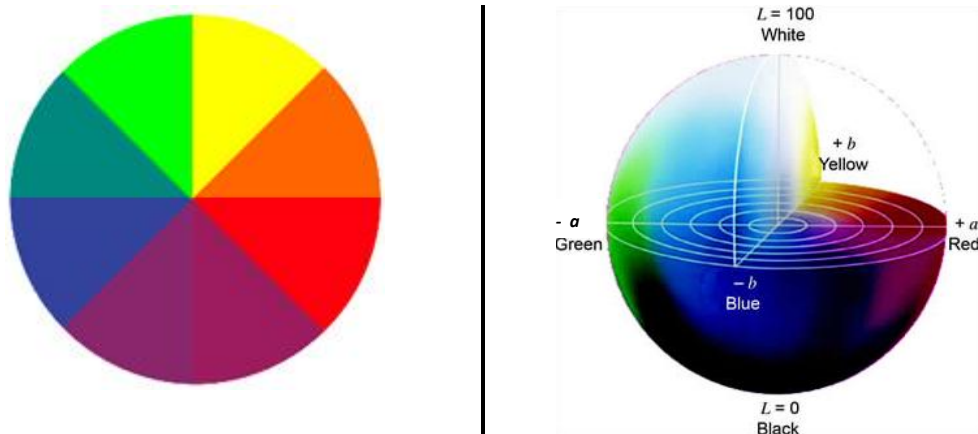


Figura 5.1 Disco de Newton e Diagrama de Cromaticidade CIE 1976 L\*a\*b\* (BICCHIERINI *et al.*, 2005)

Na decoração de ambientes, por exemplo, o conceito de elegância está intimamente relacionado à sensação de uniformidade causada pela combinação de cores adjacentes na roda de cores. Enquanto, a combinação de três cores secundárias equidistantes é considerada como um dos esquemas mais harmoniosos nas artes plásticas (ARNHEIM, 1998).

De modo geral, esses modelos podem relacionar cores aditivas, tais como o modelo RGB (*Red, Green, Blue*) comumente encontrado para a formatação de texto em ambiente Word 2007/Windows Vista, em dispositivos de captura de imagens (i.e. câmeras fotográficas, filmadoras, scanners etc) e de projeção de imagens (i.e. retroprojetores, monitores de TV e computador etc) etc. Ou, ainda, relacionar cores subtrativas, como o CMYK (*Cyan, Magent, Yellow, Black*), amplamente utilizado na fabricação de impressoras, em aplicativos como o Photoshop, na indústria de tintas, onde certos pigmentos são usados para eliminar (absorver) comprimentos de onda específicos etc (HELANDER *et al.*, 1997). Quando estes dispositivos operam de forma integrada, não raro, uma cor visualizada na tela não corresponde exatamente à cor impressa, desde que pode haver perda de informação durante a conversão de cores entre diferentes modelos. Além disso, para esses modelos citados, nem sempre a mesma entrada de informação resulta na mesma saída de cor, pois representam espaços de cores dependentes do “dispositivo” (HELANDER *et al.*, 1997). Por exemplo, o RGB depende dos componentes do equipamento utilizado, assim como o CMYK depende da qualidade do papel e das tintas usadas para impressão. Este fato motivou o desenvolvimento de espaços de cores independentes (absolutos), que unificassem a identificação e a comunicação humana sobre cores. Isto é, modelos que recriassem o espectro visível baseados na forma humana de perceber as cores.

A percepção humana por sua vez está freqüentemente associada a juízos de valor, carregados de emoções e sentimentos que induzem a efeitos fisiológicos no indivíduo. Na cultura ocidental, em geral, é intuitivamente aceito que o branco remete à pureza e à honestidade, o vermelho à paixão, o preto à seriedade, azul ao masculino, verde à esperança, tons pastéis à delicadeza etc. Por outro lado, além do senso coletivo, a cor é uma percepção subjetiva de cada indivíduo (FAZENDA, 1993). Este fato é claramente mostrado pelo fenômeno denominado metamerismo pelo observador, através do qual as cores de um par de objetos são iguais para um observador, mas diferentes para outro.

Essas pequenas diferenças na avaliação de determinada cor entre as pessoas é principalmente atribuída a diferenças na distribuição de cones e bastonetes na retina e pela decodificação da informação visual pelo cérebro. Os bastonetes são sensíveis apenas à variações de forma, textura, movimento etc devido à presença ou ausência de luz (luminosidade), enquanto os cones são sensíveis à cor. Esses fotoreceptores permitem que a imagem se forme na retina, mas em seguida, um trem de impulsos elétricos leva a informação ao cérebro, que somente a “enxerga” após comparação com registros de memória (FAZENDA, 1993). De acordo, com a Teoria Tricromática de Young-Helmholtz (SHEVELL, 2003) existiriam três tipos de cones: azul, verde e vermelho, que por sua vez permitiriam que os impulsos elétricos fossem codificados em transições das cores opostas: vermelho/verde, amarelo/azul e pelas transições acromáticas claro/escuro antes de serem transportados até o cérebro. Ou seja, a idéia fundamental desse modelo é que qualquer cor poderia ser recriada a partir da combinação estratégica de radiações monocromáticas de diferentes brilhos.

Brilho ou luminância corresponde à luminosidade (i.e. presença ou ausência de luz) de uma cor. Uma cor pode ser clara (com luminosidade) ou escura (sem luminosidade), variando em uma escala de cinzas entre 0% (preto) e 100% (branco). As cores podem ainda ser classificadas quanto ao matiz, que é propriamente o tipo da cor: azul, amarelo, verde etc, variando entre 0 e 360° (Figura 5.1) e quanto à saturação (cromaticidade), que mede a intensidade ou pureza das cores. A saturação está relacionada ao nível de cinza que a cor tem entre 0 e 100%. Por exemplo, cores pastéis têm baixa saturação. Brancos, pretos e cinza puros não possuem tonalidade nem saturação, sendo transições acromáticas. Existe inclusive, um modelo para criar cores em termos destas propriedades, inventado em 1974 por Smith (SMITH, 2001), quem o denominou HSV (*Hue, Saturation, Value*), ou HSB (*Hue, Saturation, Brightness*).

Em 1931, a *Commission Internationale de L'Eclairage* (CIE) definiu padrões primários X, Y, Z para substituir as cores RGB, sendo que o padrão Y foi usado para medir luminosidade. Desse modo, foi criado o CIE XYZ (ou CIE 2° Observador Padrão), um espaço independente do dispositivo e baseado na percepção humana, porém não perceptualmente uniforme (não-linear). Esse modelo deu origem a outros espaços de cores independentes, tais como o CIE 1960, CIE 1964 e CIE 1976, cujo campo de visão foi ampliado para 10° e a percepção de uniformidade do espaço foi melhorada, entretanto, nenhum deles é completamente isento de distorções em determinadas regiões de cores.

O CIE 1976, também conhecido por CIELAB, CIE L\*a\*b\*, ou Diagrama de Cor Psicométrico, é o mais uniforme espaço proposto pela CIE, tendo sido especificado para cores de superfície. As mudanças das cores ocorrem numa taxa constante em todo o espaço, de modo que a percepção das transições é aproximadamente uniforme, ao contrário do CIE XYZ. Essa propriedade do espaço em que iguais distâncias de cores produzem iguais diferenças de percepção pelo indivíduo foi possível pela transformação não-linear das coordenadas X, Y, Z do CIE 1976 para as coordenadas L\*, a\*, b\* e medindo-se a diferença de cor pela métrica euclidiana. A diferença total de cor é dada pelo elemento de linha do espaço, que é invariante (i.e., independe do sistema de coordenadas) (FAZENDA, 1993).

A Tabela 5.1 apresenta os espaços CIE 1931 XYZ, Hunter L, a, b e CIE 1976 L\*a\*b\*. Este último é um dos mais populares (McCLEMENTS, 2005), embora a indústria de alimentos frequentemente utilize as coordenadas Hunter. Basicamente, as fórmulas do Hunter L, a, b aplicam raízes quadradas ao usar as coordenadas X, Y, Z do espaço CIE 1931 XYZ, enquanto o CIE 1976 L\*a\*b\* adota raízes cúbicas. Os parâmetros X<sub>n</sub>, Y<sub>n</sub>, Z<sub>n</sub> descrevem um objeto branco específico (i.e., o iluminante usado como referencial) e dependem do campo visual do observador (ex: 2° ou 10°). Deste modo, a especificação de cor só é completa quando a coordenada implícita W (brancura) também é referida. Alguns produtos contêm materiais que reforçam a brancura devido à fluorescência na porção azul do visível quando ativado por uma radiação ultravioleta. Logo, a cor relaciona-se ao material somente na ausência de radiação UV.

Tabela 5.1 Modelos de Cores a Partir de Padrões Primários

CIE 1931 XYZ	Hunter L, a, b	CIE L* a* b*
$X = \frac{\int E_{\lambda} R_{\lambda} \bar{x}_{\lambda} d\lambda}{\int E_{\lambda} \bar{y}_{\lambda} d\lambda}$ $Y = \frac{\int E_{\lambda} R_{\lambda} \bar{y}_{\lambda} d\lambda}{\int E_{\lambda} \bar{y}_{\lambda} d\lambda}$ $Z = \frac{\int E_{\lambda} R_{\lambda} \bar{z}_{\lambda} d\lambda}{\int E_{\lambda} \bar{y}_{\lambda} d\lambda}$	$a = \kappa_a \frac{X/X_n - Y/Y_n}{\sqrt{Y/Y_n}}, b = \kappa_b \frac{X/X_n - Z/Z_n}{\sqrt{Y/Y_n}}$ $\kappa_a \approx \frac{175}{198,04} (X_n + Y_n), \kappa_b \approx \frac{175}{218,11} (X_n + Z_n)$ $L = 100 \sqrt{\frac{Y}{Y_n}}, W = 0,01L(L - 5,72b)$	$a^* = 500 \sqrt[3]{X/X_n - \sqrt[3]{Y/Y_n}}, b^* = 200 \sqrt[3]{Y/Y_n - \sqrt[3]{Z/Z_n}}$ $L^* = 116 \sqrt[3]{\frac{Y}{Y_n} - 16}, X/X_n, Y/Y_n, Z/Z_n \geq 0,008856$ $a^* = 500 \left[ \left( 7,87 \frac{X}{X_n} + \frac{16}{116} \right) - \left( 7,87 \frac{Y}{Y_n} + \frac{16}{116} \right) \right], Y_n = 100$ $b^* = 200 \left[ \left( 7,87 \frac{X}{X_n} + \frac{16}{116} \right) - \left( 7,87 \frac{Z}{Z_n} + \frac{16}{116} \right) \right]$ $L^* = 903,3 \sqrt[3]{\frac{Y}{Y_n}}, X/X_n, Y/Y_n, Z/Z_n < 0,008856$
<b>Parâmetros do Observador</b> $\bar{x}_{\lambda}, \bar{y}_{\lambda}, \bar{z}_{\lambda}$	<b>Diferença de luminosidade</b> $\Delta L^* = L^*_{amostra} - L^*_{padrão}$	
<b>Reflectância</b> $E_{\lambda}$	<b>Diferença total de cor (ou diferença de sensação)</b> $\Delta E^* = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2}$	
<b>Comprimento de Onda</b> $\lambda$	<b>Diferença de pureza (cromaticidade)</b> $C^* = \sqrt{(a^*)^2 + (b^*)^2}, \Delta C^* = C^*_{amostra} - C^*_{padrão}$	
	<b>Diferença de tonalidade (matiz)</b> $\Delta H^* = \sqrt{(\Delta E^*)^2 - (\Delta L^*)^2 - (\Delta C^*)^2}$	

O CIE 1976 L\*a\*b\* foi recomendado como melhoria da versão do Hunter L,a,b publicada em 1966, porém ambos apresentam distorções (Figura 5.2). Hunter L, a, b contrae na região do amarelo e super-estende na região do azul. Enquanto o CIE 1976 L\*a\*b\* super-estende na região do amarelo, mas é mais adequado para trabalhar com cores escuras e é mais uniforme. Os dados de processo utilizados nesta tese foram medidos a partir da escala Hunter. E, de fato, mais importante do que a escala usada é comparar dados históricos medidos considerando o mesmo espaço de cores.

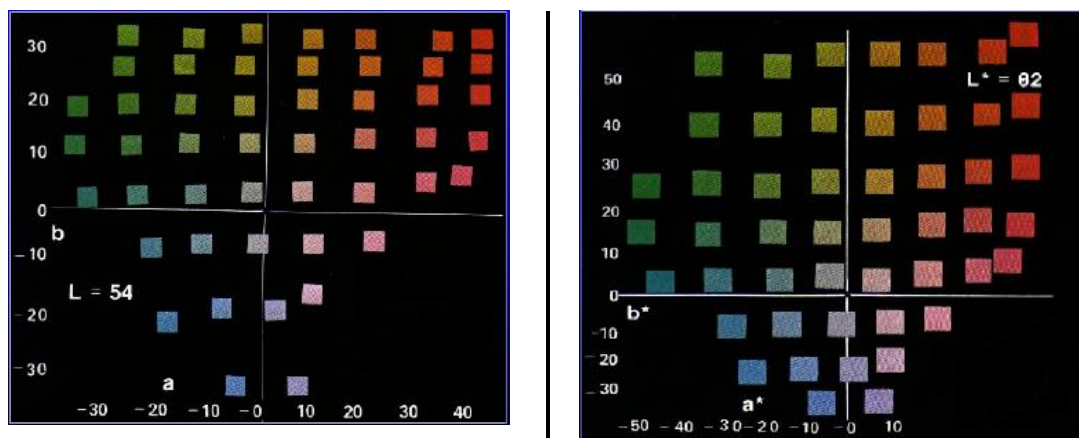


Figura 5.2 Uniformidade dos espaços de cores Hunter L, a, b e CIE 1976 L\* a\* b\* (HUNTER, 2009)

As definições das cores L, a, b e w (BERNS, 2000) para o Hunter L, a, b e CIE 1976 L\*a\*b\* são:

- **Reflectância total ( L )**: Mede a luminosidade. Preto é zero e branco é 100.
- **Vermelho – Verde ( a )**: Mede cromatiidade. Vermelho é positivo, zero é cinza e negativo é verde.
- **Amarelo – Azul ( b )**: Mede cromatiidade. Amarelo é positivo, zero é cinza e negativo é azul.
- **Brancura ( W )**: Mede a brancura e é utilizada como aceitação de corpos de prova brancos.

A cor é um parâmetro de processo e lotes de PET de baixa qualidade mostram cor amarelada (SCHEIRS e LONG, 2003). Logo, o monitoramento das cores L, a, b é usual em plantas de SSP de PET (BESNOIN *et al.*, 2002; SAHATJIAN, 2009). Porém, a modelagem dessas propriedades é um campo inexplorado, em contraste com propriedades como a viscosidade intrínseca e a cristalinidade.

A estrutura de modelo para as cores amplamente utilizada na indústria de corantes/tintas é a solução simplificada de Kubelka-Munk para a equação fenomenológica de transporte de radiação. Esta solução relaciona os coeficientes de absorção e espalhamento de luz em um meio opticamente isotrópico aos valores de reflectância do espectro da luz visível. A função de reflectância resultante é válida para sistemas diluídos e é aproximadamente linear com a concentração dos corantes (FAZENDA, 1993). Seguindo esta abordagem, TAVANAI *et al.* (2005) têm proposto modelos estatísticos e modelos regredidos usando técnicas fuzzy para fibras de PET, cujas variáveis independentes são a concentração de corantes, a temperatura e o tempo. Porém, as condições experimentais foram fibras de PET expostas para diferentes corantes entre 100° – 130°C e não as condições normalmente empregadas para a SSP.

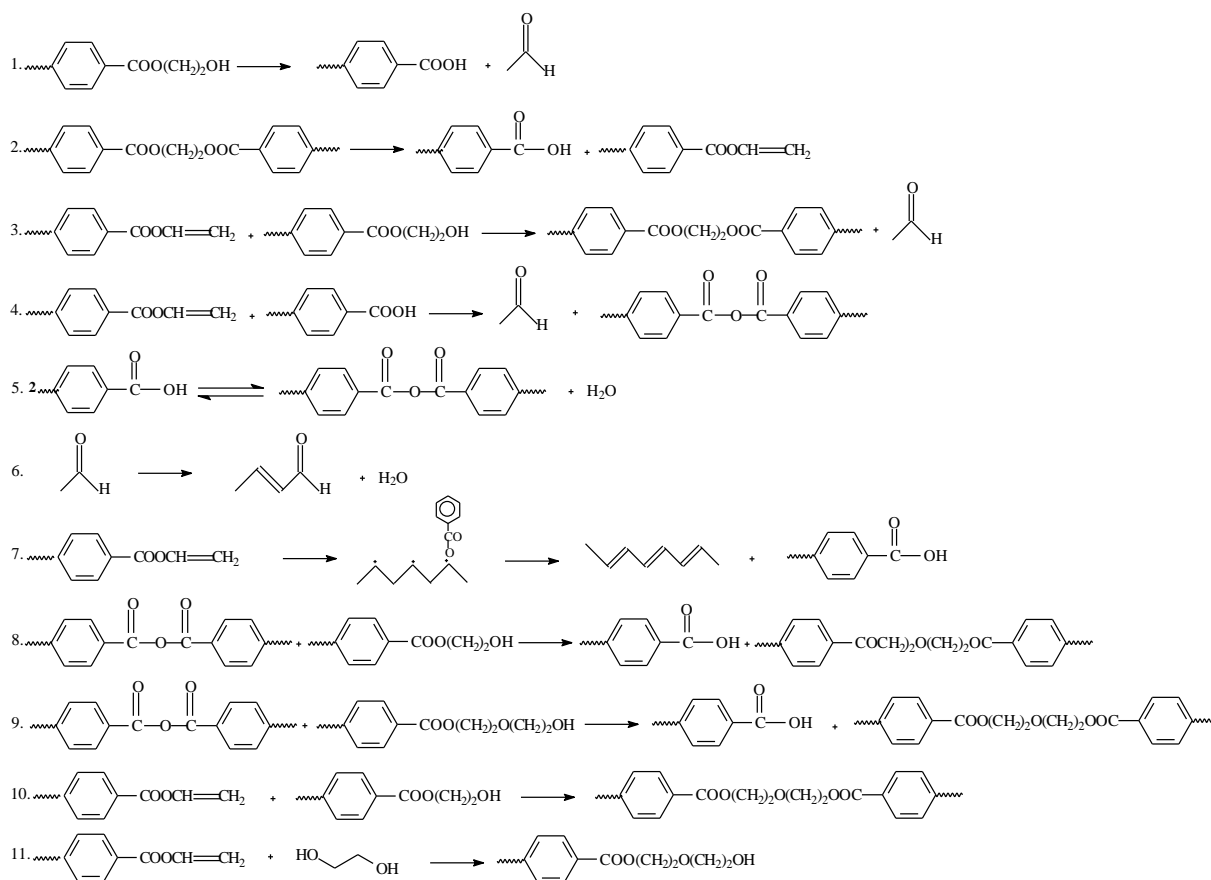
A presença de corantes durante a polimerização de PET pode ser dividida em duas categorias: aditivos químicos usados em diferentes estágios da MSP e a formação de subprodutos não-voláteis contendo ligações insaturadas. Na MSP, o catalisador acetato de manganês é alimentado ao reator de transesterificação, onde o ânion acetato é volatilizado na forma de ácido acético (RAVINDRANATH e MASHELKAR, 1986). Acetato de cobalto também é adicionado ao processo, como toner. Porém, acetato de manganês reage com grupos finais do polímero, de modo que grupos finais vinílicos podem ser formados por degradação térmica <sup>5.1</sup>. Por esta razão, em estágio posterior de reação, ácido fosfórico é adicionado para capturar íons de manganês e cobalto (WEINGART *et al.*, 1996), aumentando a estabilidade térmica e inibindo a cor do polímero. Considerando que ácido fosfórico em excesso tende a diminuir as taxas de policondensação <sup>5.1</sup>, trióxido de antimônio é adicionado como catalisador no último estágio de reação da MSP, o reator de policondensação (RAVINDRANATH e MASHELKAR, 1986). A cor b aumenta pela presença de acetato de manganês e ácido fosfórico <sup>5.1</sup>, enquanto o catalisador de antimônio diminui a cor L devido à redução de Sb<sup>3+</sup> para Sb<sup>0</sup> (AHARONI, 1998, PETROV *et al.* 1977).

---

<sup>5.1</sup> Informação obtida através da comunicação pessoal com o núcleo de tecnologia da empresa do processo em estudo.

A formação de subprodutos não-voláteis contendo uma ou mais ligações insaturadas (i.e. segundo tipo de corantes para o PET) é maior na MSP do que na SSP, pois a temperatura de operação é cerca de 70°C inferior nessa última. De fato, estudos de simulação confirmam que a degradação origina apenas uma pequena fração de grupos finais (~1%) durante a SSP (MALLON e RAY, 1998). Por outro lado, a natureza e o mecanismo de formação de subprodutos cromóforos (Figura 5.3) são, ainda, tema de discussão para o PET (SCHEIRS e LONG, 2003). As principais evidências de perda na qualidade são a queda de viscosidade intrínseca, a formação de grupos finais carboxílicos e acetaldeído assim como o amarelamento do polímero (SCHEIRS e LONG, 2003). Um dos problemas fundamentais durante a MSP é a formação de acetaldeído<sup>5.1</sup> e substâncias cromóforas (BUXBAUM, 1968).

A MSP leva a altos níveis de acetaldeído (cerca de 80ppm)<sup>5.1</sup>, ao contrário da SSP (< 1ppm). As taxas de reação da SSP são mais baixas do que da MSP. Isto permite que acetaldeído, água, etileno glicol etc nas partículas de APET difundam para a fase gás em etapas de secagem e cristalização antes do reator do SSP, enquanto que as temperaturas de reação mais baixas reduzem a produção de novo acetaldeído (BASHIR *et al.*, 2000). Embora o baixo teor de acetaldeído em embalagens de bebidas e alimentos não seja considerado um problema de saúde ou segurança, isso pode afetar o sabor e odor (SAHATJIAN, 2009), de modo que o teor final recomendado deve ser inferior a 1ppm.



**Figure 5.3** Formação de compostos cromóforos por degradação térmica do PET (BESNOIM *et al.*, 2002)

Acetaldeído é um fluido incolor em estado supercrítico nas condições da SSP (SAHATJIAN, 2009), mas pode reagir por auto-condensação formando polienalaldeídos (Reação 5.6), que são espécies coloridas (GOODINGS, 1961). Como evidência experimental, em vasos de polimerização em estado fundido mantidos sob forte agitação, mais acetaldeído é liberado e o efeito de amarelamento do polímero é menos intenso (ZIMMERMANN, 1973).

Polienalaldeídos (GOODINGS, 1961) e polivinil ésteres (ZIMMERMANN e LEIBNITZ, 1965) têm sido considerados como um dos principais responsáveis pela coloração de PET (BUXBAUM, 1968; BESNOIM *et al.*, 2002). Grupos vinílicos são subprodutos diretos da degradação térmica do polímero (RAVINDRANATH e MASHELKAR, 1986; KHEMANI, 2002) (Reação 5.2) e podem polimerizar gerando polivinil ésteres (ZIMMERMANN e LEIBNITZ, 1965; YODA *et al.*, 1970), cuja decomposição dá origem a polienos e grupos carboxílicos finais (Reação 5.7). Entretanto, polienos não são formados para tempos curtos de reação (EDGE *et al.*, 1995). Embora a taxa de formação de grupos vinílicos seja muito menor do que outros subprodutos, o efeito cumulativo dessas espécies pode levar também à formação de grupos anidridos, acetaldeído etc (Reações 5.3 e 5.4) (SCHAAF *et al.*, 1981). Grupos anidridos embora tenham sido detectados (SAMPERI *et al.*, 2004), não existiriam em quantidades apreciáveis devido a reação imediata com grupos hidroxil (Reações 5.8 and 5.9) (GOODINGS, 1961). Porém, anidridos podem ser acumulados devido ao equilíbrio de desidratação de grupos carboxílicos (Reação 5.5) (GOODINGS, 1961), sempre que a maioria dos grupos hidroxil finais tenha sido consumida. Grupos hidroxil por sua vez degradariam em grupos carboxil e acetaldeído (Reação 5.1) PET (BUXBAUM, 1968; YODA *et al.*, 1970; JENEKHE *et al.*, 1983). Anéis aromáticos interconectados também têm sido identificados como produtos do mecanismo global de degradação térmica (HOLLAND e HAY, 2002). Em relação à degradação oxidativa (ALLEN *et al.*, 1998; BOTELHO *et al.*, 2001; CIOLACU *et al.*, 2006), os principais agentes cromóforos que têm sido identificados são as quinonas e a formação de cor seria bem mais rápida do que na presença de N<sub>2</sub> (EDGE *et al.*, 1995; EDGE *et al.*, 1996).

Independente do grande número de artigos na área de degradação térmica e/ou oxidativa, não há ênfase na descoloração do PET (EDGE *et al.*, 1995; CIOLACU, CHOUDHURY e DUTTA, 2006, YANG *et al.*, 2010), assim como espécies cromóforas são raramente quantificadas, provavelmente devido à dificuldade em fazê-lo (OLIVEIRA, 2006). AALBERS e HOUWELINGENG (1983) propuseram um método para medir grupos vinílicos baseado na bromação colorimétrica de uma solução de PET em ácido di-cloroacético contendo brometo de potássio, água e cloreto de mercúrio (II). Numa abordagem diferente, KIM e JABARIN (2003) assumiram que a Reação 5.3 é a única reação relevante envolvendo grupos vinílicos e, então, calcularam a concentração destes grupos medindo a taxa de geração de acetaldeído em 240°C. Observaram que na SSP a concentração de grupos vinílicos varia de 0,7 a 5,5mmol.Kg<sup>-1</sup>, diminuindo com o aumento do tempo e da temperatura e com a diminuição da viscosidade intrínseca do APET. Todavia, considerando todas as possibilidades de reações de consumo de grupos vinílicos tais como as Reações



5.10, 5.11 e 5.4 gerando DEG incorporado no fim ou no meio de cadeia bem como acetaldeído e ligações de anidrido no meio da cadeia (BESNOIM *et al.*, 2002), essa hipótese poderia ser questionada. Além disso, o impacto dos grupos vinílicos medidos não foi analisado em relação às cores do polímero.

**Table 5.2. Limites de Tolerância para as Cores do Processo BRASKEM**

	APET		CPET	
	LIMITE INFERIOR	LIMITE SUPERIOR	LIMITE INFERIOR	LIMITE SUPERIOR
<b>COR L</b>	47	57	75	85
<b>COR a</b>	-1	0.4	-2	0
<b>COR b</b>	-2.1	-0.7	-2	0.6

O fenômeno de descoloração é um problema sério na produção de PET, pois o consumidor de poliéster comercial requer um material branco brilhante (BUXBAUM, 1968). Esta exigência determina inclusive o baixo conteúdo de resina reciclada (~ 10% m/m) na manufatura de embalagens uma vez que o PET reciclado apresenta baixa homogeneidade de cor (ROMÃO *et al.*, 2009). A degradação do PET é acompanhada pelo amarelamento do polímero, mudando para a cor marron e finalmente para o preto (BESNOIM *et al.*, 2002). Então, baseando-se no processo BRASKEM, os limites de tolerância das cores para especificação de PET padrão-garrafa são citados na Tabela 5.2, como um exemplo real. Esses fatos demonstram a importância de focalizar na investigação das cores do polímero durante a polimerização.

## 5.2 Procedimento Experimental

### 5.2.1 Análise Química

**Colorimetria** – As cores L, a, b foram medidas usando 100g de partículas de APET no Colorímetro Hunter LabScan XE equipado com lâmpada de halogênio / quartzo DZA de baixa voltagem. As leituras foram feitas considerando o CIE iluminante D65 (luz solar) e observador de 10°.

**Coluna Gradiente de Densidade** – 20 gramas de amostra foram utilizados em cada análise. A coluna gradiente foi preparada pela mistura de 62,1% v/v de tetracloreto de carbono e 37,8% v/v de *n*-heptano a 25°C. A curva de calibração da cristalinidade em função da altura da coluna foi feita usando fluatores padrões de densidade entre 1,33 e 1,46g.cm<sup>-3</sup>. O procedimento de preparação da coluna e análise é descrito pela ASTM D-1505 – 85 (reaprovada em 1990).

### 5.3 Identificação de Processo

Durante a SSP de PET, corantes não são adicionados ao processo e as evidências mencionadas acima sugerem que substâncias cromóforas não são formadas em quantidades relevantes. Isto implica que, do ponto de vista prático, a concentração de corantes é aproximadamente constante na SSP. Todavia, conforme é mostrado na Figura 5.4, a média do processo para as cores L, a, b é fortemente mudada durante a polimerização, comparando-se as cores do APET com as cores do CPET em dezembro de 2003. Nitidamente para esse mês, houve um incremento médio da cor L de 28 unidades, enquanto para as cores b e a, o incremento foi de 0,6 e -0,7, respectivamente. A magnitude destas variações é maior do que incertezas experimentais poderiam explicar ou mesmo distúrbios aleatórios de processo. Isso significa dizer que existe uma ou mais variáveis operacionais que usualmente não são consideradas, mas que são capazes de produzir mudanças significativas nas cores do polímero na SSP. Estas mudanças de patamar de variabilidade têm sido confirmadas para todos os meses entre 2002-2004 (FILGUEIRAS *et al.*, 2006).

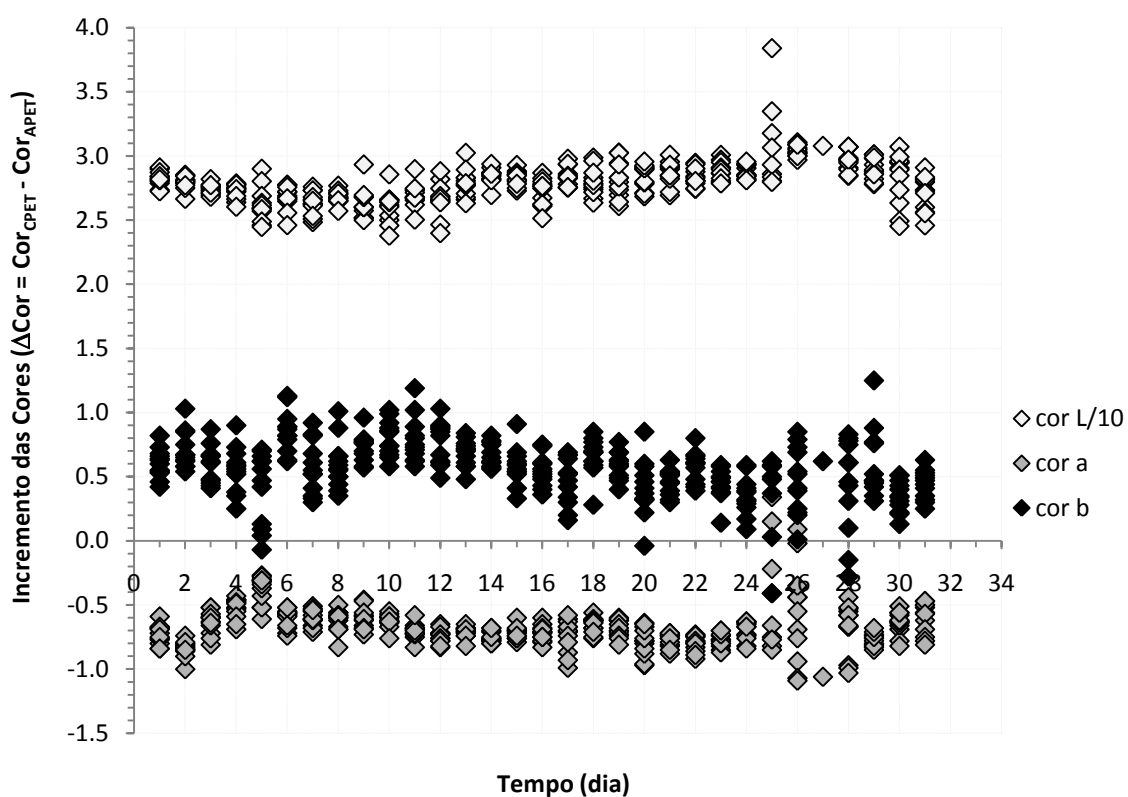


Figura 5.4 Incremento das cores L, a, b ao longo da SSP em dezembro de 2003

A Figura 5.4 mostra ainda que a flutuação das cores do polímero não ocorre de forma aleatória, mas exibe trajetórias sistemáticas de semi-círculos, sinalizando que causas especiais de variação estão presentes no processo em vez de causas aleatórias (MONTGOMERY, 1991). Por analogia, as demais propriedades do PET nesta planta também apresentam dinâmica de curto prazo (FILGUEIRAS *et al.*, 2006). Essa dinâmica de oscilação é confirmada na Figura 5.5, onde o fator de autocorrelação das cores é em média mais largo do que 0,4 após 5 atrasos (i.e. lags). Em geral, o efeito de memória na planta da BRASKEM foi mantido forte mesmo após 10h de operação. A intensidade do efeito de memória depende essencialmente da política de operação. Isto significa que as propriedades desse polímero nessa planta poderiam ser modeladas como um processo autocorrelacionado, através do uso de modelos auto-regressivos (i.e. modelos capazes de representar o efeito de memória).

No caso do par de cores b e a, a oscilação dinâmica dessas propriedades ocorre em fase, levando a uma relação linear entre as mesmas observada em todos os estágios da SSP, tal é exemplificado pela Figura 5.6 para o CPET durante 2002 e 2003. Flutuações fortemente correlacionadas entre esse par de cores são fisicamente factíveis, desde que elas representam individualmente as cores primárias e a combinação linear das cores primárias produz o espectro de luz visível. Donde também se conclui que, nesse caso, os eixos cromáticos do espaço de cores Hunter não são linearmente independentes.

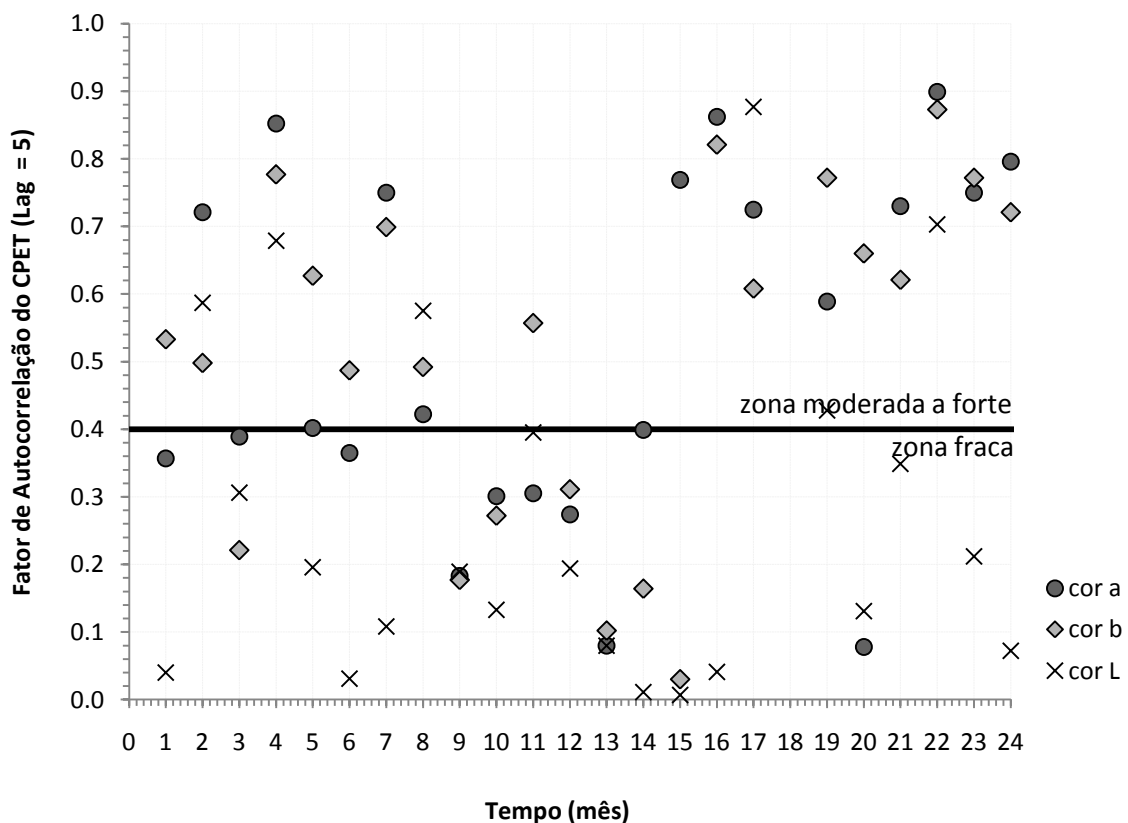
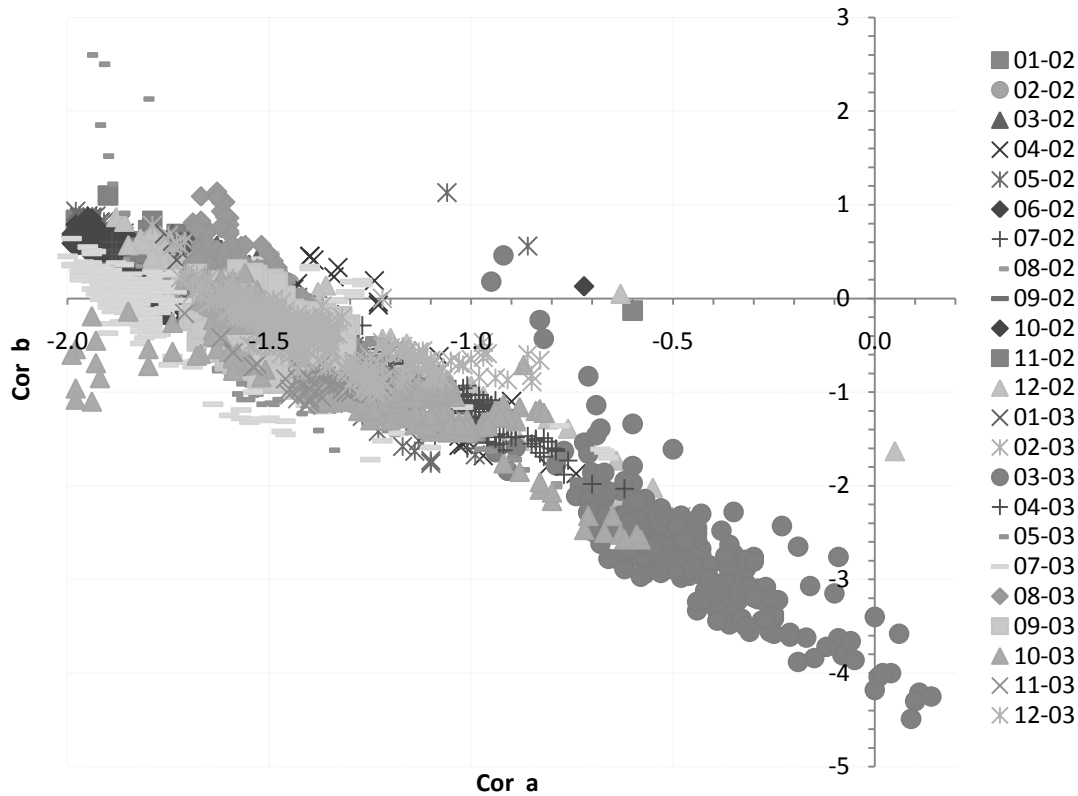


Figura 5.5 Efeito de memória das cores L, a, b no CPET após 5 atrasos entre 2002-2003



**Figura 5.6** Correlação entre o par de cores a e b no CPET para todos os meses entre 2002-2003

Por outro lado, este padrão de comportamento não é esperado para a cor L, considerando que a cor L representa transições acromáticas no espaço Hunter. Em geral, as mesmas causas que promovem variações cromáticas podem também induzir a mudanças de brilho, mas que não necessariamente ocorrem proporcionalmente. Por esta razão, o fator de correlação entre as cores L e b bem como entre as cores L e a foram raramente fortes para o mesmo período (Figura 5.7).

É importante notar que, independente de eventuais mudanças das condições operacionais realizadas através dos anos, o patamar de variabilidade foi praticamente mantido constante (Figure 5.6). Este fato sugere que um número reduzido de variáveis independentes é capaz de produzir mudanças nesse par de cores durante a SSP. Deste modo, investigando as variáveis de operação que afetam as cores do polímero, verificou-se que as cores L, a e b variam proporcionalmente com o aumento gradual da cristalinidade do PET (Figuras 5.8, 5.9 e 5.10). Particularmente, fatores de correlação muito elevados (i.e.  $p > |0,8|$ ) foram encontrados entre estas propriedades. Estes resultados foram obtidos de pontos de amostragem posicionados entre os cristalizadores e na saída do reator, medidos esporadicamente em junho de 2002 e junho de 2003, em momentos de parada da planta para limpeza de equipamentos.

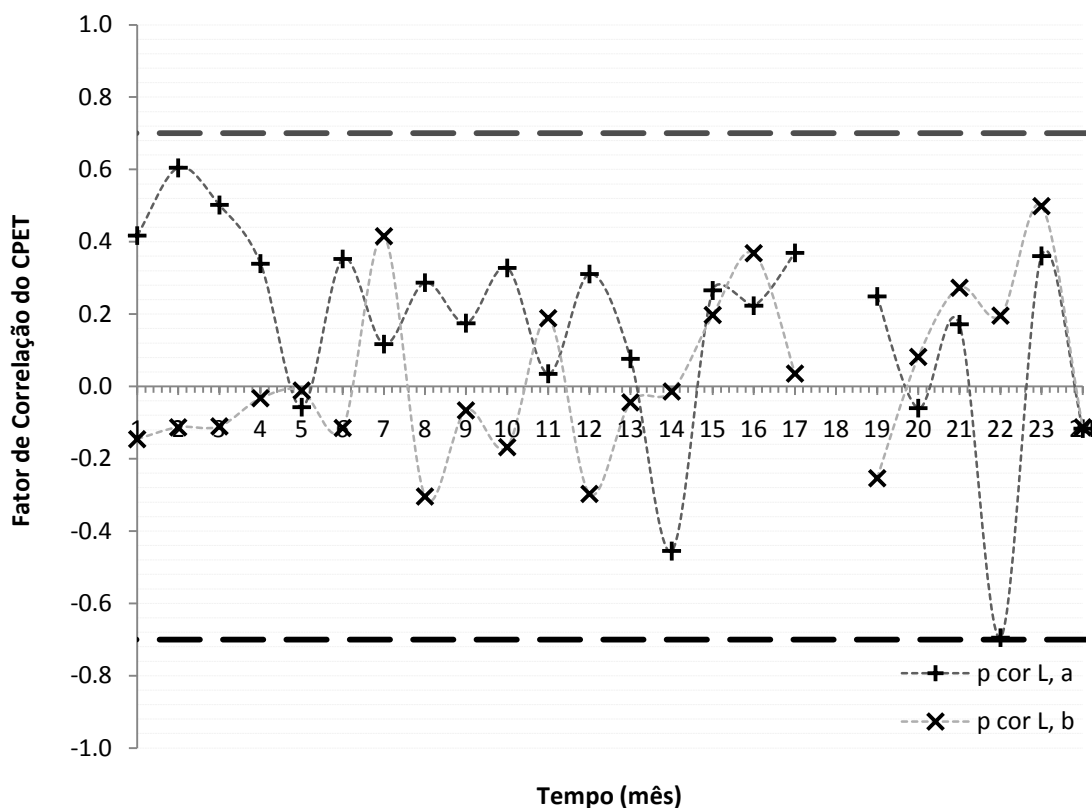


Figura 5.7 Correlação entre pares de cores no CPET entre 2002-2003

De fato, flutuações correlacionadas entre variáveis não significam necessariamente relações de causa-efeito. Entretanto, neste caso, independente das concentrações de corantes na SSP – oriundas da MSP e/ou geradas pela SSP – as cores do polímero podem ser mudadas pela variação de cristalinidade das amostras. Este fato é claramente mostrado na Figura 5.8, onde a cor L tende progressivamente para o valor 100. O valor máximo da escala-L é 100, que representa um perfeito refletor branco e o valor mínimo é zero. Portanto, o eixo da cor L é uma escala de cinza variando de preto para branco. O aumento da cor L é consistente com a observação visual de que amostras de PET amorfo são transparentes e amostras de PET semi-cristalino se tornam brancas durante a SSP (Figura 2.1), independente da presença de corantes.

A percepção da cor depende basicamente de três fatores: a luz incidente, o olho humano e as propriedades de reflectância do objeto (HUNTER e HAROLD, 1987). Este último fator significa que a cor é o efeito macroscópico do fenômeno de reflexão da luz (HALLIDAY e RESNICK, 2008). Deste modo, o processo de cristalização mudaria as propriedades de reflectância das partículas de polímero.

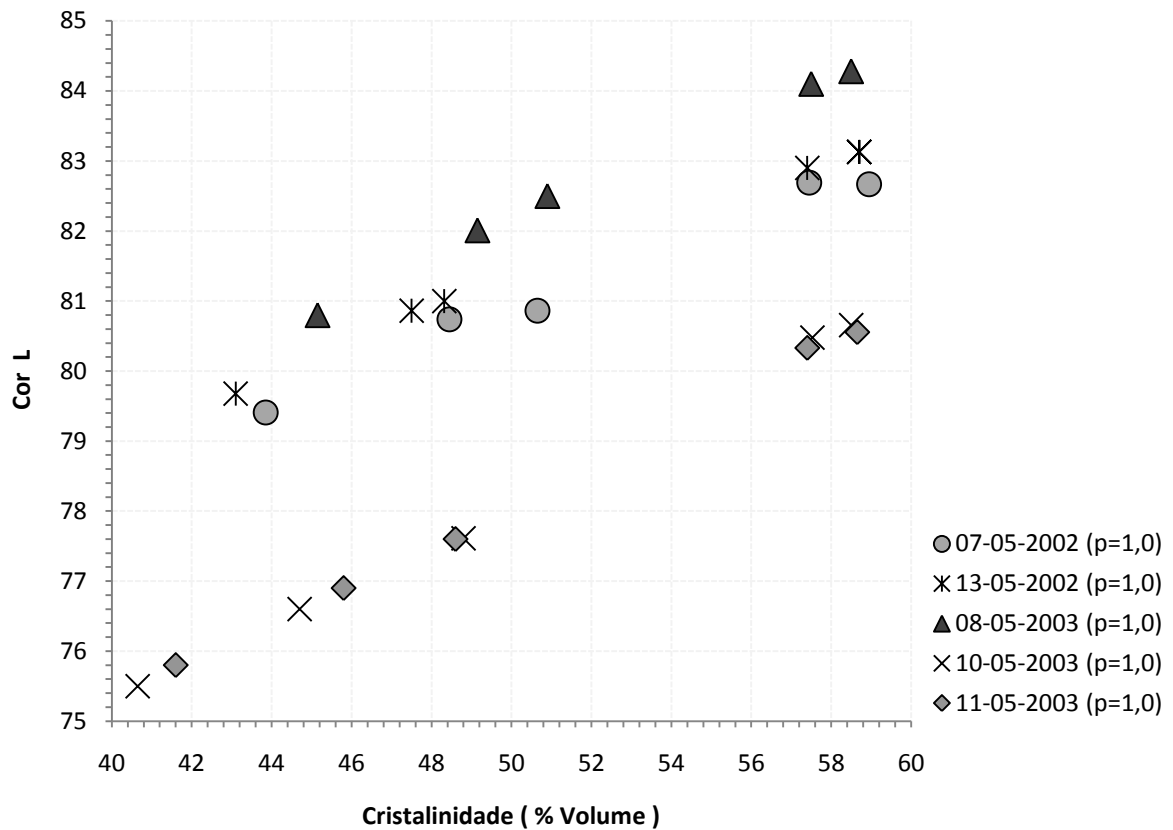


Figura 5.8 Correlação entre a cor L e a cristalinidade ao final do pré-cristalizador até o cooler

O processo de formação e crescimento de cristais envolve mudanças morfológicas de espessura, perfeição e reorganização de cristais (MANDELKERN, 2004), que simultaneamente aumentam a massa específica do material sólido. Estes fenômenos modificam aspectos de absorbância e transmitância do material e consequentemente a reflectância é também modificada.

Conforme é esperado, a cor b tende para valores positivos (Figura 5.9), enquanto a cor a tende para valores negativos ao longo do processo BRASKEM (Figura 5.10). No espaço de cores Hunter, as coordenadas b e a não têm limites numéricos específicos. Como mencionado anteriormente, valores positivos da cor b referem-se ao comprimento de onda de radiação amarela, enquanto que valores negativos da cor b referem-se à cor azul. Estes eixos correspondem ao comprimento de onda da radiação absorvida. Deste modo, o comportamento da cor b ao longo da SSP (Figura 5.9) sugere que se torna menos provável ocorrer amarelamento do PET com o progresso da polimerização uma vez que o amarelamento é a impressão visual devido ao polímero absorver mais luz no comprimento de onda da radiação azul do que no resto do espectro visível. O amarelamento está relacionado à quantidade de compostos conjugados presentes na partícula, cuja formação é uma indicação de ocorrência de reações de degradação (Figura 5.3).

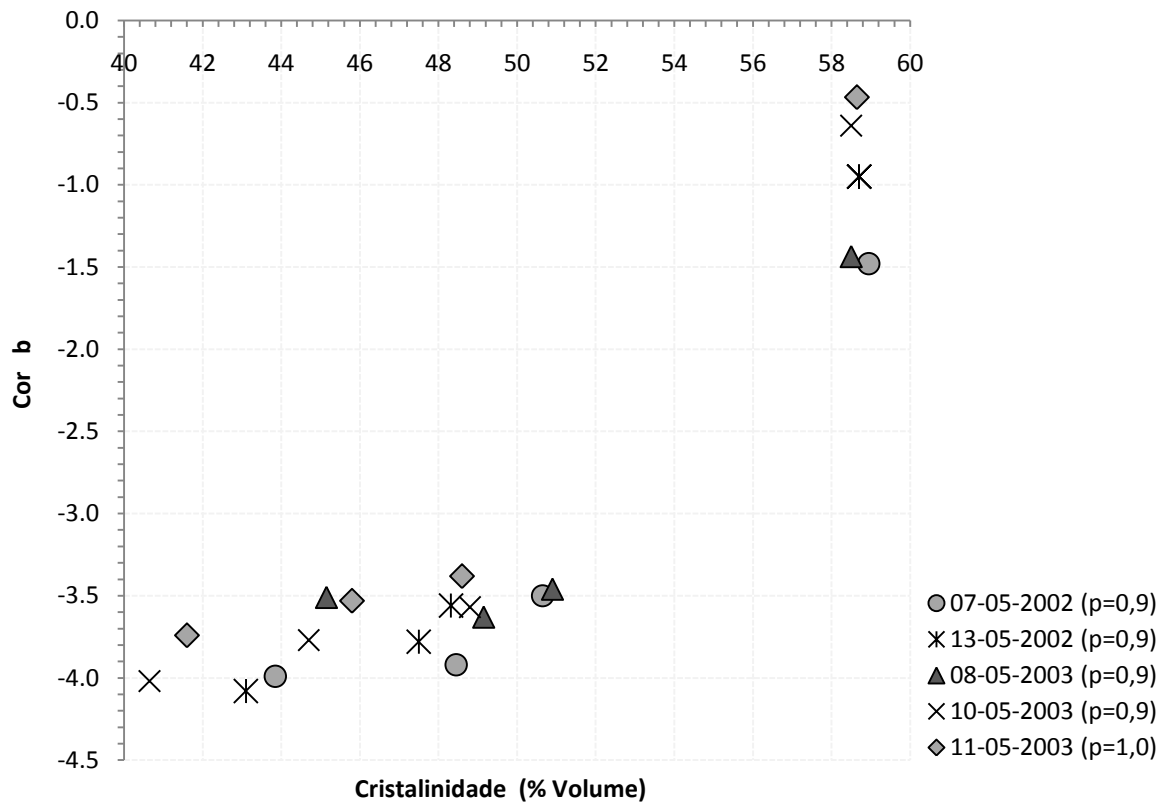


Figura 5.9 Correlação entre a cor b e a cristalinidade ao final do pré-cristalizador até o reator

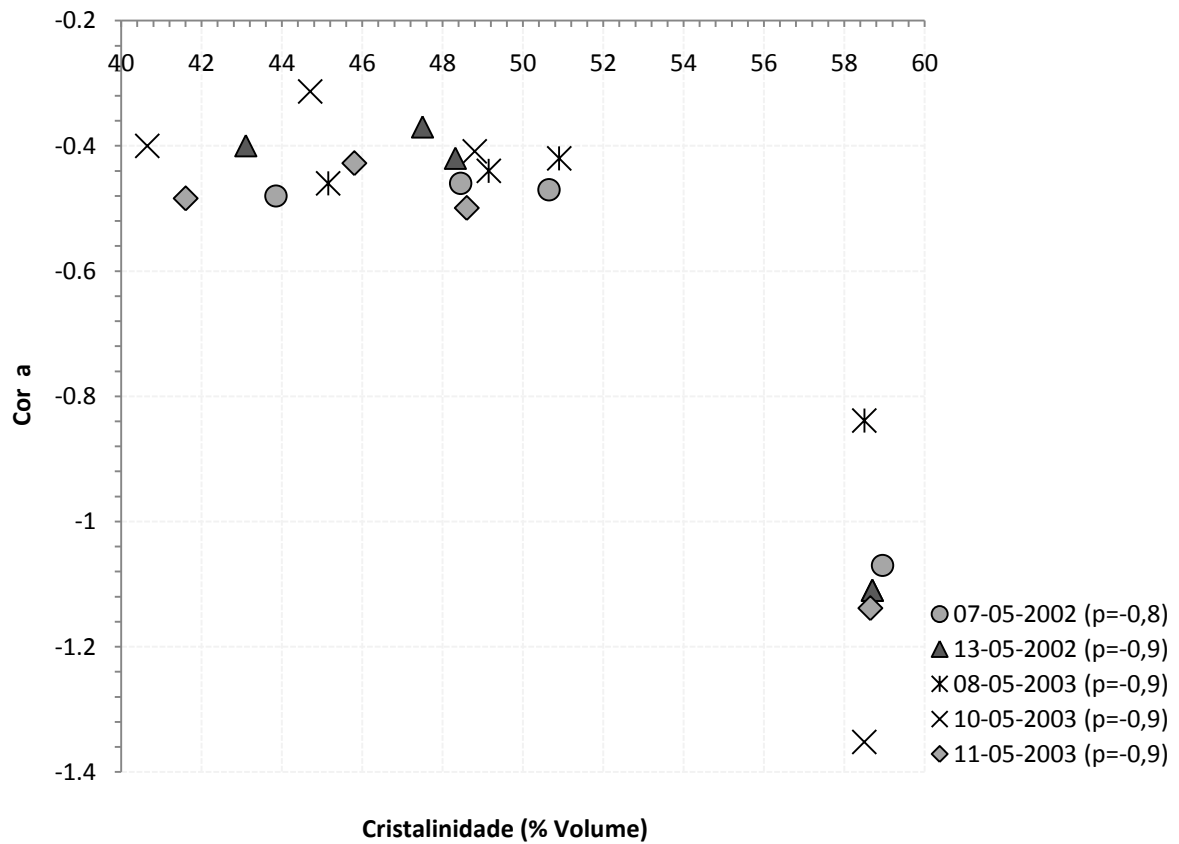
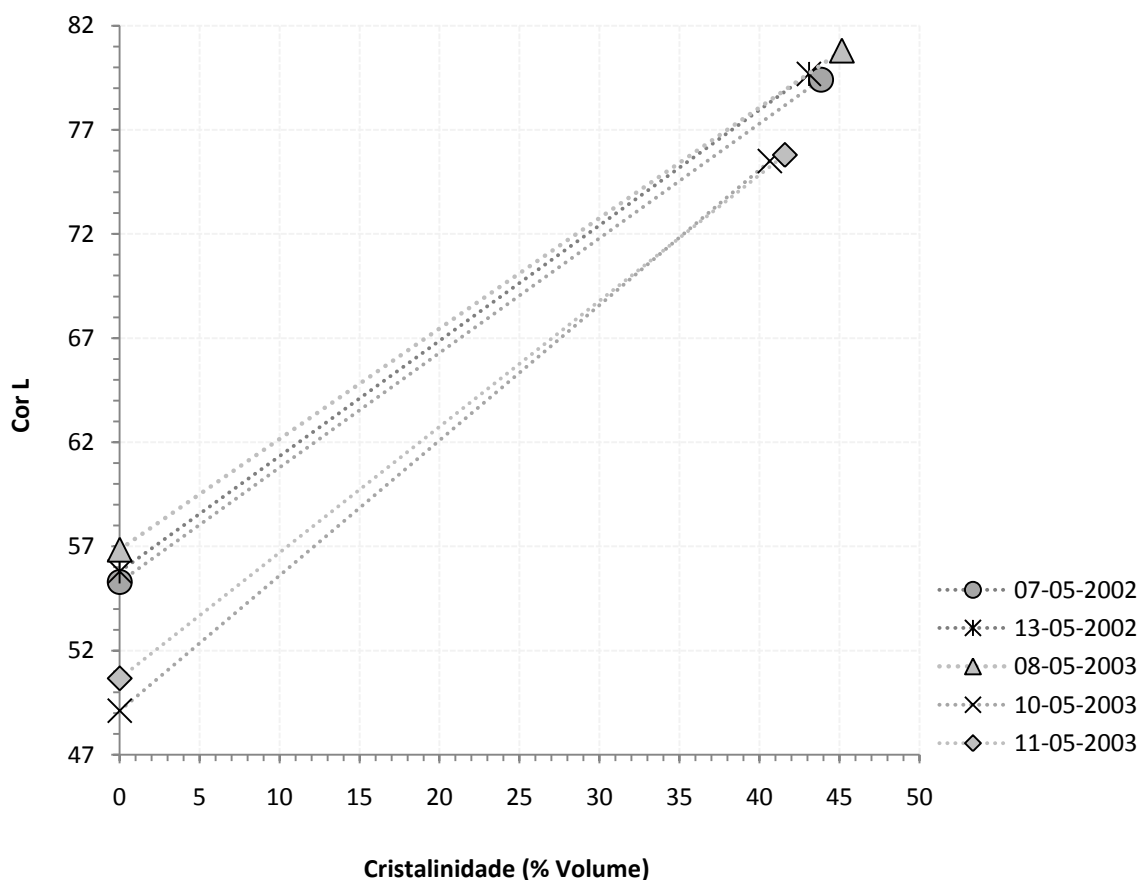


Figura 5.10 Correlação entre a cor a e a cristalinidade ao final do pré-cristalizador até o reator

Em relação ao efeito de corantes oriundos da MSP, a variação das cores na SSP é diretamente proporcional às cores do APET, conforme é demonstrado pelas Figuras 5.11 e 5.12. O intervalo de concentrações do grupo de aditivos Mn-P-Co-Sb praticado nesta planta durante a polimerização em estado fundido é apresentado na Tabela 5.3.

**Tabela 5.3.** Aditivos Químicos para o Processo BRASKEM na MSP

ADITIVO DA MSP	ESPÉCIE MEDIDA	CONCENTRAÇÃO DO APET
Ácido isoftálico	IPA	1 - 3%
Dietileno glicol	DEG	1 - 2%
Acetato de manganês	Mn	110 - 140ppm
Ácido fosfórico	P	80 - 100ppm
Acetato de cobalto	Co	50 - 70ppm
Trióxido de antimônio	Sb	180 - 230ppm



**Figure 5.11** Correlação entre a cor L e a cristalinidade do APET até o pré-cristalizador



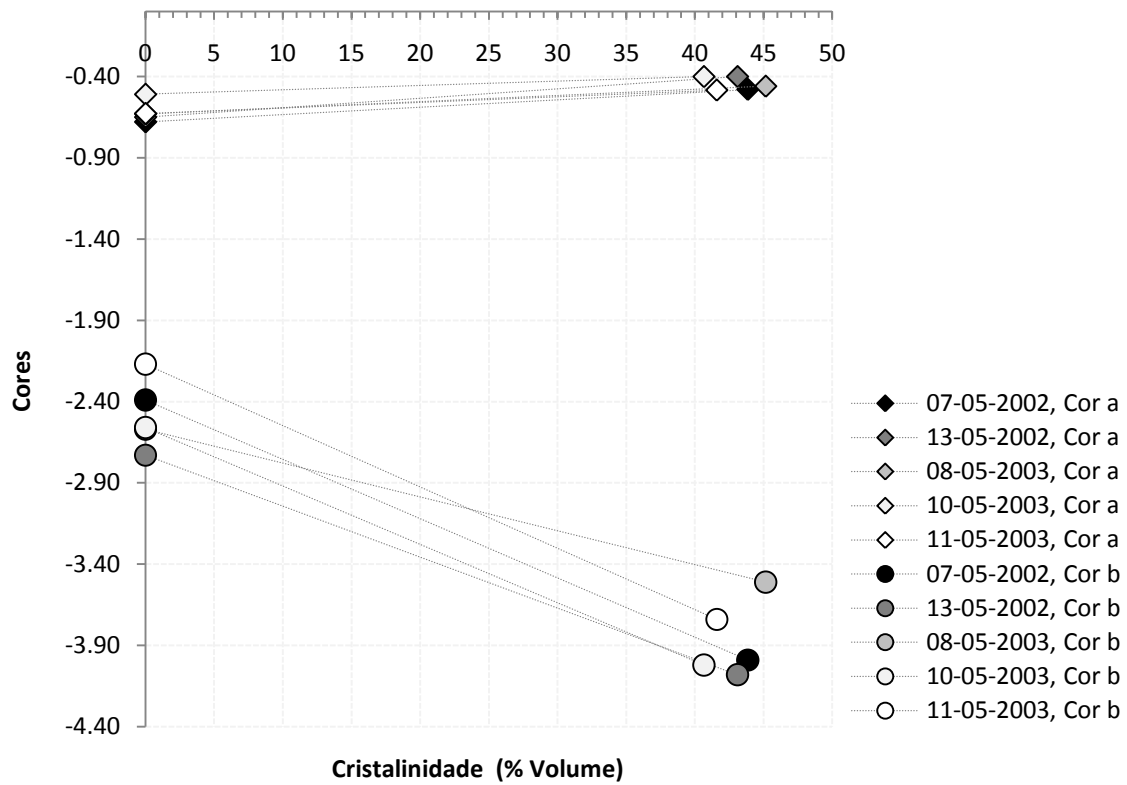


Figure 5.12 Correlação entre as cores b e a e a cristalinidade do APET até o pré-cristalizador

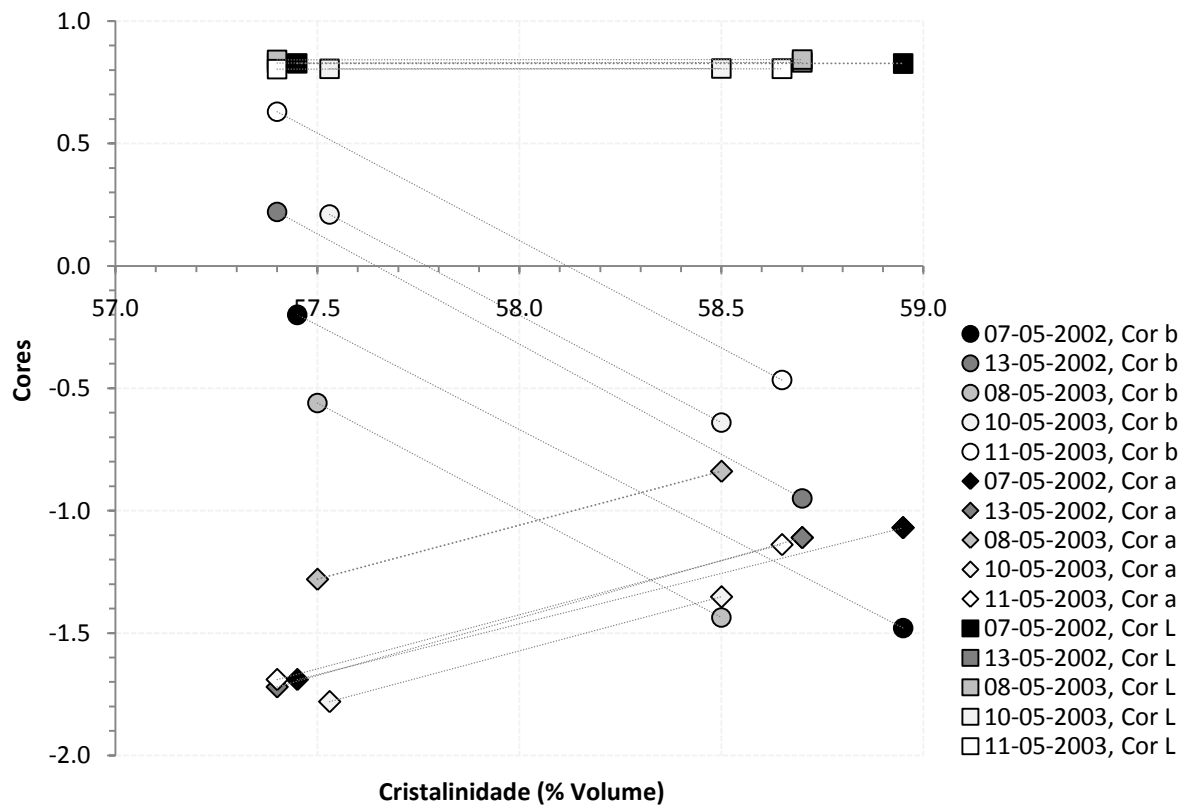


Figure 5.13 Correlação entre as cores e a cristalinidade do reator até o cooler <sup>5.2</sup>

A Figura 5.13 é uma demonstração adicional da dependência direta entre a cor e a cristalinidade do polímero. A redução de cristalinidade nesse estágio de resfriamento após o reator (i.e. cooler) levou à uma variação proporcional das cores do polímero, enquanto a temperatura das partículas nessa operação foi reduzida para valores em torno de 45°C, tal é apresentado na Figura 5.18.

## 5.4 Modelagem das Cores

Tradicionalmente, as cores têm sido modeladas em termos da concentração, temperatura e tempo (MARTINS e SILVA, 2002; TAVANAI *et al.*, 2005; GANJLOO *et al.*, 2009). Entretanto, para a polimerização em estado sólido, foram propostos modelos para as cores do PET em função da cristalinidade, conforme é apresentado na Tabela 5.4 abaixo. Um termo auto-regressivo foi incluído para representar o efeito do grupo de aditivos Mn-P-Co-Sb remanescentes da MSP e responsáveis pela coloração do APET. Quando as condições de operação da MSP mudam, as cores do APET também são modificadas e, conseqüentemente, o eixo de variabilidade das cores durante a SSP, conforme é claramente identificável na Figura 5.8.

TABELA 5.4 Modelos para as Cores L, a e b	EQUAÇÃO
$cor \cdot a = \sum_{\delta=1}^2 \alpha_j (\chi_c^{3-j}) + \alpha_3 [cor \cdot a (\tau - 1)]$	5.1
$cor \cdot b = \sum_{\delta=1}^2 \beta_j (\chi_c^{3-j}) + \beta_3 [cor \cdot b (\tau - 1)]$	5.2
$cor \cdot b = \varphi_1 (cor \cdot a) + \varphi_2$	5.3
$\frac{dcor \cdot L}{d\chi_c} = \ell (100 - cor \cdot L)$	5.4

## 5.5 Estimação de Parâmetros

### 5.5.1 Estratégia Global de Estimação de Parâmetros

Os parâmetros do modelo linear da cor b foram estimados usando dados de CPET de julho de 2002, quando um dos mais fortes fatores de correlação foram encontrados ( $r = -0,98$ ), enquanto para os demais modelos foram usados os dados obtidos dos pontos de amostragem não usuais citados acima. Este procedimento foi realizado usando o estimador de máxima verossimilhança, que leva em conta as variâncias experimentais ( $\sigma_y^2$ , reprodutibilidade) das medidas (Tabela 5.7).

### 5.5.2 Análise Estatística de Modelos

A Figura 5.14 mostra a qualidade dos modelos regredidos. De acordo com a Tabela 5.5, todos os parâmetros estimados jazem em seus respectivos intervalos de confiança, de modo que podem ser considerados estatisticamente significantes ao nível de confiança de 95%. Este resultado indica que não existem argumentos estatísticos para exclusão de qualquer uma das variáveis independentes consideradas nestes modelos. Alguns dos parâmetros obtidos foram correlacionados entre si (Tabela 5.6), fato particularmente difícil de evitar, sobretudo para modelos contendo apenas dois parâmetros, como é o caso do modelo linear da cor b.

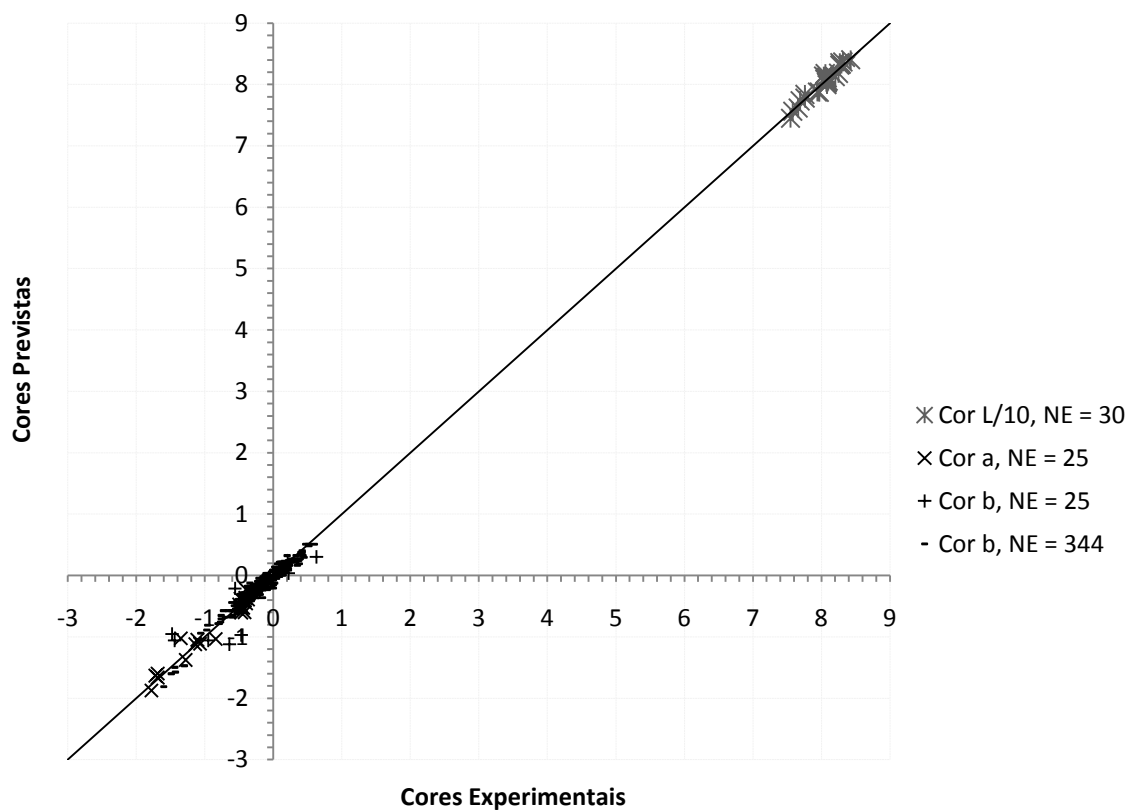


Figura 5.14 Cristalinidade prevista e experimental para as cores L, a, b

**TABELA 5.5 Parâmetros Estimados para as Cores L, a, b**

	PARÂMETRO	LIMITE INFERIOR	LIMIT SUPERIOR	DESVIO PADRÃO
$\alpha_1$	-0,000967	-0,001090	-0,000843	0,0000594
$\alpha_2$	0,045866	0,039294	0,052438	0,00316690
$\alpha_3$	0,973293	0,826104	1,120480	0,0709731
$\beta_1$	0,004802	0,004403	0,004677	0,0000660
$\beta_2$	-0,250791	-0,259211	-0,242370	0,0040602
$\beta_3$	0,556189	0,522166	0,590212	0,0164054
$\varphi_1$	-2,636320	-2,713330	-2,559320	0,0391490
$\varphi_2$	-4,474610	-4,600240	-4,348990	0,0638710
$\ell$	0,016973	0,016765	0,017181	0,0001081

**TABELA 5.6 Matriz de Correlação de Parâmetros para as Cores L, a, b**

	COR a			COR b			COR b			
	$\alpha_1$	$\alpha_2$	$\alpha_3$	$\beta_1$	$\beta_2$	$\beta_3$	$\varphi_1$	$\varphi_2$		
$\alpha_1$	<b>1,00</b>	-0,96	0,10	$\beta_1$	<b>1,00</b>	-0,98	-0,55	$\varphi_1$	<b>1,00</b>	1,00
$\alpha_2$		<b>1,00</b>	0,16	$\beta_2$		<b>1,00</b>	0,70	$\varphi_2$		<b>1,00</b>
$\alpha_3$			<b>1,00</b>	$\beta_3$			<b>1,00</b>			

**TABELA 5.7 Avaliação da Hipótese do Modelo Perfeito para as Cores L, a, b**

	NE	NY	NP	DF	$\chi^2_{\min}  _{95\%}$	$\chi^2_{\max}  _{95\%}$	$F_{ob}$	$\hat{\sigma}_y^2$	$\sigma_y^2$	$\rho_{pred-exp}$
<b>COR a</b>	25	1	3	22	10,982321	36,780712	35,9149	1,6325	0,0083	0,98
<b>COR b</b>	25	1	3	22	10,982321	36,780712	340,6680	15,4849	0,0072	0,98
<b>COR b</b>	34	1	2	342	292,66007	395,12695	294,7740	0,8619	0,0072	0,97
<b>COR L</b>	30	1	1	29	16,047072	45,722286	42,0089	1,4486	0,2500	0,97

Independente disso, fatores de correlação entre variáveis previstas e experimentais ( $\rho_{pred-exp}$ ) muito fortes foram alcançados com o procedimento de estimação, conforme é mostrado na Tabela 5.7. Considerando a hipótese de modelo perfeito adotada durante o procedimento de estimação, a mesma foi satisfeita para todos os modelos para o nível de confiança de 95%, exceto para o modelo não-linear da

cor b. No caso particular do modelo não-linear da cor b, verifica-se que a  $F_{ob}$  é maior do que o limite superior da função  $Chi^2$ . Este resultado indica que, a estrutura pode ser melhorada ou os erros experimentais ( $\sigma_y^2$ ) foram subestimados durante a estimação de parâmetros. A observação das Figuras 5.9 e 5.10 evidencia que o comportamento das cores b e a pode ser aproximado por uma parábola. Deste modo, a hipótese de magnitude de erros aumentando com o aumento da intensidade da cor não deve ser desconsiderada. Neste caso, esse efeito afetaria mais o modelo da cor b do que o modelo da cor a, desde que o intervalo de variação da cor b é cerca de 3 vezes mais largo do que o intervalo da cor a com o progresso da SSP. Porém, foi assumido erro constante ao longo da região de experimentação (i.e., distribuição homocedástica de erros) para todas as medidas da cor b (Tabela 5.7).

## 5.6 Validação do Modelo da Cor b

Considerando a disponibilidade dos dados industriais, o modelo linear da cor b pode ser validado para diferentes meses ao longo de 2002, que representam distintas condições operacionais, exibindo excelente capacidade de predição (Figuras 5.15 e 5.16), também observada durante a etapa de estimação de parâmetros (Figura 5.14). Esses resultados demonstram que a natureza e a magnitude da correlação entre esse par de cores é preservada ao longo da planta estudada.

Os outliers em destaque mostrados nas Figuras 5.15 e 5.16 não podem ser classificados como outliers de predição comuns, mas são antes outliers de processo<sup>5.3</sup>. Esse fato é demonstrado pela Figura 5.17, onde os mesmos pontos estão presentes e onde são claramente identificáveis como outliers de processo em relação ao conjunto de dados monitorados durante 2002. A posição relativa destes outliers não é distribuída aleatoriamente (5.17) e esta regularidade foi satisfatoriamente capturada pelo modelo durante a etapa de validação (Figuras 5.15 e 5.16).

Dentro do conceito de controle estatístico de processo (MONTGOMERY, 1991), uma ou mais causas especiais claramente deslocaram o eixo de variabilidade do par de cores b e a nos meses de janeiro, abril, maio e junho de 2002 (Figura 5.17). A identificação da natureza destas causas especiais não é uma tarefa trivial, desde que eventos como condições climáticas, reparos em equipamentos etc não são frequentemente registrados nessa planta como uma operação de rotina. É interessante notar que, em todos esses casos citados, tais outliers foram sempre detectados entre os dias 22 e 26, com exceção do mês de junho.

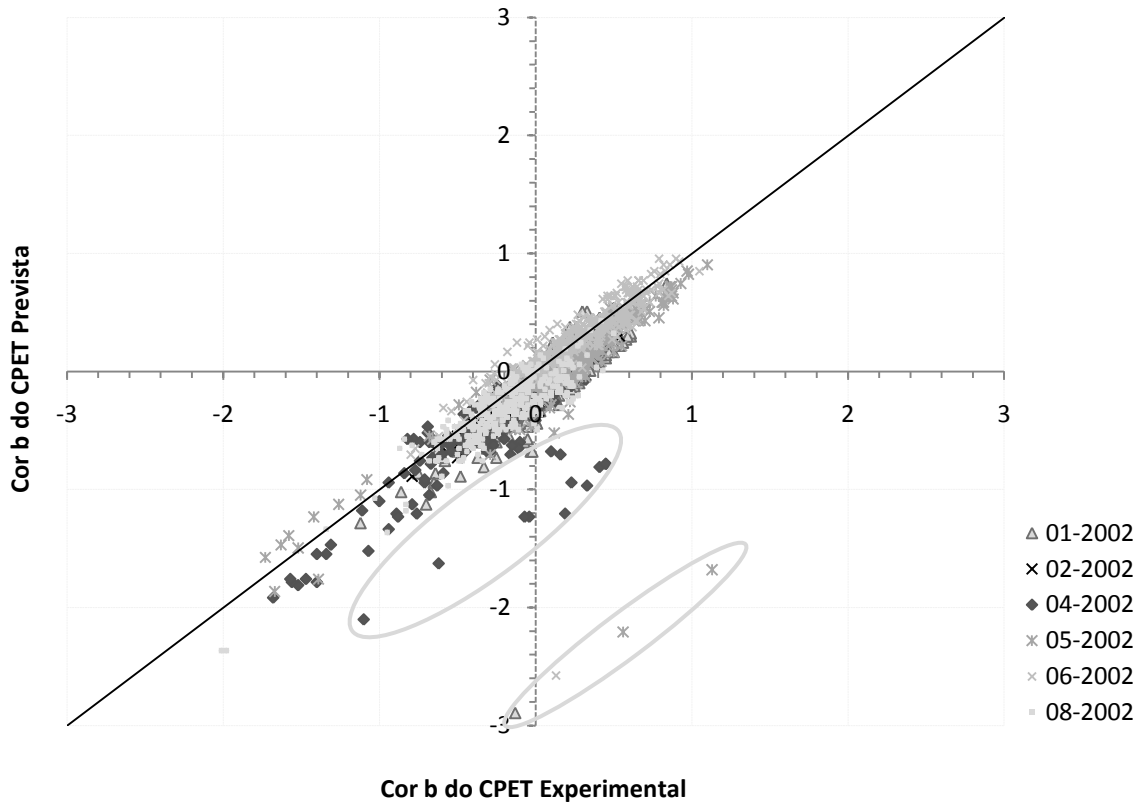


Figura 5.15 Validação do modelo linear da cor b usando dados de CPET de 2002

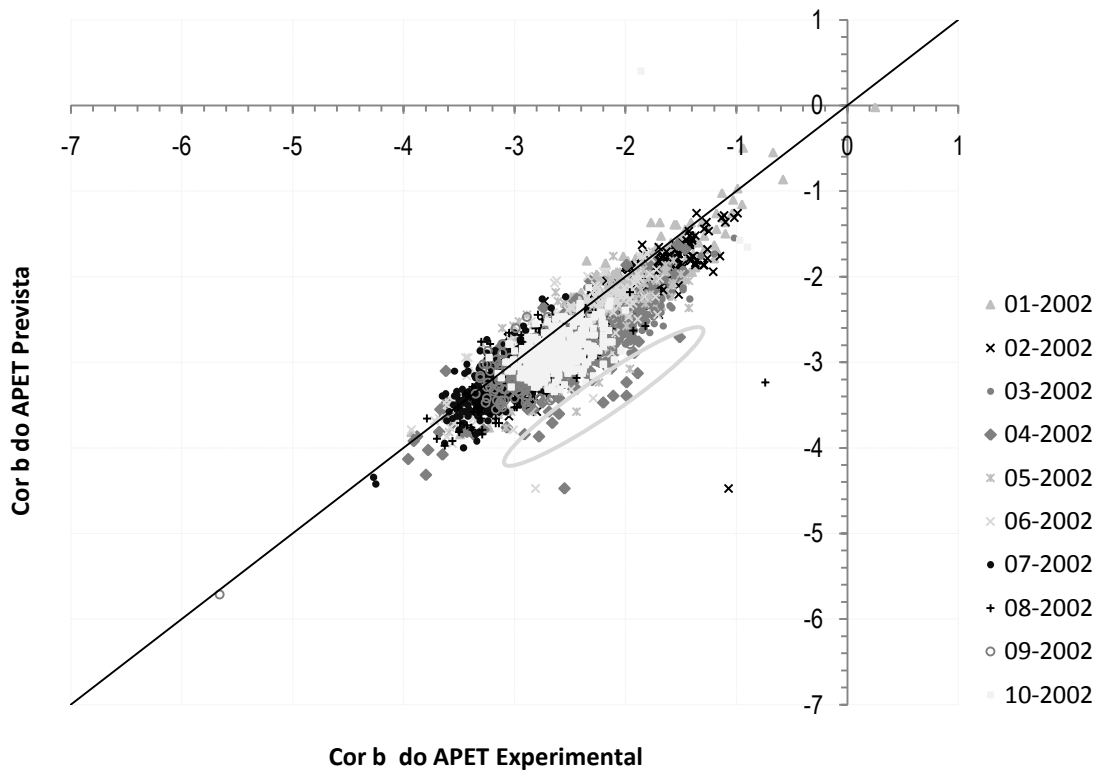


Figura 5.16 Validação do modelo linear da cor b usando dados de APET de 2002

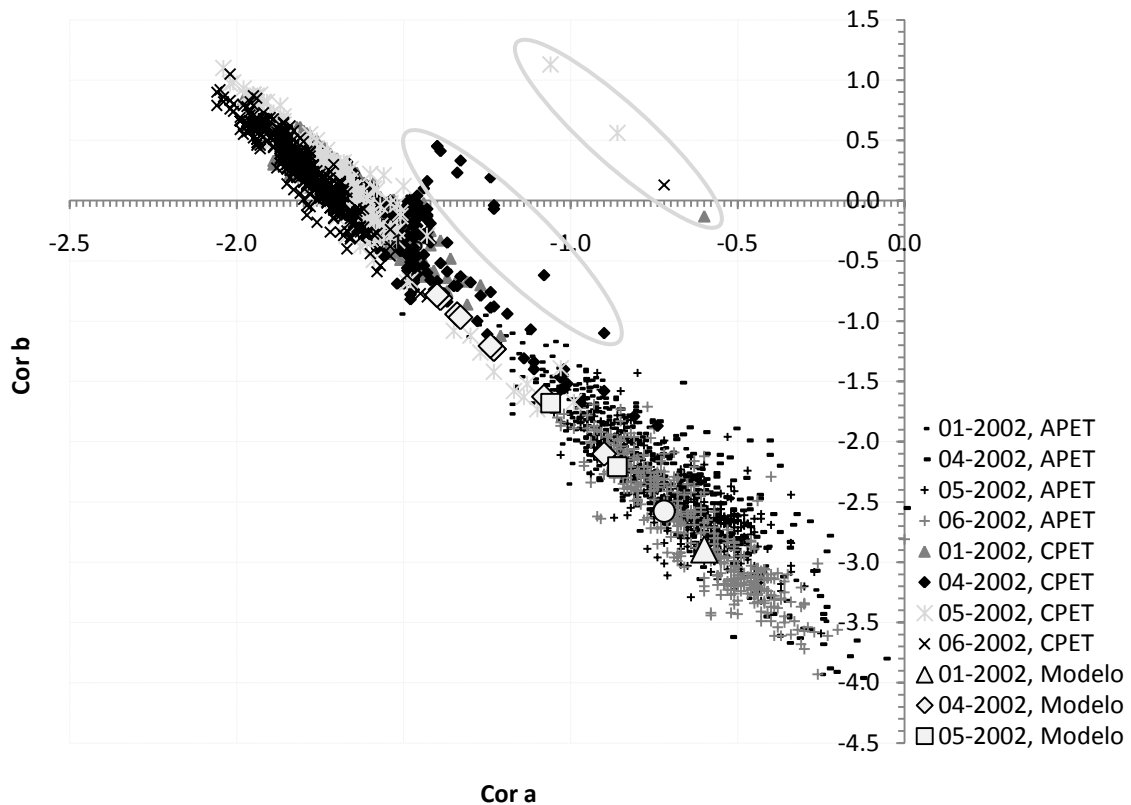


Figura 5.17 Identificação de outliers de processo durante 2002

Todavia, independente da similaridade entre os dias de diferentes meses em que os outliers mencionados acima foram detectados, exclusivamente para o mês de abril de 2002 foi possível identificar mudanças relevantes de temperaturas em diferentes vasos de processo para esse período de tempo, conforme pode ser verificado na Figura 5.18.

A redução de temperatura leva invariavelmente à diminuição da cristalinidade e, conseqüentemente, induz à variação das cores. Deste modo, os efeitos da regulação do processo para reiniciar condições normais de operação ao longo daqueles dias associados ao efeito previamente detectado de amostras anômalas para o pré-polímero APET (Figure 5.16) produziram esses outliers “especiais” do CPET (Figura 5.15). Por outro lado, esse exemplo mostra a habilidade do modelo em identificar outliers de processo, cuja presença indica desvios das condições normais de operação.

<sup>5.2</sup> Cooler é um equipamento que permite realizar a operação unitária de resfriamento

<sup>5.3</sup> Outliers de processo correspondem a pontos que apresentam desvios significativos da média histórica do processo

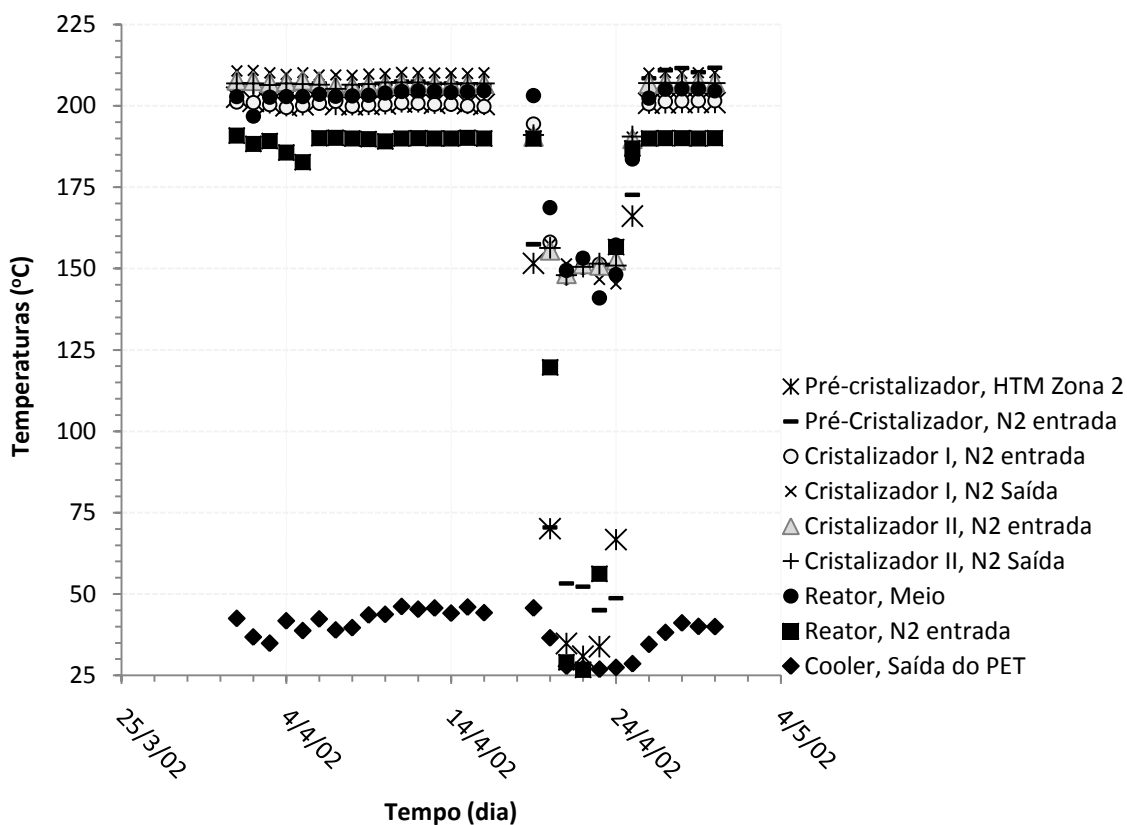


Figure 5.18 Redução de temperaturas em diferentes estágios da planta industrial em abril de 2002

## 5.7 Considerações Gerais

Este capítulo apresentou modelos para prever as cores do PET e um estudo detalhado sobre o comportamento dinâmico dessas propriedades durante a polimerização em estado sólido do processo BRASKEM. Foi principalmente mostrado que as cores do polímero variam significativamente mesmo quando corantes não estão presentes em quantidades relevantes durante a SSP e que a principal fonte dessa variação é a cristalinidade. Obviamente, as variações de cristalinidade nessa planta foram ocasionadas principalmente pelo aumento da temperatura do processo ao longo da SSP (Capítulo 4), de modo que as cores são indiretamente correlacionadas com a variação de temperatura. As cores b e a variam de forma não-linear com o aumento da cristalinidade do polímero, em contraste com a cor L. Considerando que, as concentrações de corantes são constantes dentro das condições experimentais usadas acima para a regressão dos modelos, isso permite concluir que a ocorrência de reações de degradação durante a SSP poderia ser precisamente alarmada quando os pontos de operação não pudessem ser explicados por estes modelos.



## 5.8 Notação Matemática

	SÍMBOLOS LATINOS		SÍMBOLOS GREGOS
<i>NE</i>	Número de experimentos	$\alpha_j$	Parâmetros da Cor a
<i>NY</i>	Número de variáveis medidas	$\beta_j$	Parâmetros da Cor b
<i>NP</i>	Número de parâmetros estimados	$\ell_j$	Parâmetros da Cor L
<i>DF</i>	Graus de liberdade	$\varphi_j$	Parâmetros da Cor b
		$\chi_c$	Cristalinidade
		$\chi^2$	Função <i>Chi</i> -Quadrado
		$\hat{\sigma}_y^2$	Covariância de predição do modelo
		$\sigma_y^2$	Covariância experimental
	<b>SUBSCRITOS</b>	$\rho, \rho'$	Fator de Correlação de Pearson
<i>j</i>	Índice de parâmetros	$\tau$	Tempo defasado

## 5.9 Referências Bibliográficas

- AALBERS, J. G. M., HOUWELINGENS, G., 1983, "Determination of Vinylester End Groups in Polyethylene Terephthalate by Coulometric Bromination", *J. Fresenius's J. Anal. Chem.*, v. 314, pp. 472-475.
- AHARONI, M. S., 1998, "The Cause of the Grey Discoloration of PET Prepared by the Use of Antimony-Catalysts.(Polyethylene Terephthalate)", *Polymer Engineering Science*, v. 38, n. 7, pp. 1039.
- ALLEN, N. S., EDGE, M., DANIELS, J., ROYALL, D., 1998, "Spectroscopic Analysis of Organic Contaminants in Terephthalic Acid: Colour Implications in Poly(ethylene terephthalate) Manufacture", *Polymer Degradation and Stability*, v. 62, pp. 373-383.
- ARNHEIM, R., 1998, *Arte & Percepção Visual*. 7 ed., Editora Livraria Pioneira.
- BASHIR, Z., ALALOUSH, I., AL-RAQIBAH, I., IBRAHIM, M., 2000, "Evaluation of Three Methods for the Measurement of Crystallinity of PET Resins, Preforms, and Bottles", *Polymer Engineering Science*, v. 40, n. 11, pp. 2442-2455.
- BERNS, R. S., 2000, *Billmeyer and Saltzman's Principles of Color Technology*, 3ª ed. New York, John Wiley.
- BESNOIN, Z., AI-URAINI, A-A., JAMJOOM, M., AI-KHALID, A., AI-HAFEZ, M., ALI, SYED, 2002, "Acetaldehyde Generation in Polyethylene Terephthalate Resins for Water Bottles", *Journal of Macromolecular Science-Part A-Pure and Applied Chemistry*, v. A39, n. 12, pp. 1407-1433.

- BICCHIERINI, M., DAVALLI, A., SACCHETTI, R., PAGANELLI, S., 2005, "Colorimetric Analysis of Silicone Cosmetic Prostheses for Upper-Limb Amputees", *Journal of Rehabilitation Research & Development*, v. 42, n. 5, pp. 655-673.
- BOTELHO, G., QUEIRO, A., LIBERAL, S., GIJSMAN, P., 2001, *Polymer Degradation and Stability*, v. 74, pp. 39-48.
- BUXBAUM, L. H., 1968, "The Dedradation of Poly (ethylene Terephthalate)", *Angew. Chem. Internat. Edit.*, v. 7, n.3, pp. 182.
- CIOLACU, C. F. L., CHOUDHURY, N. R., DUTTA, N., VOELCKER, N. H., 2006, "MALDI-TOF MS AND DIOS-MS Investigation of the Degradation and Discoloration of Poly(ethylene terephthalate)" *Macromolecules*, v. 39, pp. 7872-7881.
- CIOLACU, C. F. L., CHOUDHURY, N. R., DUTTA, N. K., 2006, "Colour Formation in Poly(ethylene terephthalate) during Melt Processing", *Polymer Degradation and Stability*, v. 91, pp. 875-885.
- DA VINCI, L., 1786, *Trattato della Pittura*. 1 ed. Bologna, Nell' Instituto delle Scienze, pp.1-204.
- EDGE, M., ALLEN, N. S., WILES, R., McDONALD, W. A., MORTLOCK, S. V., 1995, "Identification of Luminescent Species Contributing to the Yellowing of Poly(ethylene terephthalate) on Degradation", *Polymer*, v. 36, n. 2, pp. 227-234.
- EDGE, M., WILES, R., ALLEN N. S., McDONALD, W. A., MORTLOCK, S. V., 1996, "Characterisation of the Species Responsible for Yellowing in Melt Degraded Aromatic Polyesters – I: Yellowing of Poly(ethylene terephthalate)", *Polymer Degradation and Stability*, v. 53, pp. 141-151.
- FAZENDA, J. M., 1993, *Tintas e Vernizes: Ciência e Tecnologia*. 1 ed. v. 1 São Paulo, ABRAFATI.
- FILGUEIRAS, V., LIMA, E. L., PINTO, J. C., 2006, "Diagnosis of a PET Polymerization Plant Using Data Mining Approaches". In: *Polymer Reaction Engineering VI, 2006, Halifax. Proceedings of the Polymer Reaction Engineering VI. Halifax*, v. 1, pp. 255-256, Canadá: Engineering Conferences.
- GANJLOO, A., RAHMAN, R. A., BAKAR, J., OSMAN, A., BIMAKR, M., 2009, "Modelling the Kinetics of Peroxidase Inactivation and Colour Changes of Seedless Guava (*Psidium guajava* L.) During Thermal Treatments", *World Applied Sciences Journal*, v. 7, n. 1, pp. 105-112.
- GOODINGS, E. P., 1961, "Thermal Degradation of Poly(ethylene terephthalate)", *Soc. Chem.-Ind. London, Chem. Eng. Group Proc.* v.13, pp. 211.
- HALLIDAY, D., RESNICK, R., WALKER, J., 2008, *Fundamentals of Physics*, 8 ed. New York, John Wiley & Sons Inc.
- HELANDER, M. G., LANDAUER, T. K., PRABHU, P. V., 1997, *Handbook of Human-Computer Interaction*. 2. Ed. The Netherlands, Elsevier Science.
- HUNTER, R. S., "Applications Notes – Insight on Color: Hunter L, a, b versus CIE 1976 L\*a\*b\*", v.13, n.2. Disponível em: <[www.hunterlab.com](http://www.hunterlab.com)>. Acesso em: 17 abr. 2009.

- HOLLAND, B. J., HAY, J. N., 2002, "The Thermal Degradation of PET and Analogous Polyesters Measured by Thermal Analysis-Fourier Transform Infrared Spectroscopy", *Polymer*, v. 43, pp. 1835-1847.
- HUNTER, R. S., HAROLD, R. W., 1987, *The Measurement of Appearance*. 2 ed. New York, John Wiley & Sons.
- JENEKHE, S. A., LIN, J. W., SUN, B., 1983, "Kinetics of the Thermal Degradation of Polyethylene Terephthalate", *Thermochimica Acta*, v. 61, pp. 287-299.
- KHEMANI, K. C., 2000, "A Novel Approach for Studying the Thermal Degradation, and for Estimating the rate of Acetaldehyde Generation by the Chain Scission Mechanism in Ethylene Glycol Based Polyesters and Copolyesters" *Polym, Degrad, Stab.*, v. 67, pp. 91-99.
- KIM, T. Y., JABARIN, S. A., 2003, "Solid-State Polymerization of Poly(ethylene terephthalate).III. Thermal Stabilities in Terms of the Vinyl Ester End Group and Acetaldehyde", *Journal of Applied Polymer Science*, v. 89, n. 1, pp. 228-237.
- MALLON, F. K., RAY, W. H., 1998, "Modeling of Solid-State Polycondensation.I. Particle Models", *Journal of Applied Polymer Science*, v. 69, n.6, pp. 1233-1250.
- MANDELKERN, L., 2004, *Crystallization of Polymers - Kinetics and Mechanisms*. 2 ed. v. 2 Cambridge, Cambridge University Press.
- MARTINS, R. C., SILVA, C. L. M., 2002, "Modelling Colour and Chlorophyll Losses of Frozen Green Beans (*Phaseolus vulgaris*, L.)", *International Journal of Refrigeration*, v. 25, n. 7, pp. 966-974.
- MCCLEMENTS, D. J., 2005, *Food Emulsions: Principles, Practices, and Techniques*. 2 ed. U.S.A., CRC Press.
- MONTGOMERY, D. C. M., 1991, *Introduction to Statistical Quality Control*. 2 ed., New York, John Wiley, 1991.
- NEWTON, I., 1704, *Opticks: Or a Treatise of the Reflexions, Refractions, Inflexions and Colours of Light. also Two treatises of the Species Magnitude of Curvilinear Figures*. London, S. Smith and Benj. Walford.
- OLIVEIRA, J. A., 2006, *Oligomerização e Policondensação em Estado Fundido do Poli(tereftalato de etileno) – Estudo Experimental e de Modelagem da Curva de Distribuição de Pesos Moleculares*, Tese de Doutorado, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- PETROV, V. P., LEVDANSKII, V. A., GENDEL'MAN, G. I., IRKHO, O. G., ROZENGAUZ, S. S., REPINA, L. P., BYKOVAAND, I. N., AIZENSHEIN, E. M., 1977, "Influence of the Additives in Polyethylene Terephthalate Production on the Color of the Polymer", *Fibre Chemistry*, v. 8, n. 5, pp. 484.
- RAVINDRANATH, K., MASHELKAR, R. A., 1986, "Polyethylene Terephthalate-I. Chemistry, Thermodynamics and Transport Properties", *Chemical Engineering Science*, v. 41, n. 9, pp. 2197-2214.

- ROMÃO, W., SPINACÉ, M. A. S., DE PAOLI, M. A., 2009, "Poli(tereftalato de etileno), PET: Uma Revisão Sobre os Processos de Síntese, Mecanismos de Degradação e sua Reciclagem", *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v. 19, n. 2, pp. 121-132.
- SAHATJIAN, R. A., *Stable High Molecular Weight PETs*. Disponível: <<http://www.tfmconsultants.com/>>. Acesso em: 3 fev. 2009.
- SAMPERI, F., PUGLISIA, C., ALICATAB, R., MONTAUDO, G., 2004, "Thermal Degradation of Poly(ethylene terephthalate) at the Processing Temperature", *Polymer Degradation and Stability*, v. 83, pp. 3-10.
- SCHAAF, E., ZIMMERMANN, H., DIETZEL, W., LOHMANN, P., 1981, "Nachpolykondensation von Polyethyleneterephthalat in Fester Phase", *Acta Polymerica*, v. 32, pp. 250-256.
- SCHEIRS, J., LONG, T. E., 2003, *Modern Polyesters: Chemistry and Technology of Polyesters and Copolyesters*. 3 ed. New York, John Wiley & Sons.
- SHEVELL, S. K., 2003, *The Science of Color*. 2 ed. United Kingdom, Optical Society of America, Elsevier.
- SMITH, A. R., 2001, "Digital Paint Systems: An Anecdotal and Historical Overview", *IEEE Annals of the History of Computing*, v. 23, n. 2, pp. 4-30.
- TAVANAI, H., TAHERI, S., M., NASIRI, M., 2005, "Modelling of Colour Yield in Polyethylene Terephthalate Dyeing with Statistical and Fuzzy Regression", *Iranian Polymer Journal*, v. 14, n. 11, pp. 954-967.
- WEINGART, F., HIRT, P., HERLINGER, H., 1996, "Titanium Catalysts in the Manufacture of Polyethylene Terephthalate", *Chemical Fibers International*, v. 46, pp. 96-97.
- YANG, J., XIA, Z., KONG, F., MA, X., 2010, "The Effect of Metal Catalyst on the Discoloration of Poly(ethylene terephthalate) in Thermo-Oxidative Degradation", *Polymer Degradation and Stability*, v. 95, pp. 53-58.
- YODA, K., TSUBOI, A., WADA, M., 1970, "Network formation in Poly(ethylene terephthalate) by Thermooxidative Degradation", *Journal of Applied Polymer Science*, v. 14, n. 9, pp. 2357-2376.
- ZIMMERMANN, H., CHU, D. D., 1973, "Untersuchungen zur Kinetik des metallionenkataysiertenthermischen Abbaus von Polyathyleterephthalat", *Faserforsch, Textiltech*, v. 24, pp. 445-452.
- ZIMMERMANN, H., LEIBNITZ, E., 1965, "Chemical Studies on Fiber Forming Polymers-II. Model Experiments on the Thermal Decomposition of Polyethylene Terephthalate", *Faserforsch. Textiltech*, v. 16, pp. 282-290.

# 6

## PARTE III – A FASE SÓLIDA DE PA 66

### Polimerização em Estado Sólido do Nylon 66

---

---

Este capítulo apresenta uma revisão bibliográfica sobre a modelagem da cinética e os fenômenos de transferência de massa na partícula PA 66 durante a SSP. Apresenta-se a modelagem da partícula, o plano experimental executado em escala de laboratório, a estimação de parâmetros cinéticos, de equilíbrio e de transporte bem como a etapa de validação.

---

## 6.1 Revisão Bibliográfica

A PA 66 oriunda da MSP ou da SSP é usada na manufatura de fibras de diferentes aplicações. Acaso a massa molar do polímero seja muito baixa as fibras não se formam, mas sendo muito alta requerirá maior temperatura e pressão, o que eleva o custo de produção. Por essa razão, propriedades como a viscosidade intrínseca também são de interesse para a PA 66 e o arcabouço teórico para a predição desta é construído neste capítulo, partindo da análise do conjunto de equações químicas envolvidas durante a polimerização. A Tabela 6.2 resume subprodutos detectados para a PA 66, entre os quais a hexametilenodiamina (HMD), cuja presença como reminiscência da MSP seria negligenciável, pois monômeros são rapidamente convertidos em oligômeros já nos primeiros estágios em policondensações (FAZENDA, 1993) e devido ao efeito de volatilização (FRADET e MARECHAL, 1982; PILATI, 1988) que consiste num problema real da MSP. Autores inclusive sugerem o uso de gás inerte enriquecido em HMD (ebulição em 205°C a 1 atm) na MSP. Além disso, mesmo para a SSP de sais de PA 66 entre 160-190°C (i.e. ~100°C inferior à MSP), não apenas água é vaporizada (principal subproduto), mas também altos teores de HMD (PAPASPYRIDES *et al.*, 2006), sugerindo a formação dessa espécie na SSP (Figura 6.1).

Do ponto de vista da modelagem, há um número comparativamente reduzido de trabalhos para a SSP do nylon 66 em relação ao PET. Conforme é mostrado na Tabela 6.1, há uma predominância de modelos puramente cinéticos de 76,9%. Percentual calculado considerando que o modelo proposto por YAO *et al.* (2003) é equivalente aos de YAO *et al.* (2001) e YAO e McAULEY (2001), pois embora a coordenada radial tenha sido suprimida, os parâmetros são os mesmos. É interessante notar que 50% desse percentual representaram o modelo cinético como uma lei de potência no tempo (GRISKEY e LEE, 1966; FUJIMOTO *et al.*, 1988; DONGWOOK, 2004; VOUIYOUKA *et al.*, 2005; VOUIYOUKA *et al.*, 2006; PAPASPYRIDES *et al.*, 2006). De acordo com VOUIYOUKA *et al.* (2005), a cinética de terceira ordem foi levemente melhor do que a de segunda ordem para descrever seus dados de SSP do nylon 66, apresentando grau de ajuste comparável ao modelo que assume variação linear da viscosidade relativa com o tempo. PAPASPYRIDES *et al.* (2006) por sua vez, relataram que para seus dados, oriundos da SSP diretamente a partir do sal, os modelos de segunda e terceira ordem que, de acordo com a Teoria de FLORY (1975) seriam capazes de descrever a reação de policondensação, não foram adequados. Foram encontrados ainda os modelos de partícula de LI (2000), cujos parâmetros cinéticos usados são para o nylon 6 e de MALLON e RAY (1998a), que adotaram para a SSP os parâmetros de MALLON e RAY (1998b). MALLON e RAY (1998b) desenvolveram um modelo para a MSP, no qual usaram os mesmos parâmetros cinéticos para prever diferentes nylons: 66, 6 e 7. Além disso, durante o procedimento de estimação de parâmetros, usaram diferentes fontes de dados para diferentes tipos de poliamidas contendo diferentes teores de água, tais como os dados de OGATA (1961), onde o sal da PA 66, contendo 3,5 – 40,7 % em massa de água, é polimerizado em fase fundida (200-230°C).

TABELA 6.1 Modelos para o Nylon 6,6 durante a Polimerização em Estado Sólido

REAÇÕES	TIPO DE MODELO	CINÉTICA	HIPÓTESES	PARÂM. ESTIMADOS	REFERÊNCIA
Implícitas	$\frac{d\overline{Mn}}{dt} = kt^n$	Lei de Arrhenius	---	$k(T), n = -0,49$ 90-135°C, 10h	GRISKEY e LEE (1966)
Implícitas	$\frac{d\eta}{dt} = kt^n$	Lei de Arrhenius	---	$k(T), n = -0,51$ 120-180°C, 20h	CHEN <i>et al.</i> (1969)
Implícitas	$\frac{d\eta_r}{dt} = kt^n$	Arrhenius Modificado	---	$k(T), n = -1$ 160-210°C, 80h	FUJIMOTO <i>et al.</i> (1988)
Implícitas	$\frac{d[C]}{dt} = kC^n \therefore Mn = C^{-1}$	2ª e 3ª ordem Lei de Arrhenius	Eq. 3.1 $\chi_{XRD} = 0,3$	$k(T)$ 220-250°C, 4h	SRINIVASAN <i>et al.</i> (1998)
1 e troca amina – amida	Modelo cinético que prevê CONH – em ponte, loop, anchor chains, livre	2ª ordem. Sem expressão analítica para $k_g(T)$	Eq. 3.1	$k_g(T), \delta$ a partir de $k$	
1 (rev.)	Modelo de partícula $\gamma = 2$	3ª ordem Parâm. de MALLON e RAY (1998b) da MSP	Eq. 3.1 $C_{sup} = 0$ $\chi = 0,84$	$k_m(T),$ $D_{w/PA66} _{202^\circ C}$ 200-220°C	MALLON e RAY (1998a)
1 (rev.)	Modelo de partícula $\gamma = 0$	2ª ordem. Parâm. de KAUSHIK e GUPTA (1992) para PA 6	Eq. 3.1 e 4.1	$D_{w/PA66} _{200^\circ C}$	LI <i>et al.</i> (2000)
1 (rev.)	Modelo do reator de leito deslizante, $\gamma = 2$	3ª ordem Parâm. de MALLON e RAY (1998a)	$\nabla C = h_m \Delta C$ $\chi = 0,67$	---	YAO <i>et al.</i> (2001) YAO e McAULEY (2001)
1 (rev.)	Modelo do reator de leito deslizante, sem a coordenada radial da partícula	3ª ordem, Parâm. de MALLON e RAY (1998b)	$\chi = 0,67$	---	YAO <i>et al.</i> (2003)
Implícitas	$\frac{d\eta}{dt} = kt^n$	Lei de Arrhenius	---	$k(T), n = -0,56$ 222-255°C, vácuo	DONGWOOK (2004)
1 (irrev)	Modelo cinético explicitando grupos amina e carboxílicos	2ª e 3ª ordem Arrhenius Modificado	$\chi_{DSC} = 0,26$	$k_m(T)$ 160-200°C, 4h	VOUYIOUKA <i>et al.</i> (2005)
Implícitas	$\frac{d\eta_r}{dt} = kt^n$	Sem expressão analítica para $k(T)$	---	$k(T), n = 0$ 160-200°C, 4h	
Implícitas	$\frac{d\eta_r}{dt} = kt^n$	Arrhenius Modificado	---	$k_{cat}(T)$ 160-200°C, 4h	VOUYIOUKA <i>et al.</i> (2006)
Implícitas	$\frac{dC}{dt} = kt^n$	*Sem expressão analítica para $k_1(T)$	---	$k_1(T), 160-190^\circ C$ $n = 0,0475T(K) - 20,2$	PAPASPYRIDES <i>et al.</i> (2006)

\* SSP feita a partir do sal de PA 66. Distância crítica de reação ( $\delta$ ).

Um único modelo capaz de descrever a operação transiente do reator da SSP foi encontrado (YAO *et al.*, 2001; YAO e McAULEY, 2001), que por sua vez foi rerepresentado posteriormente em sua forma simplificada (YAO *et al.*, 2003). Nesse caso, apesar de seguir uma descrição matematicamente rigorosa do reator de leito deslizante da SSP, apresenta uma descrição da cinética das reações envolvidas comparativamente pobre. De fato, embora os modelos mostrados na Tabela 6.1 possam ser

representações satisfatórias nas condições experimentais particulares avaliadas, notoriamente apresentam limitada capacidade de predição do ponto de vista global da SSP. Pois, em 50% dos casos (Tabela 6.1), uma única reação química é adotada, a reação principal de poliamidação, enquanto que os 50% restantes consideram de forma implícita todas as inúmeras reações possíveis, o que inviabiliza o monitoramento de grupos funcionais durante o avanço da polimerização. Além disso, nem sempre os aspectos difusivos inerentes à partícula foram adequadamente representados (desprezados em 69,2% dos modelos). Em relação aos modelos cinéticos que predizem estritamente a viscosidade relativa estes são menos adequados para monitorar a MSP do nylon 66, pois o aumento dessa propriedade pode ser efeito do aumento de ramificações e, portanto, não necessariamente devido ao crescimento de massa molar do polímero (ZIMMERMAN e KOHAN, 2001). Por outro lado, não é mandatório a representação de aspectos difusivos, porém somente seria rigoroso negligenciar esse efeito quando é explícita e experimentalmente demonstrado que a reação está ocorrendo em regime cinético. Do contrário, os parâmetros serão aparentes, ou seja, válidos estritamente para as condições experimentais utilizadas durante sua estimação (condições físicas da partícula etc). Naturalmente que a magnitude dos parâmetros depende da estrutura do modelo considerada, entretanto, a relativa ausência de caracterização do regime de operação e, portanto, obtenção de parâmetros efetivos, é, provavelmente, uma das principais razões pelas quais diferentes autores frequentemente encontram diferentes resultados para o mesmo tipo de experimento e modelagem.

Todos os modelos desenvolvidos em termos de concentrações para o nylon 66 (Tabela 6.1), exceto aparentemente YAO *et al.* (2001), YAO e McAULEY (2001), YAO *et al.* (2003) e VOUIYOUKA *et al.* (2005), adotaram a hipótese de que os grupos finais se encontram na fase amorfa, também conhecida como Modelo de Duas Fases. Nessa abordagem, o termo de concentração e/ou o termo de difusão de voláteis varia proporcionalmente com a fase não cristalina do polímero. Entretanto, em todos os trabalhos, exceto LI *et al.* (2000), foi assumido que a cristalinidade da PA 66 não muda significativamente durante a SSP, ao contrário do que tipicamente ocorre para a SSP de PET. Um modelo mais elaborado do ponto de vista cinético para a SSP foi proposto por SRINIVASAN *et al.* (1998), pois engloba não apenas a reação principal, mas também reações de troca do tipo amina-amida (Tabela 6.6). Porém, embora estas últimas tenham sido contabilizadas em suas diferentes formas de ocorrência (ponte, anchor chains, loop e livre), esse sistema assume que a poliamidação é irreversível, não distingue explicitamente a presença de voláteis, não inclui reações de degradação térmica, formação de aminas terciárias etc.

Particularmente, reações de degradação térmica do nylon 66 têm sido extensivamente estudadas na literatura (Tabela 6.2), predominantemente em intervalos de temperaturas da MSP ou em condições mais severas de degradação ( $T > 350^{\circ}C$ ). É de conhecimento geral que reações de degradação térmica



ocorrem principalmente em altas temperaturas e para longos tempos de residência (STEPPAN *et al.*, 1991). Entretanto, SOTO-VALDEZ e GRAMSHAW (2000) detectaram produtos de degradação em apenas 2h de SSP realizada a 200°C. Enquanto, LEVCHIK *et al.* (1999) observaram que a temperatura *onset* de decomposição do nylon 66 pode ser tão baixa quanto 90°C, devido à presença de aditivos químicos, tais como o polifosfato de amônio. Esses fatos demonstram que a determinação experimental do avanço de reações de decomposição e de outros tipos de reações laterais, sob condições de temperatura comparativamente mais baixas ( $160 < T_{SSP} > 200^\circ C$ ), é também relevante para o nylon 66.

Uma série de diferentes produtos de degradação e de reações laterais tem sido detectada experimentalmente (Tabela 6.2). Muitos autores (ACHHAMMER *et al.*, 1951; BALLISTRERI *et al.*, 1987; SCHULTEN e PLAGE, 1988; OHTANI *et al.*, 1982; LUDERWALD e MERZ, 1978) apontam a ciclopentanona como sendo o principal produto da pirólise do nylon 66 (LEVCHIK *et al.*, 1999). Inclusive, a presença de piridinas durante a hidrólise ácida de nylon 66 tem sido interpretada como sendo associada a espécies derivadas da ciclopentanona (EDGAR e JONHSON, 1958; SCHAFFER *et al.*, 2007). Não obstante, LEVCHIK *et al.* (1994) e SOTO-VALDEZ e GRAMSHAW (2000) consideraram CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O como sendo os principais subprodutos gasosos. A Tabela 6.2 mostra que NH<sub>3</sub> também pode ser formado em grandes quantidades. De acordo com SCHAFFER *et al.* (2007), CO<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub> e ciclopentanona seriam os produtos de degradação primária. Essas espécies, salvo exceções (Tabela 6.2), são as mais frequentemente detectadas e/ou formadas em maior quantidade comparativamente aos isocianatos, por exemplo. Porém, o conjunto de reações que leva à formação destes subprodutos bem como ao aparecimento do efeito gel não é bem conhecido e/ou consensualmente aceito.

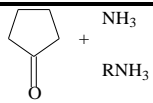
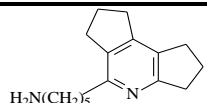
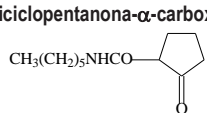
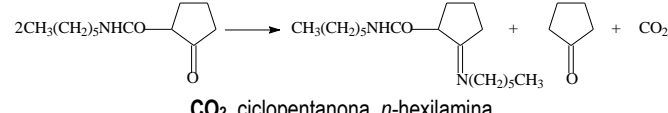
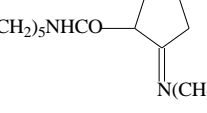
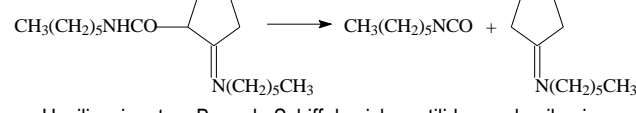
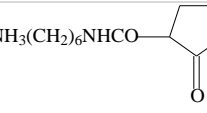
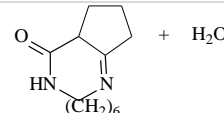
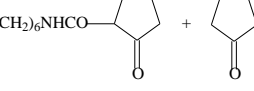
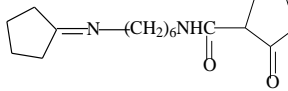
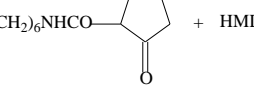
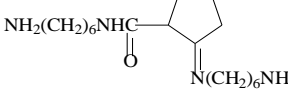
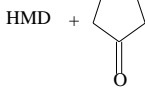
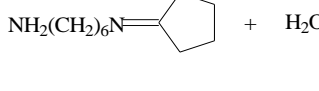
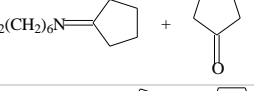
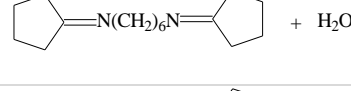
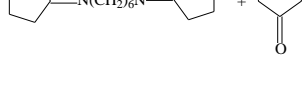
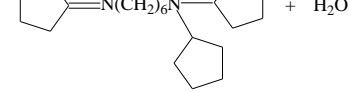
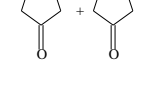
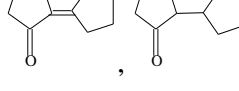
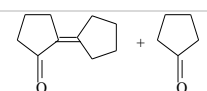
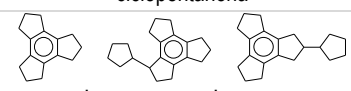
Há mais uniformidade no conjunto de reações que tem sido proposto para a degradação termo-oxidativa de nylons alifáticos do que para degradação térmica, em que reações de hidrólise, cisão homolítica, transferência intramolecular de (*C-H*) e *cis*-eliminação têm sido todas sugeridas como sendo possíveis mecanismos de degradação primária, sem que haja argumentos satisfatórios para preferir um ao outro (LEVCHIK *et al.*, 1999). Então, aparentemente, o principal desafio experimental é definir a rota preferencial, dentre as inúmeras reações químicas possíveis (Tabelas 6.3-6.8), para explicar a formação de CO<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>, ciclopentanona, o aparecimento de gel, entre outras espécies/eventos (Tabela 6.2) durante a degradação térmica do nylon 66. Os diferentes mecanismos de degradação têm sido revisados para o nylon 66 sob incidência de: radiação ultravioleta (STOWE *et al.*, 1974; KARSTENS e ROSSBACH, 1989), decomposição termo-oxidativa (LEVCHIK *et al.*, 1999) e decomposição térmica de nylons alifáticos (STEPPAN *et al.*, 1991; LEVCHIK *et al.*, 1999; SCHAFFER *et al.*, 2000; SCHAFFER *et al.*, 2007).

TABELA 6.2 Produtos de Degradação e de Outras Reações Laterais para o Nylon 6,6

SISTEMA	CONDIÇÕES	ESPÉCIES DETECTADAS	REFERÊNCIA
Vapor	275 – 280°C	CO <sub>2</sub> , NH <sub>3</sub>	TAYLOR (1947)
*Vácuo	400°C, 30min	CO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> O, <b>ciclopentanona</b> , HMD, CO, hidrocarbonetos	ACHHAMMER <i>et al.</i> (1951)
N <sub>2</sub>	350 – 375°C, 7h	CO <sub>2</sub> , NH <sub>3</sub> , buteno	HASSELSTROM <i>et al.</i> (1952)
Vapor	293°C, 20h	↑ R-NH <sub>2</sub> , ↓ R-COOH, ↑ ↓ η, efeito gel apreciável	MEACOCK (1954)
N <sub>2</sub>	300°C, 10h	CO <sub>2</sub> , NH <sub>3</sub> , ↓ Mv, HMD, Sem efeito gel apreciável em 10h	KORSHAK <i>et al.</i> (1958, 1964)
N <sub>2</sub>	305°C, 100h	CO <sub>2</sub> , NH <sub>3</sub> , H <sub>2</sub> O, ciclopentanona, hexametilenimina cíclica, hexilamina, pentilamina, metilamina, nitrilas, isocianatos. Efeito gel apreciável em 6h.	KAMERBEEK <i>et al.</i> (1961)
N <sub>2</sub>	281°C, 3.5h	Sob 1% m/m BHMT (Forte gel). Sob 2% m/m diácido orgânico (Gel não detectado)	
N <sub>2</sub>	180-200°C	CO <sub>2</sub> , NH <sub>3</sub> , <b>hexilamina, pentilamina, HMD</b> , ↓ R-NH <sub>2</sub>	EDEL e ETIENNE (1961)
N <sub>2</sub>	200-300°C	A liberação de CO <sub>2</sub> começou em 160°C, enquanto NH <sub>3</sub> em 180°C 200-260°C (múltiplos produtos), 260-300°C (poucos produtos)	
N <sub>2</sub>	273 – 305°C, 6h	H <sub>2</sub> O, ↑ (CO <sub>2</sub> , NH <sub>3</sub> , ↑ R-NH <sub>2</sub> ) = f(Temp), ↓ (↓ R-COOH) = f(Temp). Produto Insolúvel	WILOTH (1971)
N <sub>2</sub>	282°C, 5-8h	Rápido amarelamento e efeito gel após 5-8h (reator aberto)	PEEBLES e HUFFMAN (1971)
	282°C, 50h	Efeito gel após 50h (reator fechado)	
Vácuo	305°C, 6h	Polímero permaneceu branco e solúvel (reator fechado)	PEEBLES e HUFFMAN (1971)
	305°C, 6h	CO <sub>2</sub> , NH <sub>3</sub> , H <sub>2</sub> O, ↑ ↓ ↓ R-NH <sub>2</sub> , ↓ R-COOH, ↑ ↓ Mv, HMD, ciclopentanona, 2-ciclopentilciclopentanona, 2-ciclopentilidenociclopentanona, hexilamina, hexametil-enoimina, <b>monômero cíclico</b> , 1,2,3,5,6,7 – hexahidro-diciclopenta-[b,e]-piridina. Rápido aparecimento de cor (amarelo) e de efeito gel (reator aberto).	
Vácuo	600°C	NH <sub>3</sub> , HMD, <b>ciclohexano e/ou 1-hexeno</b> , pico 226	DUSSEL <i>et al.</i> (1976)
N <sub>2</sub>	550°C	<b>Ciclopentanona</b> , CO <sub>2</sub> , caprolactama, dinitrila, mononitrila com grupo amida, hidrocarbonetos	OHTANI <i>et al.</i> (1982)
N <sub>2</sub>	438 – 532°C	<b>Íon diisocianato</b> ; ciclohexano, 1-hexeno <b>ou</b> ciclopentanona; cátion de ciclopentanona mais fragmento <b>ou</b> um derivado de Base de Schiff protonada; hexilamina e HMD	CONWAY e MARAK (1982)
He	220°C	<b>Ciclopentanona, CO<sub>2</sub>, 2-etilciclopentanona</b> , 2-ciclopentilciclopentanona	MACKERRON e GORDON (1985)
	600°C	2,3 – 4,5 – bis(ciclopenteno)piridina, 2,3 – 4,5 – bis(ciclopenteno) – 6-metil piridina,	
	800°C	<b>Cianoaleroamida</b> , valerolactama, caprolactama, enontolactama, HMD, grupos amina, <b>ciclopentanona livre, isocianato de aminohexametileno, Bases de Schiff</b> , ciclopentanona e Bases de Schiff terminais, diciclopentaimina, monôm. cíclico	
Vácuo	400°C	<b>Ciclopentanona</b> , aminas, oligômeros de olefinas e de diaminas, mononitrilas	BALLISTRERI <i>et al.</i> (1987)
N <sub>2</sub>		CO <sub>2</sub> , NH <sub>3</sub> , H <sub>2</sub> O, hidrocarbonetos, carbodiimida, grupos finais vinil, nitrílico e metil	SCHULTEN e PLAGE (1988)
N <sub>2</sub>		CO <sub>2</sub> , NH <sub>3</sub> , ciclopentanona, HMD, amidas terciárias	LEVCHIK <i>et al.</i> (1994)
N <sub>2</sub>		CO <sub>2</sub> , NH <sub>3</sub> , ciclopentanona, HMD, amidas terciárias	NAGASAWA <i>et al.</i> (1995)
He	25 – 750°C	CO <sub>2</sub> , NH <sub>3</sub> , H <sub>2</sub> O, ciclopentanona, CO, fragmentos de hidrocarbonetos	HORNSBY <i>et al.</i> (1996)
Argônio	280°C, 126h	<b>ceteneimina</b> , grupos isocianatos, nitrila, carbodiimida	HOLLAND e HAY (2000)
N <sub>2</sub>	200°C, 2h	<b>ciclopentanona, 2-ciclopentilciclopentanona, 2-etil-ciclopentanona</b>	SOTO-VALDEZ e GRAMSHAW (2000)
N <sub>2</sub> / ar	800 – 950°C	<b>Hexanodinitrila, 2-ciclopenten-1-ona, pentenonitrila, tolueno, benzonitrila, 3-butenonitrila</b> , hexanonitrila, heptanonitrila, octanonitrila, 2-ciclohexen-1-ona, caprolactama	HERRERA <i>et al.</i> (2001)
N <sub>2</sub>	315°C, 1h	↑ R-NH <sub>2</sub> , ↓ R-COOH, ↓ η, CO <sub>2</sub> , ciclopentanona terminal, diaminas, aminas secundárias. amidas terciárias. Base de Schiff terminal	PUGLISI <i>et al.</i> (2002)
N <sub>2</sub>	280 – 300°C 2 - 10h	CO <sub>2</sub> , NH <sub>3</sub> , ↑ BHMT, ↑ R-NH <sub>2</sub> , ↓ R-COOH, <b>ciclopentanona</b> , 2-ciclopentilciclopentanona, HMD, piridina 244, monômeros cíclicos, pentilamina e hexametilenimina 2,5-di(6-aminoetil)ciclopentanona (após hidrólise ácida)	SCHAFFER <i>et al.</i> (2007)

Produtos formados em maior quantidade em negrito. \*Copolímero de PA 66.

TABELA 6.3 Degradação de Compostos Análogos à Ciclopentanona e Reações da Ciclopentanona

COMPOSTO ANÁLOGO	CONDIÇÕES	ESPÉCIES DETECTADAS - REAÇÕES PROPOSTAS	REFERÊNCIA
	300°C	 H <sub>2</sub> N(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub>	EDGAR e JONHSON (1958)
<i>n</i> -hexiciclopentanona- $\alpha$ -carboxamida 	285°C	 CO <sub>2</sub> , ciclopentanona, <i>n</i> -hexilamina	WILOTH e SCHINDLER (1967)
	210 – 220°C Vácuo	 Hexilisocianato e Base de Schiff de ciclopentilideno- <i>n</i> -hexilamina	WILOTH e SCHINDLER (1970) sera conway
	---	 + H <sub>2</sub> O	
	---		
	---		BALLISTRERI et al. (1987)
	400°C	 + H <sub>2</sub> O	
	400°C	 + H <sub>2</sub> O	
	400°C	 + H <sub>2</sub> O	
	350°C, 1h		
	350°C, 1h		GIJSMAN et al. (2002)

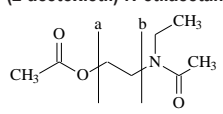
A polimerização do nylon 66 é acompanhada por uma multiplicidade de subprodutos (Tabela 6.2), notoriamente maior que para o PET. Esse fato levou muitos autores a investigarem a tendência relativa à ruptura das ligações do nylon 66 por degradação térmica, utilizando compostos análogos não poliméricos (Tabela 6.3-6.4). Embora, a reatividade química dos grupos funcionais possa variar quando presentes em macromoléculas, informações importantes foram obtidas usando compostos de baixa massa molar.

A Tabela 6.3 mostra que a maioria dos subprodutos apresentados na Tabela 6.2 são comprovadamente derivados da ciclopentanona. De acordo com a Tabela 6.3, subprodutos como iminas, piridinas e policíclicos em geral contendo heteroátomos de nitrogênio provém de reações da ciclopentanona e de derivados da ciclopentanona com amônia e aminas alifáticas (EDGAR e JONHSON, 1958) e/ou com a hexametilendiamina (BALLISTRERI *et al.*, 1987). Por outro lado, subprodutos contendo anéis com grupo cetona e policíclicos com anel aromático são produtos da autocondensação da ciclopentanona e reação desta com seus derivados cíclicos (GIJSMAN *et al.*, 2002).

A formação de parte dos monômeros/dímeros cíclicos relatados na Tabela 6.2 e 6.3 tem sido apontada como sendo produto de pirólise (PEEBLES e HUFFMAN, 1971) ou diretamente da polimerização (BALLISTRERI *et al.*, 1987). Essa última possibilidade baseia-se na observação de BALLISTRERI *et al.* (1987) de que os sinais destas espécies foram muito mais fracos para a amostra purificada do que para a crua, quando investigados por espectrometria de massa. MONTAUDO (1991) por sua vez, mostrou experimentalmente que, mesmo sob condições brandas de degradação, substancial quantidade de oligômeros cíclicos são formados, cuja concentração tende a diminuir devido à fatores cinéticos. SCHAFFER *et al.* (2007), ao detectarem monômero cíclico e HMD no condensado, alegaram que tais espécies também estariam presentes na ausência de degradação. Dentre os monômeros/oligômeros possíveis para o nylon 66, lactamas também têm sido identificadas em 220°C por MACKERRON e GORDON (1985), em 550°C por OHTANI *et al.* (1982) e entre 800-950°C por HERRERA *et al.* (2001). Lactamas teriam origem a partir de reações de eliminação ao longo da cadeia do polímero (MACKERRON e GORDON, 1985), mas sem formação quantitativa. A caprolactama é a lactama mais frequentemente observada para o nylon 66 (Tabela 6.2) e seria consideravelmente bem menos reativa que a ciclopentanona (GIJSMAN *et al.*, 2002). De acordo com GIJSMAN *et al.* (2002), a caprolactama e a ciclopentanona seriam, respectivamente, bons modelos para representar a degradação do nylon 6 e do nylon 66.

Um resultado importante usando compostos análogos à PA 66 (Tabela 6.4) foi a observação de que mesmo na ausência de grupos carboxílicos, tal qual utilizando-se *N,N'*-butil adipamida (GOODMAN, 1954), é possível obter alta produção de CO<sub>2</sub> e baixa produção de hidrocarbonetos, simultaneamente. (SCHAFFER *et al.*, 2000). A decomposição quase total dessa substância, em contraste com a ausência de decomposição da diamida derivada do HMD (GOODMAN, 1954) (Tabela 6.4), indica que o segmento de ácido adípico no nylon 66 é a parte da molécula responsável pela degradação térmica, enquanto que o segmento de HMD é a parte mais estável. Além disso, os subprodutos obtidos sugerem que, a ligação química predominantemente quebrada para a *N,N'*-butil adipamida foi a ligação amida e que a decomposição envolve reações de ciclização.

TABELA 6.4 Degradação de Compostos Análogos à PA66

COMPOSTO ANÁLOGO	CONDIÇÕES	ESPÉCIES DETECTADAS - REAÇÕES PROPOSTAS	REFERÊNCIA
<p>Ácido-amida monosubstituído</p> $\text{RNH}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{R}$	350°C, 5h	Ausência de decomposição substancial	GOODMAN (1954)
<p>Diamida derivada do HMD</p> $\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{NH}-(\text{CH}_2)_6-\text{NH}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{R}$	350°C, 5h	Ausência de decomposição substancial	
<p><i>N,N'</i>-butil adipamida</p> $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{NH}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-(\text{CH}_2)_4-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$	350°C, 5h	CO <sub>2</sub> , <i>n</i> -butilamina, NH <sub>3</sub> , CO, hidrocarbonetos, 2- <i>n</i> -butilciclopentanona, 2,4 e 2,5-di- <i>n</i> -butilciclopentanona, 2- <i>n</i> -propyl-3,4,5,6-di-trimetileno piridina	GOODMAN (1955)
<p>Resíduo sólido contido na <i>N,N'</i>-butil adipamida</p>	Análise	2- <i>n</i> -propil-3:4:5:6-bis-trimetileno piridina, 2-metil- <i>N</i> -butil pirrolo, <i>N</i> -butil ciclopentilamina, dibutilamina, <i>N</i> -valeronitrila e <i>N</i> -butil- <i>n</i> -valeroamida	
<p><i>N</i> - (2-acetoxietil)-<i>N</i>-etilacetamida</p> 	240°C	Cisão da ligação éster na posição "a"	BAILEY e BIRD (1958)
	392°C	Cisão da ligação <i>N</i> -alquilamida na posição "b"	
<p>Composto + excesso de grupos amina</p>	280°C	Produto Insolúvel. Formação de gel após 4h. Aminas secundárias e terciárias detectada em 3h e 65h	YOSHIZAWA (1972)
<p>Composto (1:1 - amina:ácido)</p>	280°C	Produto insolúvel. Formação de gel após 10h. Aminas secundárias e terciárias não detectadas	
<p>Composto + excesso de grupos ácidos</p>	280°C	Produto Insolúvel. Formação de gel após 35h. Aminas secundárias e terciárias não detectadas	
<p>HOOC(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>COOH</p> <p>HOOCCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>COOH R</p>	350°C	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_4\text{COOH} \longrightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{Cyclopentanone} + \text{CO}_2$ $\text{HOOCCH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_2)_2\text{COOH} \longrightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{R-Cyclopentanone} + \text{CO}_2$	MENG (2004), RENZ e CORMA (2004)
<p>2RCOOH</p>		$\text{H}_2\text{O} + \text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{R} + \text{CO}_2$	RENZ (2005)

Corroborando os resultados de GOODMAN (1954), SCHULTEN e PLAGÉ (1988) concluíram que a cisão da ligação amida é especialmente favorável para nylons que contêm o segmento de ácido adípico, levando em conta a abundância de oligômeros de diaminas encontrados em espectros de polímeros como nylon 66 e nylon 12,6. Particularmente, esses autores explicaram a degradação do segmento de ácido adípico através de um mecanismo de radical livre iniciando com cisão homolítica da ligação amida e resultando em oligômeros de diaminas, ciclopentanona, derivados cíclicos de uréia, oligômeros cíclicos, monóxido de carbono e grupos amina finais. Outra evidência importante observada experimentalmente por estes autores foi o fato de que o espectro para nylons contendo segmentos de ácido adípico difere grandemente das demais poliamidas, pois apresenta como produto de degradação, principalmente, grupos amina finais, em contraste com grupos nitrilas finais típicos para os demais nylons. Por sua vez a

ciclopentanona foi o mais abundante produto de degradação para o nylon 66. BAHR *et al.* (1984) por sua vez, baseando-se em seus subprodutos, também afirmaram que a ligação amida é a ligação mais fraca na cadeia do nylon 66, seguida pela ligação ( $C - C$ ) alfa à carbonila e pela ligação N-alquilamida.

No caso do composto análogo ao nylon 66 (Tabela 6.4) adotado por BAILEY e BIRD (1958), a *N*-(2-acetoxietil)-*N*-etilacetamida, a cisão de cadeia ocorreu para a ligação éster na posição “a” (240°C) preferencialmente do que para a ligação *N*-alquilamida na posição “b” (392°C). A ruptura da ligação *N*-alquilamida é relativamente comum em polímeros como o polisobutileno e o polipropileno (BAILEY, 1965). Nesse tipo de cisão, que também ocorreria para o nylon 66 (STRAUS e WALL, 1958; KAMERBEEK *et al.*, 1961; DUSSEL *et al.*, 1976; LUDERWALD *et al.*, 1978; BAHR *et al.*, 1978; SCHULTEN e PLAGE, 1988; LEVCHIK *et al.*, 1994) é formado tipicamente um intermediário de 6 membros e ocorre abstração de um átomo de hidrogênio em posição gama, dando origem então a amidas primárias ( $R - CONH_2$ ) e grupos vinílicos, tais como nas Reações 02-04 (Tabela 6.5). Tais reações diferem entre si quanto à frequência e posição relativa com que a ligação *N*-alquilamida foi quebrada (Tabela 6.5), podendo produzir as seguintes espécies detectadas: ciclohexano e/ou 1-hexeno (DUSSEL *et al.*, 1976) e o pico de massa molar 226 (LUDERWALD *et al.*, 1978; SCHULTEN e PLAGE, 1988). O pico 226 foi também detectado por DUSSEL *et al.* (1976), quem não sugeriu nenhum mecanismo para sua formação. Além de múltiplos do mero 226, SCHULTEN e PLAGE (1988) encontraram oligômeros de diaminas, oligômeros com um grupo vinil final e um grupo amina final, oligômeros com um grupo vinil final e um grupo alquil final, reindossando a possibilidade de ocorrência de reações de quebra de ligações *N*-alquilamida para o nylon 66.

A Tabela 6.5, apresenta substâncias cuja detecção tem sido reportada em diferentes temperaturas para o nylon 66 (Tabela 6.2), tais como grupos nitrilas (KAMERBEEK *et al.*, 1961; OHTANI *et al.*, 1982; MACKERRON e GORDON; 1985; SCHULTEN e PLAGE, 1988; LEVCHIK *et al.*, 1994; HOLLAND e HAY, 2000; HERRERA *et al.*, 2001), grupos vinílicos (SCHULTEN e PLAGE, 1988; LEVCHIK *et al.*, 1994), grupos isocianatos (KAMERBEEK *et al.*, 1961; CONWAY e MARAK, 1982; BALLISTRERI *et al.*, 1987; HOLLAND e HAY, 2000) e grupos metis (LEVCHIK *et al.*, 1994; SCHULTEN e PLAGE, 1988), mas que não são derivados da ciclopentanona. Sendo que, o caminho mais provável para formação destas espécies seria a cisão direta da cadeia do polímero (Reações 02-04 e 06) e subsequente reação entre grupos finais dos fragmentos/espécies resultantes (Reações 05, 07-08).

A formação de amidas primárias tem sido suposta para ocorrer através de reações no interior da cadeia, pela quebra da ligação *N*-alquilamida (Reações de 02-04) (KAMERBEEK *et al.*, 1961; BAILEY, 1965; DUSSEL *et al.*, 1976; LUDERWALD *et al.*, 1978; BAHR *et al.*, 1978; SCHULTEN e PLAGE, 1988; LEVCHIK *et al.* 1994; HORNSBY *et al.*, 1996) ou por amonólise do polímero (Reação 01) (WILOTH, 1971;

PEEBLES e HUFFMAN, 1971). Amidas primárias são compostos instáveis, passíveis de sofrerem desidratação (Reação 05) gerando nitrilas (KAMERBEEK *et al.*, 1961; DUSSEL *et al.*, 1976; LEVCHIK *et al.*, 1994; HORNSBY *et al.*, 1996). Entretanto, BAHR *et al.* (1978) observaram em seus espectros de FD-MS, que o pico relativo à perda de água (i.e pico indicativo de grupos nitrilas finais no meio) foi muito fraco comparado ao pico da formação do grupo amida primária através da Reação 04, que também dá origem a grupos alquís. Além disso, em espectros de FI-MS/FD-MS para os nylons 66 e 6,12, oligômeros com nitrilas finais sempre aparecem em baixíssima intensidade ou não são detectados (SCHULTEN e PLAGE, 1988). SCHULTEN e PLAGE (1988) interpretaram essa ausência de sinais de nitrilas na PA 66 como indicativo da formação preferencial de grupos alquil (Reação 04) em vez de grupos nitrilas e água (Reação 05). BALLISTRERI *et al.* (1987) por sua vez, não encontraram grupos finais vinílicos nem amidas primárias. CHARLES *et al.* (2009) observaram que 63% da PA 66 foi degradado entre 366-495°C, mas também não detectaram grupos nitrílicos, vinílicos e isocianatos por FTIR.

**TABELA 6.5 Reações Envolvendo Amidas Primárias, Olefinas, Nitrilas e Isocianatos no Nylon 6,6**

<i>j</i>	REAÇÕES QUÍMICAS	REFERÊNCIA
01	$R_1-NH-C(=O)-(CH_2)_6-C(=O)-NH-R_2 + NH_3 \longrightarrow R_1-NH-C(=O)-(CH_2)_6-C(=O)-NH_2 + NH_2-R_2$	WILOTH (1971) PEEBLES e HUFFMAN (1971)
02	$\sim\sim\sim\text{C}(=O)\text{NH}(\text{CH}_2)_6\text{NH}\sim\sim\sim \longrightarrow \sim\sim\sim\text{C}(=O)\text{NH}_2 + \text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_4\text{NH}\sim\sim\sim$	BAILEY (1965) KAMERBEEK <i>et al.</i> (1961) LEVCHIK <i>et al.</i> (1994) HORNSBY <i>et al.</i> (1996)
03	$R_1-NH-C(=O)-(CH_2)_6-C(=O)-NH-R_2 \longrightarrow R_1-NH-C(=O)-NH_2 + \text{C}_6\text{H}_{10} + \text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3 + \text{NH}_2-C(=O)-R_2$	DUSSEL <i>et al.</i> (1976)
04	$R_1-NH-C(=O)-(CH_2)_6-C(=O)-NH-R_2 \longrightarrow R_1-NH-C(=O)-NH_2 + \text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_4\text{NH-C(=O)-(CH}_2)_6\text{-C(=O)-NH}_2 + \text{CH}_2=\text{CH}-R_2$	LUDERWALD <i>et al.</i> (1978) BAHR <i>et al.</i> (1978) SCHULTEN e PLAGE (1988)
05	$\sim\sim\sim\text{C}(=O)\text{NH}_2 \longrightarrow \sim\sim\sim\text{C}\equiv\text{N} + \text{H}_2\text{O}$	KAMERBEEK <i>et al.</i> (1961) DUSSEL <i>et al.</i> (1976) LEVCHIK <i>et al.</i> (1994) HORNSBY <i>et al.</i> (1996)
06	$\sim\sim\sim\text{C}(=O)\text{NH}\sim\sim\sim \longrightarrow \sim\sim\sim\text{CH}_3 + \sim\sim\sim\text{N}=\text{C}=\text{O}$	LEVCHIK <i>et al.</i> (1994)
07	$\text{RN}=\text{C}=\text{O} + \text{RNH}_2 \longrightarrow \text{RNH}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{NHR}$ $\text{RNH}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{NHR} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{RNH}_2 + \text{CO}_2$	WILOTH (1971)
08	$\text{RN}=\text{C}=\text{O} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{RNH}_2 + \text{CO}_2$	WILOTH (1971) CONWAY e MARAK (1982)

HOLLAND e HAY (2000) detectaram picos de nitrilas por IR, porém de intensidade muito baixa. Em contrapartida, HERRERA *et al.* (2001) encontraram predominantemente oligômeros de grupos nitrilas entre 800-950°C, embora tenham afirmado que a ciclopentanona é o principal produto de degradação primária. LEVCHIK *et al.* (1994) também observaram concentrações relativamente altas de grupos finais vinílicos e nitrílicos, não frequentemente reportados por outros autores, mas não detectaram a ciclopentanona no meio. Adotaram a Reação 02 para formação de amida primária, afirmando que a degradação desta poderia se dar em vários caminhos. E, sugeriram ainda, um possível mecanismo de quebra no segmento ( $CH_2 - CONH$ ), concorrente à quebra da ligação alquilamida, capaz de formar grupos finais metis e isocianatos (Reação 06). SVOBODA *et al.* (1991) por sua vez, afirmaram que em 300°C nenhuma mudança significativa foi mostrada no IR, mas que em 350°C, vibrações de grupos vinílicos, trans-vinílicos e nitrilas estavam presentes. A intensidade dessas bandas aumentou com o tempo de degradação. Em 400°C, as mesmas bandas atingiram um máximo em 1,5h, a partir do qual a diminuição de olefinas e nitrilas foi atribuída a uma possível reação que gerasse espécies gasosas, que estariam escapando do sistema. Ainda em 400°C, um ombro apareceu referente ao grupo metileno, indicando a presença de grupos metis. Todas essas bandas desapareceram do espectro de IR após 1h em 500°C. Todavia, a identificação de nitrilas e grupos vinílicos reforça a possibilidade de ocorrência das reações 02 e 05 e/ou de outras reações de cisão em que tais grupos sejam produzidos. As Reações 02 e 05 (Tabela 6.5) foram consideradas por KAMERBEEK *et al.* (1961) para justificar evidências de ruptura da ligação *N*-alquilamida no nylon 66 e formação de nitrilas. Esses autores não detectaram olefinas no meio, então supuseram que haviam polimerizado. A análise de IR mostrou a diminuição de grupos amida ao longo do tempo e a presença de nitrilas e grupos isocianatos. Além disso, a alta concentração de  $NH_3$  encontrada no polímero degradado e submetido a hidrólise correspondeu aproximadamente à quantidade de grupos nitrilas detectada por IR. Resultado consistente com o fato de que nitrilas quando são hidrolisadas geram amônia. Por outro lado, EDEL e ETIENNE (1961) concluíram a partir de seus experimentos que a quantidade de amônia liberada depende da quantidade de grupos amina finais, indicando, portanto, que alguma porção de  $NH_3$  origina-se delas.

KAMERBEEK *et al.* (1961) especularam que a Reação 05 de formação de nitrilas seria fundamental como principal fonte de água para manter o meio rico em grupos finais durante a degradação térmica, desde que os grupos finais seriam gerados a partir da hidrólise de ligações amida (i.e. reação reversa da policondensação). Descartaram, portanto, a hipótese de que a grande quantidade de água vista em seus experimentos e em STRAUS e WALL (1958) fosse proveniente do pré-polímero, da policondensação e/ou por adsorção. Contudo, SCHULTEN e PLAGE (1988) relataram que em seus experimentos de degradação não foram encontradas evidências espectrais de hidrólise de ligações amidas, desde que nem grupos carboxílicos nem compostos anidridos foram observados. Não obstante, PEEBLES e HUFFMAN (1971) afirmaram que, complementar à Reação 05, outra fonte de água importante seria a própria auto-condensação da ciclopentanona, originando ciclopentilidenociclopentanona,



ciclopentilciclopentanona, ambas detectadas na fração volátil do meio gasoso. O elevado teor de água teria origem não apenas na auto-condensação da ciclopentanona, mas também na reação dessa espécie com aminas (RAFIKOV *et al.*, 1962), tal qual é observado durante a aminólise da ciclopentanona livre (Reação 17) (WILOTH, 1971).

Retornando à Tabela 6.3, vê-se que a degradação do composto análogo à ciclopentanona terminal, a *n*-hexilciclopentanona- $\alpha$ -carboxamida, é capaz de produzir grupos isocianato finais a 285°C (WILOTH e SCHINDLER (1967, 1970). Muitos autores (WILOTH e SCHINDLER, 1970; WILOTH, 1971; CONWAY e MARAK, 1982; BALLISTRERI *et al.*, 1987; LEVCHIK *et al.*, 1994; HOLLAND e HAY, 2000) têm considerado a possibilidade de formação destas espécies durante a degradação de nylon 66 (Tabela 6.3 e 6.5). Em especial, WILOTH (1971) generalizando para o nylon 66 resultados de compostos análogos obtidos por WILOTH e SCHINDLER (1967, 1970), supôs que grupos isocianatos finais seriam produtos da decomposição da Base de Schiff terminal (Reação 14), numa reação que também dá origem à Base de Schiff livre. Mais dois caminhos alternativos têm sido propostos para a formação de isocianatos: a decomposição da ciclopentanona terminal (Reação 13), gerando ciclopentanona livre (BALLISTRERI *et al.*, 1987; DI PASQUALE, 1997; GIJSMAN *et al.*, 2002) ou a Reação 06, dando grupos metis (LEVCHIK *et al.*, 1994; HOLLAND e HAY, 2000). Nota-se que as Reações 13 e 14 são ambas baseadas no mecanismo de transferência de ( $N - H$ ) enquanto que a Reação 06 corresponde à cisão da ligação ( $CO - CH_2$ ) no interior da cadeia do polímero. Uma vez formados, grupos isocianatos são passíveis de reagirem com grupos aminas (Reação 07) ou serem hidrolisados (Reação 08) (MORRISON e BOYD, 1992). Contudo, a ocorrência da Reação 08, embora tenha sido considerada por CONWAY e MARAK (1982), não foi verificada em seus experimentos. De acordo com KAMERBEEK *et al.* (1961), pelo menos para o nylon 6, a análise do produto degradado submetido à hidrólise, indicou que reações envolvendo grupos isocianatos finais são menos importantes quantitativamente.

Embora a maioria dos trabalhos aponte como mecanismo primário de degradação a cisão preferencial da ligação alquilamida (DUSSEL *et al.*, 1976; LUDERWALD *et al.*, 1978; CONWAY e MARAK, 1982) ou, da ligação amida (ACHHAMMER *et al.*, 1951; BALLISTRERI *et al.*, 1987; HORNSBY *et al.*, 1996; OHTANI *et al.*, 1982, SCHULTEN e PLAGE, 1988), outras possibilidades também têm sido citadas. É interessante notar que o primeiro tipo de cisão citada não considera a formação de ciclopentanona, enquanto o segundo não considera a formação de nitrilas, vinílicos etc (SCHAFFER *et al.*, 2000). Considerando o fato que todas essas espécies têm sido observadas experimentalmente, é plausível supor que, mesmo em condições de temperatura baixa e moderada ( $T < 350^\circ C$ ), diferentes tipos de cisão de cadeia do polímero podem ocorrer simultaneamente. De acordo com BLESTOS *et al.* (1985), a quebra da ligação amida é improvável quando comparada à possibilidade de cisão homolítica das ligações ( $CH_2 - CH_2$ ), ( $CH_2 - NH$ ), ( $C - H$ ). A ligação amida seria, portanto, mais susceptível à hidrólise (ZAIKOV e

LOMAKIN; 1994; ZAIKOV e LOMAKIN, 1998). Entretanto, LEVICHK *et al.* (1994) apontaram ( $CH_2 - NH$ ) ou ( $CO - CH_2$ ) como sendo as ligações mais prováveis à ruptura.

Salvo KAMERBEEK *et al.* (1961) e HORNSBY *et al.* (1996), muitos trabalhos têm relatado a presença de expressiva quantidade de ciclopentanona (PEEBLES e HUFFMAN, 1971; ACHHAMMER *et al.*, 1951; OHTANI *et al.*, 1982; MACKERRON e GORDON, 1985; BALLISTRERI *et al.*, 1987; BALLISTRERI *et al.*, 1989; SCHULTEN e PLAGE, 1988; NAGASAWA *et al.*, 1995; SOTO-VALDEZ e GRAMSHAW, 2000; PUGLISI *et al.*, 2002; SCHAFFER *et al.*, 2007)), não raro como sendo a espécie mais abundante e presente numa ampla faixa de temperaturas que se estende até 1000°C (GOLDFARB e MEEKS, 1969). Embora existam autores que não a detectaram no meio reacional (GOODMAN, 1954; GOODMAN, 1955; LEVCHIK *et al.*, 1994; HOLLAND e HAY, 2000), mas observaram a presença de seus derivados (GOODMAN, 1954; GOODMAN, 1955). A presença dessa substância e/ou de seus derivados têm sido identificada inclusive para compostos análogos (Tabela 6.4) ao nylon 66 (GOODMAN, 1954; GOODMAN, 1955; BAILEY e BIRD, 1958; WILOTH e SCHINDLER, 1967). A fonte de ciclopentanona seria o segmento de ácido adípico da cadeia, pois em copolímeros contendo ácido sebático em substituição ao ácido adípico, nem CO nem ciclopentanona foram detectados entre os produtos de pirólise (ACHHAMMER *et al.*, 1951). A Tabela 6.6 apresenta reações de degradação para o nylon 66 baseadas na polimerização do segmento de ácido adípico e subseqüente reações de espécies ciclizadas resultantes. Muitas dessas reações de ciclização baseiam-se na cisão da ligação amida, estando, portanto, relacionadas à formação de espécies como ciclopentanona, CO<sub>2</sub> e Bases de Schiff (Tabela 6.6).

Embora seja consensual que a formação de ciclopentanona é devida à ciclização do segmento de ácido adípico no polímero, é ainda duvidoso se esse mecanismo ocorre predominantemente para grupos carboxílicos terminais (Reações 10 ou 11) (TWILLEY, 1961; WILOTH, 1971; HORNSBY *et al.*, 1996; PUGLISI *et al.*, 2002) ou através da (Reação 09), em que há cisão intramolecular da ligação amida com transferência de ( $C - H$ ) (TWILLEY, 1961; WILOTH, 1971; BALLISTRERI *et al.*, 1987). PUGLISI *et al.* (2002) consideraram que a redução drástica de grupos carboxílicos terminais a níveis não detectáveis observada em 60min de reação a 315°C poderia sugerir a ocorrência do primeiro mecanismo. Porém, essa premissa não é suficiente, pois mesmo na ausência de reações de degradação, grupos amina terminais e grupos carboxílicos diminuem gradativamente devido ao consumo pela reação de crescimento de cadeia. Uma forte evidência experimental de degradação da PA 66 dá-se quando, paralelamente à diminuição de grupos carboxílicos finais, há um crescimento do teor de grupos amina (MEACOCK, 1954; WILOTH, 1971; PEEBLES e HUFFMAN, 1971; PUGLISI *et al.*, 2002; SCHAFFER *et al.*, 2007). As taxas dessas mudanças também aumentam com a elevação da temperatura (WILOTH, 1971). A viscosidade relativa e a massa molar diminuem com o tempo de degradação até o ponto em que inicia o estado de gel, quando então crescem rapidamente (SCHAFFER *et al.*, 2000). A Tabela 6.2 mostra que, grandes quantidades de CO<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub> e H<sub>2</sub>O são também liberadas durante a degradação térmica.

TABELA 6.6 Reações Envolvendo CO<sub>2</sub>, Ciclopentanona e Bases de Schiff para o Nylon 6,6

<i>j</i>	REAÇÕES QUÍMICAS	REFERÊNCIA
09		TWILLEY (1961), WILOTH (1971) BALLISTRERI <i>et al.</i> (1987) DI PASQUALE <i>et al.</i> (1997), GIJSMAN <i>et al.</i> (2002)
10		TWILLEY (1961), WILOTH (1971), HORNSBY <i>et al.</i> (1996), PUGLISI <i>et al.</i> (2002)
11		ACHHAMMER <i>et al.</i> (1951) KAMERBEEK <i>et al.</i> (1961) HORNSBY <i>et al.</i> (1996)
12		WILOTH (1971)
13		BALLISTRERI <i>et al.</i> (1987) DI PASQUALE (1997) GIJSMAN <i>et al.</i> (2002)
14		WILOTH (1971)
15		WILOTH (1971)
16		ACHHAMMER <i>et al.</i> (1951) TWILLEY (1961) SCHAFER <i>et al.</i> (2007)
17		WILOTH (1971) BALLISTRERI <i>et al.</i> (1987) SCHAFER <i>et al.</i> (2007)
18		MACKERRON e GORDON (1985)

Na realidade, a cetonação devido à descarboxilação por degradação térmica (Reações 10 e 11) é uma transformação química conhecida há mais de 140 anos (RENZ e CORMA, 2004), cujo mecanismo pode divergir em função da posição relativa de carbonilas em ácidos dicarboxílicos. No caso específico do ácido adípico (Tabela 6.4), leva à formação de ciclopentanona, CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O, cujo mecanismo não pode ser explicado pela formação de um intermediário β-ceto ácido, tal qual é bem conhecido para o ácido dicarboxílico malônico (CAREY, 2001). RAND *et al.* (1962) propuseram um mecanismo intramolecular em que ocorre desprotonação, descarboxilação e ataque nucleofílico para o ácido adípico, a partir do qual RENZ e CORMA (2004) concluíram que a decomposição térmica não requer nenhuma base específica, mas qualquer substância capaz de ser protonada temporariamente. Considerando que, o segmento de

ácido adípico no nylon 66 é a parte susceptível à degradação térmica é natural supor que, a Reação 11 seja o mais provável caminho para a descarboxilação do polímero. No caso de  $\beta$ -cetoácidos tais como o ácido 2,2-dimetilacetoacético e o próprio ácido malônico, a decomposição pode ocorrer em temperaturas tão baixas quanto 25°C e 150°C, respectivamente. Isso provavelmente significa que a liberação de CO<sub>2</sub> relatada por EDEL e ETIENE (1961) já em 160°C, está vinculada à decomposição do segmento de ácido adípico terminal do nylon 66.

Paralelamente, evidências experimentais reforçam a hipótese de que o mecanismo de ciclização envolvendo a ruptura de ligações no interior da cadeia (ex: Reação 09) ocorre simultaneamente à ciclização terminal de grupos ácidos, pelo menos na MSP. ACHHAMMER *et al.* (1951), por exemplo, afirmaram que grupos carboxílicos estariam sendo gerados do interior do polímero ou existiria(m) outra(s) fonte(s) de CO<sub>2</sub> além da Reação 11, pois encontraram CO<sub>2</sub> em concentração cerca de 10 vezes superior à que poderia ser produzida pela quantidade de grupos carboxílicos terminais presentes no pré-polímero. Analogamente, os dados de KAMERBEEK *et al.* (1961) demonstram que nem todo o CO<sub>2</sub> e o NH<sub>3</sub> medidos poderiam ter sido originados a partir de grupos finais, considerando a estequiometria dessas reações. Desse modo, a ligação amida seria a fonte de grande parte do oxigênio e nitrogênio que aparecem nos subprodutos, sendo que mais da metade do nitrogênio inicialmente presente em ligações amida escaparia na forma de NH<sub>3</sub> (STEPPAN *et al.*, 1991). De acordo com RAFIKOV *et al.* (1962), a fonte de CO<sub>2</sub> seria a ruptura da ligação amida, seguida pela descarboxilação de grupos carboxílicos finais.

TWILLEY (1961) propôs então, um mecanismo de degradação envolvendo as Reações 09, 10, 16 e 23, a partir do qual deduziu que uma atmosfera rica em vapor resultaria em maior quantidade de CO<sub>2</sub> e ciclopentanona do que sob uma atmosfera inerte. Desse modo, a trajetória de degradação seria influenciada pela concentração de água presente (WILOTH, 1971). Altas concentrações de água levariam a altas concentrações de grupos carboxílicos finais, devido à hidrólise da ligação amida, o que favoreceria à degradação pela Reação 10. Porém, quando na ausência de água e grupos ácidos finais, a degradação ocorreria pela Reação 09. Além disso, as Reações 09 e 10 estão em acordo com o possível aumento de grupos amina e água, respectivamente. KAMERBEEK *et al.* (1961), de fato, observaram experimentalmente que, sob atmosfera de N<sub>2</sub> (i.e. menor teor de água) menos ciclopentanona é liberada, porém SCHAFFER *et al.* (2007) afirmaram que, a taxa de liberação de CO<sub>2</sub> é mais rápida (sem correspondente aumento das taxas de ciclopentanona) para baixos teores de água.

A Reação 16 (ACHHAMMER *et al.*, 1951; TWILLEY, 1961; SCHAFFER *et al.*, 2007) também prevê a produção de amina, CO<sub>2</sub> e ciclopentanona em sua forma livre, tal como a Reação 11 (ACHHAMMER *et al.*, 1951; KAMERBEEK *et al.*, 1961; HORNSBY *et al.*, 1996). Em particular, a Reação 16, originalmente proposta por TWILLEY (1961), estabelece que a hidrólise da ciclopentanona terminal dar-se-ia em duas etapas, com a formação de  $\alpha$ -ceto ácido, um intermediário instável, que decompor-se-ia em

ciclopentanona livre e CO<sub>2</sub>. Evidências experimentais desse intermediário não foram providas. A formação destas duas espécies tem sido também considerada através da reação bimolecular da ciclopentanona terminal (Reação 15) (WILOTH, 1971). Essa reação foi inicialmente sugerida para a *n*-hexiciclopentanona- $\alpha$ -carboxamida (WILOTH e SCHINDLER, 1967), um composto análogo à ciclopentanona, cuja degradação sequencial forma CO<sub>2</sub>, ciclopentanona em sua forma livre e *n*-hexilamina (Tabela 6.3). É curioso que a soma das equações químicas 10 e 16 resulta na Reação 11.

Por outro lado, dois mecanismos distintos têm sido sugeridos para explicar a decomposição unimolecular da ciclopentanona terminal. Essa reação dar-se-ia ou pela transferência de (*N* – *H*) (Reação 13), gerando grupos isocianatos terminais e ciclopentanona livre (BALLISTRERI *et al.*, 1987) ou, pela Reação 12, originando Bases de Schiff (i.e. imina *N*-substituída  $R_1R_2C = NR_3$ ) e CO<sub>2</sub> (WILOTH, 1971). Essa última reação foi usada por LEVCHIK *et al.* (1999) para explicar a alta de concentração de CO<sub>2</sub> liberado. Particularmente, a Reação 13 é quimicamente equivalente à Reação 14, sendo que esta foi originalmente proposta para o composto análogo adotado por WILOTH e SCHINDLER (1970) mostrado na Tabela 6.3. De fato, WILOTH e SCHINDLER (1967), assim como BALLISTRERI *et al.* (1987), têm observado a presença de grupos isocianatos no meio reacional bem como de Bases de Schiff terminal. A presença de Bases de Schiff também tem sido confirmada para a degradação termo-oxidativa (KARSTENS e ROSSBACH, 1989).

Reações a partir da ciclopentanona em sua forma livre, tais como as Reações 17 (WILOTH, 1971; BALLISTRERI *et al.*, 1987; SCHAFFER *et al.*, 2007), 18 (MACKERRON e GORDON, 1985) e as reações com a ciclopentanona terminal (BALLISTRERI *et al.*, 1987) constituem exemplos (Tabela 6.3) da tendência anteriormente mencionada da ciclopentanona reagir com aminas. A reação equivalente à 17 para a ciclopentanona terminal é também, portanto, prevista (Reação 23) (TWILLEY, 1961; BALLISTRERI *et al.*, 1987; PUGLISI *et al.*, 2002). Desse modo, para a PA 66, Base de Schiff livre e/ou terminal surgem como derivados da ciclopentanona. A forma livre que tem sido detectada por BALLISTRERI *et al.* (1987) e CONWAY e MARAK (1982) poderia ser formada pela aminólise da ciclopentanona livre (Reação 17) ou por reações de decomposição térmica. A decomposição poderia ser da ciclopentanona terminal (Reação 12) ou da própria Base Schiff terminal (Reação 14).

Nylon 6,6 e nylon 12,6 tendem a formar gel mais facilmente que outros nylons alifáticos (LEVCHIK *et al.*, 1999), tais como nylon 6 (MEACOCK, 1954) e outros nylons que não contêm o segmento de ácido adípico como 6,10 e 6,12 (LEVCHIK *et al.*, 1999). Esse fenômeno, que seria devido ao aparecimento de pontos de ramificações de cadeia, tem sido justificado ou pela reação de condensação de aminas alifáticas, ou pela ciclização do segmento de ácido adípico, ou ainda, pela formação de carbodiimidas (Tabela 6.7).

TABELA 6.7 Mecanismos para Ramificações e Formação de NH<sub>3</sub> para o Nylon 6,6

<i>j</i>	REAÇÕES QUÍMICAS	REFERÊNCIA
19	$2 \sim\text{NH}_2 \longrightarrow \sim\text{NH}\sim + \text{NH}_3$ $\sim\text{NH}\sim + \sim\text{NH}_2 \longrightarrow \begin{matrix} \sim\text{N}\sim \\   \\ \sim \end{matrix} + \text{NH}_3$	HILL (1954) YOSHIZAWA <i>et al.</i> (1972) KAMERBEEK <i>et al.</i> (1961)
20	$2 \sim\text{NH}_2 \longrightarrow \sim\text{NH}\sim + \text{NH}_3$ $\sim\text{NH}\sim + \sim\text{COOH} \rightleftharpoons \begin{matrix} \sim\text{N}\sim \\   \\ \text{CO}\sim \end{matrix} + \text{H}_2\text{O}$	HILL (1954), KAMERBEEK <i>et al.</i> (1961), YOSHIZAWA <i>et al.</i> (1972), PUGLISI <i>et al.</i> (2002), SCHAFER <i>et al.</i> (2007)
21	$2 \sim\text{NH}_2 \longrightarrow \sim\text{NH}\sim + \text{NH}_3$ $\sim\text{NH}\sim + \begin{matrix} \text{H}_2\text{N}-\text{C}\sim \\    \\ \text{O} \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} \sim\text{N}\sim \\   \\ \text{O}=\text{C}\sim \end{matrix} + \text{NH}_3$	PEEBLES e HUFFMAN (1971)
22	$\sim\text{NH}_2 + \begin{matrix} \sim\text{C}\sim \\    \\ \text{O} \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} \sim\text{C}\sim \\    \\ \text{N}\sim \end{matrix} + \text{H}_2\text{O}$	KAMERBEEK <i>et al.</i> (1961)
23		TWILLEY (1961) BALLISTRERI <i>et al.</i> (1987) PUGLISI <i>et al.</i> (2002)
24		WILOTH (1971) STEPAN <i>et al.</i> (1991) SCHAFER <i>et al.</i> (2007)
25	$\begin{matrix} \sim\text{C}-\text{NH}\sim \\    \\ \text{O} \end{matrix} \longrightarrow \sim\text{CH}_3 + \sim\text{N}=\text{C}=\text{O}$ $\sim\text{CH}_2-\text{N}=\text{C}=\text{O} + \begin{matrix} \text{O} \\    \\ \sim\text{CH}_2\text{NHCCH}_2\sim \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} \text{O} \\    \\ \sim\text{CH}_2\text{NCCCH}_2\sim \\   \\ \text{O}=\text{C}-\text{NCH}_2\sim \end{matrix}$	LEVCHIK <i>et al.</i> (1994)
26	$\begin{matrix} \sim\text{C}-\text{NH}\sim \\    \\ \text{O} \end{matrix} \longrightarrow \sim\text{CH}_3 + \sim\text{N}=\text{C}=\text{O}$ $3 \sim\text{N}=\text{C}=\text{O} \longrightarrow \begin{matrix} \text{O} \\    \\ \sim\text{N} \\ / \quad \backslash \\ \sim\text{N} \quad \text{N} \\ / \quad \backslash \\ \sim\text{N} \quad \text{N} \\    \quad    \\ \text{O} \quad \text{O} \end{matrix}$ $\sim\text{N}=\text{C}=\text{O} \longrightarrow \sim\text{N}=\text{C}=\text{N}\sim + \text{CO}_2$ $3 \sim\text{N}=\text{C}=\text{N}\sim \longrightarrow \begin{matrix} \sim\text{N} \\   \\ \sim\text{N} \\ / \quad \backslash \\ \sim\text{N} \quad \text{N} \\ / \quad \backslash \\ \sim\text{N} \quad \text{N} \\   \quad   \\ \sim \quad \sim \end{matrix}$	LEVCHIK <i>et al.</i> (1994) HOLLAND e HAY (2000)

Experimentos realizados entre 280-290°C, com adição de BHMT ao nylon 66 (KAMERBEEK *et al.* 1961) ou, com excesso de grupos amina para um composto análogo (YOSHIZAWA *et al.*, 1972) ou, ainda, a partir de uma amostra de nylon 66 sintetizada para ter apenas grupos amina finais (PA66-NH<sub>2</sub>)

(PUGLISI *et al.*, 2002) levaram ao aparecimento de gel, respectivamente em 3.5h, 4h e 1h de reação (Tabelas 6.2 e 6.3). Esses fatos motivaram diferentes autores a proporem a reação de formação de amina secundária (Reação 19.I) como sendo o principal sítio para ocorrência de ramificações de cadeia (HILL, 1954; PEEBLES e HUFFMAN, 1971; YOSHIKAWA *et al.*, 1972; KAMERBEEK *et al.*, 1961; SCHAFFER *et al.*, 2007). PUGLISI *et al.* (2002) inclusive, observaram experimentalmente que quando a concentração de aminas primárias ( $PA66-NH_2$ ) caiu fortemente, a concentração de aminas secundária dobrou, sendo que cerca de 20% da  $PA66-NH_2$  inicial foi recuperada como um gel insolúvel. A detecção de aminas secundárias no meio reacional, quando excesso de aminas (YOSHIKAWA *et al.*, 1972) ou  $PA66-NH_2$  (PUGLISI *et al.*, 2002) foi utilizado, corrobora a existência de um possível mecanismo de ramificações envolvendo aminas alifáticas.

PEEBLES e HUFFMAN (1971) por sua vez, observaram que a taxa de formação de gel e cor depende da taxa de remoção de voláteis de degradação. Relataram que quando nylon 66 foi aquecido acima do ponto de fusão num sistema fechado, permaneceu solúvel por longos períodos de tempo e a viscosidade intrínseca passou por um máximo e um mínimo, seguido por abrupta formação de material insolúvel, sendo que não houve mudanças visuais significativas da cor, originalmente branca. Entretanto, em sistema aberto houve rápida formação de gel e cor (amarelamento), mesmo na ausência de oxigênio (Tabela 6.2). Esse comportamento foi verificado em atmosfera de  $N_2$  e de  $CO_2$ , porém quando o gás foi injetado gás  $NH_3$  no reator aberto a formação de gel e cor foi minimizada. Concluíram que o efeito gel está relacionado à produção de  $NH_3$ , tomando como referência-base a mesma reação de formação do sítio de amina secundária (Reação 19.I). Esses resultados sugerem que a reação que produz  $NH_3$  é reversível ou que esse gás participa de outras reações laterais (STEPPAN *et al.*, 1991).

O surgimento do estado de gel seria em consequência da reação desse sítio de amina secundária com uma amina primária (Reação 19.II), dando origem a aminas terciárias (HILL, 1954; YOSHIKAWA *et al.* 1972) ou com carbonilas no interior da cadeia do polímero (Reação 22), originando grupos azo (KAMERBEEK *et al.*, 1961), ou com grupos carboxílicos terminais (Reação 20.II) (HILL, 1954; KAMERBEEK *et al.*, 1961; YOSHIKAWA *et al.*, 1972; PUGLISI *et al.*, 2002; SCHAFFER *et al.*, 2007) ou, ainda, com amidas primárias (Reação 21.II) (PEEBLES e HUFFMAN, 1971), gerando ligações amida *N,N*-substituídas (amidas terciárias) nestas duas últimas possibilidades. De fato, aminas terciárias foram detectadas por NMR no meio reacional por YOSHIKAWA *et al.* (1972). Por outro lado, evidências da Reação 20.II foram providas por NAGASAWA *et al.* (1995) e PUGLISI *et al.* (2002), ao caracterizarem produtos contendo ligações amida *N,N*-substituídas. Além disso, GARBOW *et al.* (1998) observaram por ressonância magnética que o nitrogênio alfa central do BHMT reage muito rapidamente para formar ligações amida em 8h.

Em contrapartida, em experimentos realizados entre 280-290°C, com adição do ácido 5-oxononane-1,9-dicarboxílico ao nylon 66 (KAMERBEEK *et al.*, 1961) ou excesso de grupos carboxílicos para um composto análogo (YOSHIZAWA *et al.*, 1972) ou, ainda, a partir de uma amostra de nylon 66 sintetizada para ter apenas grupos carboxílicos finais ( $PA66-COOH$ ) (PUGLISI *et al.*, 2002), o estado de gel não foi visto em 3.5h no primeiro caso, somente ocorreu após 35h no segundo caso, não tendo sido observado no último caso. Desse modo, a reação entre esse sítio e ácidos carboxílicos finais (Reação 24.II) não seria, portanto, um mecanismo provável de ramificações (KAMERBEEK *et al.*, 1961) para o nylon 66. Porém, de acordo com PUGLISI *et al.* (2002), a reação 20.II seria a única que poderia ocorrer para o nylon 6, que apresenta tendência significativamente menor para formar gel que o nylon 66.

O segundo tipo geral de mecanismo de ramificações relaciona-se à formação de Base de Schiff terminal (Tabela 6.7), através do mecanismo de ciclização do segmento de ácido adípico no polímero. Essa espécie ramificada seria o produto da aminólise da ciclopentanona terminal (Reação 23) (TWILLEY, 1961; BALLISTRERI *et al.*, 1987; PUGLISI *et al.*, 2002) ou da Base de Schiff (Reação 24) (WILOTH, 1971; STEPPAN *et al.*, 1991; SCHAFFER *et al.*, 2007). Poderia também ser formada pela reação bimolecular da ciclopentanona terminal (Reação 15) (WILOTH, 1971). WILOTH (1971) propôs esse mecanismo como alternativa ao de TWILLEY (1961). Por sua vez, o conjunto de reações suposto por TWILLEY (1961) foi baseado nos resultados de KAMERBEEK *et al.* (1961).

Embora a formação de Bases de Schiff terminal no meio tenha sido proposta por TWILLEY (1961), sem evidências experimentais deste autor, a presença destas espécies e de ciclopentanona terminal foram detectadas por BALLISTRERI *et al.* (1987) e PUGLISI *et al.* (2002). A ocorrência da Reação 23 poderia ser explicada com base no experimento análogo de BALLISTRERI *et al.* (1987), em que ciclopentanona livre na presença de HMD foi capaz de gerar Bases de Schiff (Tabela 6.3). Em especial, PUGLISI *et al.* (2002) argumentaram que a formação de Base de Schiff terminal (Reação 23) seria a principal responsável pelo efeito gel observado para o nylon 66, desde que para o nylon 6 a formação de gel não foi observada, mesmo na presença de agente acelerador de efeito gel, tal como o bisfenil-fosfito. Em contrapartida, SCHAFFER *et al.* (2007) detectaram a espécie 2,5-di(6-aminoheíl)ciclopentanona durante a reação de hidrólise ácida do polímero, cuja estrutura química é equivalente ao produto da Reação 24.

O terceiro tipo geral de mecanismo de ramificações baseia-se na polimerização de grupos isocianato. Dentre todos os autores que consideraram a possibilidade de formação de grupos isocianatos durante a degradação de nylon 66, apenas LEVCHIK *et al.* (1994) e HOLLAND e HAY (2000) têm sugerido que a presença de ramificações advém destas espécies, sendo que um número pequeno de trabalhos (KAMERBEEK *et al.*, 1961; CONWAY e MARAK, 1982; BALLISTRERI *et al.*, 1987; HOLLAND e HAY, 2000) têm efetivamente detectado experimentalmente grupos isocianatos. LEVCHIK *et al.* (1994) e



HOLLAND e HAY (2000) propuseram então, como possíveis mecanismos de ramificações: a reação de grupos isocianatos com grupos amida no interior do polímero (Reação 25), a trimerização de grupos isocianato e a trimerização de carbodiimida (Reação 26). A base para esses mecanismos foi a observação da existência de carbodiimidas no meio reacional, cuja formação é explicável pela dimerização de grupos isocianato. Além disso, estudos de FTIR de HOLLAND e HAY (2000) evidenciaram que o nitrogênio do grupo amida estaria envolvido na reação de ramificação. Esse mecanismo justifica a observação de que  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$  foram os produtos gerados em maior quantidade. Particularmente, LEVCHIK *et al.* (1994) não detectaram grupos isocianatos, mas alegaram que tais espécies dimerizaram para dar carbodiimidas ou reagiram com grupos amina (Tabela 6.5).

SCHAFFER *et al.* (2007) concluíram que diferentes mecanismos de ramificações ocorrem simultaneamente para o nylon 66. Monitoraram o teor de BHMT submetendo o polímero à hidrólise após polimerização. O BHMT seria o produto da hidrólise de grupos amina secundárias e de amidas terciárias. Observaram então que o elevado grau de insolubilidade do polímero, assim como a intensidade do aumento do torque no reator, da viscosidade relativa e da concentração de  $\text{NH}_3$  eram muito superiores ao que poderia ser explicado pela proporção de aumento da concentração de BHMT medido. Esse fato fez-los concluir que, o mecanismo de ramificações descrito pela Reação 20 não poderia isoladamente justificar a intensidade do estado de gel observado para o nylon 66 e que, portanto, pelo menos um mecanismo adicional de ramificações estaria ocorrendo simultaneamente.

Outro aspecto fundamental da MSP, pouco estudado quantitativamente para a SSP, é o efeito de amarelamento do nylon 66 ao longo da polimerização. Isso significa que um mecanismo proposto para o nylon 66 deve contemplar a formação de substâncias cromóforas, que nesse caso poderiam ser grupos vinílicos, Bases de Schiff etc. O mecanismo via carbodiimida também poderia explicar a coloração observada para a resina, pois dá origem a estruturas conjugadas (HOLLAND e HAY, 2000).

Na realidade, muitos mecanismos diferentes têm sido propostos para explicar a polimerização de nylon 66, haja vista o conjunto de reações que cada autor propõe como sendo provável (Tabelas 6.3 - 6.8). É muito provável que grande parte destes mecanismos ocorra simultaneamente, sendo a predominância relativa determinada por pequenas mudanças nas condições operacionais, que afetam a seletividade destas reações orgânicas. A presença de aditivos químicos de processo, por exemplo, pode diminuir significativamente a temperatura *onset* de decomposição, tal como foi observado por LEVCHIK *et al.* (1994) e HORNSBY *et al.* (1996), ao adicionarem, respectivamente, polifosfato de amônio e hidróxido de magnésio ao nylon 66. Embora esse último, não tenha aparentemente mudado nem a natureza nem a

quantidade de subprodutos formados. PUGLISI *et al.* (2002) reportaram que a adição de apenas 0,1 %m/m de bisfenil-fosfito é capaz de levar o sistema ao estado completo de gel em apenas 15min.

GIJSMAN *et al.* (2002) têm citado como sendo relevante a influência do sistema de pirólise utilizado, pois observaram ciclopentanona no efluxo gasoso a 600°C durante a pirólise dentro do espectrômetro de massa, mas não verificaram em reatores de autoclave entre 400-450°C. As diferenças entre tais experimentos foram a temperatura, a taxa de aquecimento e a quantidade de amostra degradada. A diferença de temperatura não é a justificativa mais provável desde que a formação de ciclopentanona tem sido reportada entre 200°C-1000°C. Parece mais razoável supor que, a menor quantidade de amostra usada e a mais alta taxa de aquecimento usada no espectrômetro favorecem que a ciclopentanona evapore antes de reagir, enquanto que em autoclaves, teria suficiente tempo para reagir, explicando desta forma a não observação desta espécie, mas apenas de seus derivados (GIJSMAN *et al.*, 2002).

Outro fator que justificaria as diferentes espécies detectadas na Tabela 6.2 é a seleção da técnica de caracterização e a interpretação relativa de resultados. É fato que a titulação, técnica de medição amplamente usada para o nylon 66, tende a superestimar a concentração de grupos amina terminais, pois muitos dos subprodutos identificáveis (Bases de Schiff, Bases de Schiff terminal, piridinas etc), também possuem funcionalidades básicas (SCHAFFER *et al.*, 2007), enquanto que, do ponto de vista de interpretação de resultados, diferentes atribuições para picos de mesma massa molar em espectros de FD-MS e FI-MS têm sido observadas. A exemplo, BALLISTRERI *et al.* (1987) atribuíram o pico 85 à ciclopentanona livre, mas CONWAY E MARAK (1982) afirmaram que poderia ser o ciclohexano, o 1-hexeno ou a ciclopentanona livre. Para o pico 227, BALLISTRERI *et al.* (1987) atribuíram ao composto análogo da ciclopentanona terminal (Tabela 6.3), de estrutura similar às espécies propostas por TWILLEY (1961) e WILOTH (1971). Porém CONWAY E MARAK (1982) relacionaram-no ao produto da Reação 04 (Tabela 6.5), cujos grupos finais são alquil e amida primária. Esta última espécie também tem sido atribuída ao pico 226 por diversos autores (DUSSEL *et al.*, 1976; LUDERWALD *et al.*, 1978; BAHN *et al.*, 1984; SCHULTEN e PLAGE, 1988). Particularmente, LUDERWALD *et al.* (1978) interpretaram o pico 226 como sendo referente à espécie contendo grupos finais alquil e amida primária quando a amostra foi degradada à 400°C, reatribuindo-o ao monômero cíclico quando a degradação foi feita à 170°C. Para BALLISTRERI *et al.* (1987), esse pico no nylon 66 é devido à ciclopentanona terminal (na forma monomérica).

Todas essas incertezas provavelmente explicam a inexistência de modelos fenomenológicos incluindo reações laterais com parâmetros estimados para a polimerização do nylon 66, salvo os trabalhos de STEPPAN *et al.* (1991) para a MSP e de SRINIVASAN *et al.* (1998) para a SSP. O modelo de STEPPAN *et al.* (1991) tem sido amplamente usado (CHOI e LEE, 1996; GIUDICI *et al.*, 1997; GIUDICI *et al.*, 1997; GIUDICI *et al.*, 1998; RUSSEL, 1998; GIUDICI *et al.*, 1999; GIUDICI *et al.*, 1999; NISOLI *et al.*, 2004,

PIMENTEL e GIUDICI, 2006) na literatura. Ele é capaz de representar além da reação de policondensação, a diminuição de grupos carboxílicos (Reação 10), o aumento de grupos amina e a presença de ciclopentanona terminal (Reação 09), a geração de amônia e efeito gel como consequência da presença de Base de Schiff terminal (Reação 24), bem como a possibilidade de geração de CO<sub>2</sub> na ausência de água (Reação 12), desde que, em sistemas abertos, a água é continuamente removida do meio. Todavia, aspectos relevantes que têm sido reportados, tais como a formação de ciclopentanona livre e a reação de condensação de aminas que dá origem a aminas secundárias e terciárias foram negligenciados no modelo de STEPPAN *et al.* (1991). As previsões desse modelo foram comparadas aos dados experimentais da polimerização do nylon 612 entre 263-289°C sob 0,01-0,12% m/m de umidade (SCHAFFER *et al.*, 2003) e do nylon 66 280-300°C sob 0,02-0,14% m/m de umidade (SCHAFFER *et al.*, 2007) na corrente gasosa na MSP. No primeiro caso, os autores relataram que o modelo previu bem o comportamento do nylon 612, entretanto para o nylon 66, SCHAFFER *et al.* (2007) concluíram que o modelo mostrou boa concordância com os dados experimentais de grupos carboxílicos, de tempo para formação de gel e de CO<sub>2</sub> na presença de alto teor de umidade, porém apresentou consideráveis desvios na predição de grupos amina, NH<sub>3</sub> e CO<sub>2</sub> sob baixo teor de umidade. Supuseram então que a omissão de equações químicas importantes justificaria a previsão pobre observada para algumas das espécies.

**TABELA 6.8 Reações de Troca por Aminólise e Acidólise para o Nylon 6,6**

<i>j</i>	REAÇÕES QUÍMICAS	REFERÊNCIA
27	$\text{---NH}_2 + \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{---C} \\   \\ \text{NH} \\   \\ \text{---} \end{array} \rightleftharpoons \text{---NH---C(=O)---} + \begin{array}{c} \text{NH}_2 \\   \\ \text{---} \end{array}$	SRINIVASAN <i>et al.</i> (1998)
28	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{---C---OH} \end{array} + \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{---C} \\   \\ \text{NH} \\   \\ \text{---} \end{array} \rightleftharpoons \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{---C---NH---} \\   \\ \text{---} \end{array} + \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{---C---OH} \end{array}$	SRINIVASAN <i>et al.</i> (1998)

Em relação ao modelo de SRINIVASAN *et al.* (1998) para a SSP, sua estrutura não descreve produtos gasosos, mas exclusivamente a policondensação e reações de troca (Tabela 6.8). Consideraram estritamente as reações de troca do tipo amina-amida (aminólise), pois as taxas destas reações seriam maiores do que as reações de troca do tipo ácido-amida (acidólise). Nas reações de troca (Reações 27 e 28), grupos funcionais presentes nos reagentes reaparecem nos produtos, desse modo não afetam a massa molar média do polímero, não sendo, portanto, reações fundamentalmente importantes.

TABELA 6.9 Reações Químicas Propostas por esta Tese para o Nylon 6,6

<i>j</i>	REAÇÕES QUÍMICAS
29	<p><b>Policondensação entre Grupos Carboxamida</b></p> $2 \text{---CONH(CH}_2\text{)}_6\text{NH}_2 \rightleftharpoons \text{---NH}\left[\text{CO(CH}_2\text{)}_4\text{CONH(CH}_2\text{)}_6\text{NH}\right]\text{CO---} + \text{H}_2\text{N(CH}_2\text{)}_6\text{NH}_2$
30	<p><b>Policondensação entre Grupos Amido-Ácido e Hexametilenodiamina</b></p> $\text{---NHCO(CH}_2\text{)}_4\text{COOH} + \text{H}_2\text{N(CH}_2\text{)}_6\text{NH}_2 \rightleftharpoons \text{---CONH(CH}_2\text{)}_6\text{NH}_2 + \text{H}_2\text{O}$
31	<p><b>Mecanismo de Reação do <math>\alpha</math>-Hidrogênio-Adição Nucleofílica-Eliminação-Reação do <math>\alpha</math>-Hidrogênio</b></p> $\begin{aligned} &\text{---CONH(CH}_2\text{)}_6\text{NH}_2 + \text{Cyclopentanone} \rightleftharpoons \text{Cyclopentanone-CH}_2\text{(CH}_2\text{)}_6\text{NHCO---} + \text{NH}_3 \\ &\text{---CONH(CH}_2\text{)}_6\text{NH}_2 + \text{Cyclopentanone-CH}_2\text{(CH}_2\text{)}_6\text{NHCO---} \rightleftharpoons \text{Cyclopent-2-en-1-yl-CH}_2\text{(CH}_2\text{)}_6\text{NHCO---} + \text{H}_2\text{O} \\ &\text{---CONH(CH}_2\text{)}_6\text{NH}_2 + \text{Cyclopent-2-en-1-yl-CH}_2\text{(CH}_2\text{)}_6\text{NHCO---} \rightleftharpoons \text{---CONH(CH}_2\text{)}_6\text{Cyclopent-2-en-1-yl-CH}_2\text{(CH}_2\text{)}_6\text{NHCO---} + \text{NH}_3 \end{aligned}$
32	<p><b>Mecanismo de Reação do <math>\alpha</math>-Hidrogênio- Reação do <math>\alpha</math>-Hidrogênio-Adição Nucleofílica-Eliminação</b></p> $\begin{aligned} &2 \text{---CONH(CH}_2\text{)}_6\text{NH}_2 + \text{Cyclopentanone} \rightleftharpoons \text{---CONH(CH}_2\text{)}_6\text{Cyclopentanone-CH}_2\text{(CH}_2\text{)}_6\text{NHCO---} + 2 \text{NH}_3 \\ &\text{---CONH(CH}_2\text{)}_6\text{NH}_2 + \text{---CONH(CH}_2\text{)}_6\text{Cyclopentanone-CH}_2\text{(CH}_2\text{)}_6\text{NHCO---} \rightleftharpoons \text{---CONH(CH}_2\text{)}_6\text{Cyclopent-2-en-1-yl-CH}_2\text{(CH}_2\text{)}_6\text{NHCO---} + \text{H}_2\text{O} \end{aligned}$

Adicionalmente, na Tabela 6.9 são apresentadas reações químicas consideradas possíveis durante a polimerização de nylon 66 propostas por esta tese. Em lugar da abordagem tradicional que adota como grupo amínico terminal estritamente a amina primária ( $R-NH_2$ ), nesta tese será considerado o grupo carboxamida ( $R-CONH(CH_2)_6NH_2$ ). A carboxamida é, neste caso, uma função amida *N*-substituída (i.e amida secundária). Por analogia, em vez de considerar apenas o grupo carboxílico ( $R-COOH$ ) será adotado como grupo terminal o grupo amido-ácido ( $R-NHCO(CH_2)_4COOH$ ). Esta mudança na representação da funcionalidade terminal permite que a ocorrência de mais subprodutos quimicamente possíveis seja prevista.

A Reação 29 (Tabela 6.9) é uma policondensação que leva em conta a formação de HMD, até então negligenciado nos modelos anteriores. A presença de HMD tem sido muito reportada (ACHHAMMER *et*

*al.*, 1951; GOODMAN, 1954; KORSHAK *et al.*, 1958; EDEL e ETIENNE, 1961; PEEBLES e HUFFMAN, 1971; DUSSEL *et al.*, 1976; CONWAY e MARAK, 1982; BALLISTRERI *et al.*, 1987; NAGASAWA *et al.*, 1995) para o nylon 66, não raro em grandes quantidades, reiterando a possibilidade de sua formação durante a polimerização. A exemplo, espectros de CI-MS de BALLISTRERI *et al.* (1987) mostraram que a intensidade do pico desse monômero, embora mais baixa que o pico de grupos amina terminais, foi relativamente alta e comparável à produção de Base de Schiff e de isocianato de aminohexametileno.

HMD uma vez gerado pode reagir com grupos amido-ácido terminais produzindo o grupo carboxamida terminal e água (Reação 30). Esta reação, embora não contribua diretamente para a geração da PA 66, é fundamental. Caso, o meio apresente alta concentração de HMD, ou reduzido teor de água na fase gasosa, o equilíbrio químico tenderá a aumentar a razão molar entre grupos finais amido-ácido/carboxamida, afetando assim as propriedades do polímero, tais como sua capacidade de tingimento. A Reação 30 está inclusive de acordo com os dados experimentais de SCHAFFER *et al.* (2007) em 2h de MSP. Em dois experimentos distintos, a temperatura foi fixada em  $285,5 \pm 0,5^\circ\text{C}$  e o teor de umidade na corrente do gás foi variada de 0,13% para 0,03%. Os grupos amina cresceram respectivamente de  $70 \rightarrow 95 \text{ eq.mg}^{-1}$  e de  $40 \rightarrow 145 \text{ eq.mg}^{-1}$ , enquanto que os grupos carboxílicos caíram respectivamente de  $45 \rightarrow 39 \text{ eq.mg}^{-1}$  e  $102 \rightarrow 30 \text{ eq.mg}^{-1}$ . Ou seja, a redução de umidade no gás afluente ao reator, promoveu um crescimento do incremento de grupos amina de  $25 \text{ eq.mg}^{-1}$  para  $125 \text{ eq.mg}^{-1}$  e queda do incremento de grupos carboxílicos de  $6 \text{ eq.mg}^{-1}$  para  $72 \text{ eq.mg}^{-1}$ . A Reação 30 reversa é mais favorável por aquecimento e na presença de ácidos fortes no meio. Isto sugere que, a degradação hidrolítica de carboxamidas é mais provável na MSP do que na SSP, sendo desfavorecida pela progressiva redução de acidez do meio (tal como a diminuição de ácidos carboxílicos no tempo).

Os mecanismos de ramificações proposto nesta tese (Reações 31 e 32), embora análogos à Reação 24, prevêem a substituição de  $\alpha$ -hidrogênio pelo ataque de um nucleófilo diretamente na ciclopentanona livre. Este tipo de reação é bastante favorável para a ciclopentanona, pois esta substância coexiste em equilíbrio com sua forma isomérica enólica, o ciclopenten-1-ol, assim como é típico para cetonas em geral. A taxa com que esse equilíbrio é atingido é acelerada pelo efeito catalítico do meio ácido. Por outro lado, a presença do grupo imina no anel (Base de Schiff) tende a diminuir a reatividade de  $\alpha$ -hidrogênios. Ou seja, do ponto de vista de reatividade, a formação de um derivado 2,5-disubstituído é mais provável a partir da ciclopentanona livre (Reações 31 e 32) do que a partir da Base de Schiff (Reação 24). Inclusive porque a concentração de ciclopentanona livre no meio é provavelmente bem maior do que de Base de Schiff. Deste modo, a formação da Base de Schiff 2,5 disubstituída pelas Reações 31 e 32 são hipóteses não descartadas e alternativas/paralelas à Reação 24. Isto significa dizer que a identificação da espécie 2,5-di(6-aminohexil)ciclopentanona por SCHAFFER *et al.* (2007) pode representar uma evidência experimental não apenas da Reação 24, mas das Reações 31 e/ou 32.

**TABELA 6.10 Resumo de Reações Laterais e Degradação Fundamentais em Discussão para MSP**

REAÇÕES MAIS PROVÁVEIS DE SEREM QUANTITATIVAS	FATOS
<b>Reações de Amina Secundária - O nitrogênio α do BHMT reage muito rapidamente (GARROW <i>et al.</i>, 1998)</b>	
$\text{---NH---} + \text{---NH}_2 \longrightarrow \text{---N---} + \text{NH}_3$	<p>Amina terciária detectada por YOSHIZAWA <i>et al.</i> (1972) em 3h e 65h apenas na presença de excesso de aminas. Deduz-se que, é uma reação de ocorrência mais provável para a MSP do que para a SSP.</p>
$\text{---NH---} + \text{---COOH} \rightleftharpoons \text{---N---CO---} + \text{H}_2\text{O}$	<p>Amida terciária detectada por NAGASAWA <i>et al.</i> (1995) e PUGLISI <i>et al.</i> (2002).</p>
<b>Decomposição de Grupos Carboxílicos Terminais – Liberação de CO<sub>2</sub> desde 160°C (EDEL e ETIENE, 1961)</b>	
$\text{---NHCO(CH}_2)_4\text{COOH} \longrightarrow \text{---NH}_2 + \text{Cyclopentanone} + \text{CO}_2$	<p>Reação unimolecular observada para o ácido adípico. Essa reação dispensa o uso de bases específicas; bastam calor e qualquer espécie temporariamente protonável no meio (RENZ e CORMA, 2004).</p>
$\text{---NHCO(CH}_2)_4\text{COOH} \longrightarrow \text{---NHCO-Cyclopentanone} + \text{H}_2\text{O}$	<p>Independente das incertezas sobre a ocorrência de cada uma destas duas reações, o produto da descarboxilação global é idêntico ao obtido para o ácido adípico. Porém, a formação de ciclopentanona terminal contradiz o mecanismo de decomposição do ácido adípico em única etapa. A hidrólise de amidas é favorável na presença de ácidos fortes.</p>
$\text{---NHCO-Cyclopentanone} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{---NH}_2 + \text{Cyclopentanone} + \text{CO}_2$	
<b>Decomposição ao Longo da Cadeia – A degradação da N,N'-butil adipamida gera CO<sub>2</sub>, aminas e derivados da CP (GOODMAN, 1954)</b>	
$\text{---NHCO(CH}_2)_4\text{CONH---} \longrightarrow \text{---NHCO-Cyclopentanone} + \text{---NH}_2$	<p>Poderia explicar a decomposição da N,N'-butil adipamida em T &gt; 300°C, mas não da N-(2-acetoxietil)-N-etilacetamida, que decompôs a ligação éster à 240°C. Reação não demonstrada na faixa de temperatura da SSP.</p>
<b>Decomposição da Ciclopentanona Terminal – Ciclopentanona Terminal, Isocianatos e Base de Schiff no meio têm sido detectados</b>	
$\text{---NHCO-Cyclopentanone} \longrightarrow \text{Cyclopentanone} + \text{CO}_2$	<p>Proposição de WILOTH (1971). O uso de isótopos para um composto análogo à ciclopentanona terminal elucidaria diferenças mecanísticas em diferentes temperaturas, entre a reação ao lado e a seguinte.</p>
$\text{---NHCO-Cyclopentanone} \longrightarrow \text{R-N=C=O} + \text{Cyclopentanone}$	<p>Reação equivalente à observada para um composto análogo à Base de Schiff terminal entre 210-220°C. Isso sugere que, essa reação seja também provável para a ciclopentanona terminal nessa temperatura.</p>
<b>Reações Baseados no Mecanismo de Enolização – Iminas e Enaminas têm sido observadas experimentalmente</b>	
$2\text{---CONH(CH}_2)_6\text{NH}_2 + \text{Cyclopentanone} \rightleftharpoons \text{---CONH(CH}_2)_6\text{N(CH}_2)_6\text{N(CH}_2)_6\text{NCO---} + 2\text{NH}_3$	<p>SCHAFFER <i>et al.</i> (2007) detectaram 2,5-di(6-aminohexil)ciclopentanona após hidrólise ácida do polímero degradado e interpretaram como evidência desse mecanismo.</p>
$2\text{---CONH(CH}_2)_6\text{NH}_2 + \text{Cyclopentanone} \rightleftharpoons \text{---CONH(CH}_2)_6\text{N(CH}_2)_6\text{NCO---} + 2\text{NH}_3$	<p>Extensão da reação proposta por MACKERRON e GORDON (1985), capaz de justificar a presença de ciclopentanona 2,5-disubstituída.</p>
<b>Reações de Adição Nucleofílica-Eiminação – Iminas e Enaminas têm sido observadas experimentalmente</b>	
$\text{Cyclopentanone} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Cyclopentanone} + \text{---NH}_2$	<p>Reação observada entre o HMD e a ciclopentanona por BALLISTRERI <i>et al.</i> (1987). Iminas são facilmente hidrolisáveis. Algumas cetonas reagem reversivelmente com aminas secundárias gerando enaminas.</p>
$\text{---NHCO-Cyclopentanone} + \text{---CONH(CH}_2)_6\text{NH}_2 \longrightarrow \text{---NHCO-Cyclopentanone} + \text{H}_2\text{O}$	<p>Base de Schiff terminal observada nos espectros de BALLISTRERI <i>et al.</i> (1987) e PUGLISI <i>et al.</i> (2002). O produto dessa reação simultaneamente substituído nas posições 2 e 5 não foi detectado.</p>
$\text{---CONH(CH}_2)_6\text{N(CH}_2)_6\text{NCO---} + \text{---CONH(CH}_2)_6\text{NH}_2 \rightleftharpoons \text{---CONH(CH}_2)_6\text{N(CH}_2)_6\text{NCO---} + \text{H}_2\text{O}$	<p>A espécie detectada por SCHAFFER <i>et al.</i> (2007) não é evidência inequívoca do mecanismo de ramificações a partir da Base Schiff, pois a mesma Base de Schiff 2,5-disubstituída poderia ser obtida pela enolização direta da ciclopentanona, seguida pela reação ao lado.</p>



negligenciada no modelo proposto, pois mesmo para a MSP, quando detectados, em geral apresentam-se em menor quantidade comparativamente aos macro-efeitos. Além disso, embora tenha sido observado para um composto análogo que entre 210-220°C (i.e. temperaturas da SSP) a Base de Schiff terminal decompõe-se em grupos isocianatos, essa reação não foi considerada uma vez que não existem evidências experimentais de formação desse grupo azo em quantidades relevantes durante a SSP. Há, ainda, substâncias irrelevantes para a modelagem da SSP, pois não contribuem significativamente para os macro-efeitos, tais como as espécies policíclicas derivadas da ciclopentanona, lactamas etc.

Portanto, o modelo para a SSP proposto nesta tese (Figura 6.1), considera quatro reações baseadas no mecanismo de policondensação: crescimento do polímero pela formação de amidas secundárias (Reação 6.1.1), formação do monômero HMD (Reação 6.1.2), geração de água na presença de excesso de HMD e vice-versa (Reação 6.1.3) e geração de material de baixa solubilidade devido à formação de amidas terciárias (Reação 6.1.5). Esta última reação pressupõe que a reação de condensação de aminas, que origina o sítio de amina secundária (Reação 6.1.4), também seja incluída. Espécies ramificadas são indesejáveis durante a polimerização, pois afetam a elasticidade e a resistência à fadiga em fibras industriais. Deste modo, o teor de BHMT, quantificado após hidrólise do polímero degradado, deve ser menor que 0,2mg.Kg<sup>-1</sup> (SHIMIZU e MIYAZAKI, 1990), segundo especificações comerciais. Esse teor corresponderia à concentração global de amina secundária e terciária sendo inferior a 0,9mmol.Kg<sup>-1</sup>. Tais reações de policondensação ocorrem tanto para a MSP quanto para a SSP, a partir de aminas primárias (Reações 6.1.1, 6.1.2 e 6.1.3) e secundárias (Reação 6.1.5). Invariavelmente, quando o nucleófilo é uma amina atacando uma carbonila de ácidos carboxílicos, a reação resultante será (poli)condensação, pois, embora aminas alifáticas sejam quase tão básicas quanto a amônia, são também bases mais fracas do que o íon hidróxido, implicando que ácidos carboxílicos não são susceptíveis à substituição acílica por aminas (MORRISON e BOYD, 1992).

Uma única reação de degradação térmica foi considerada, a Reação 6.1.6, que poderia justificar a observação experimental de liberação de CO<sub>2</sub> desde 160°C reportada por EDEL e ETIENE (1961). Parece razoável admitir que a reação de descarboxilação terminal para o nylon 66 ocorra de forma análoga à do ácido adípico e seja relativamente mais quantitativa em temperaturas baixas do que a ruptura da ligação amida, desde que decomposições análogas (MORRISON e BOYD, 1992) para diácidos em temperaturas inferiores à da SSP são bastante conhecidas. Além disso, quando o *N*-(2-acetoxietil)-*N*-etilacetamida, composto análogo à PA 66, foi aquecido a 240°C, a ligação amida não quebrou. Este fato suscita a hipótese de que a ciclopentanona deve ser encontrada principalmente em sua forma livre no lugar de sua forma de grupo terminal na SSP, considerando que a formação de ciclopentanona terminal dada pela Reação 09, adotada no modelo de STEPPAN *et al.* (1991), seria menos significativa quando comparada à reação de descarboxilação de grupos ácidos terminais na SSP. Tanto a ciclopentanona terminal quanto a base de Schiff terminal (Reação 23) têm sido ambas



detectadas por BALLISTRERI *et al.* (1987) e PUGLISI *et al.* (2002), respectivamente em 400°C e 290°C. Entretanto, para a faixa de temperaturas da SSP, a variedade de ciclopentanona terminal mais provável corresponderia à espécie oriunda da Reação 6.1.8 (Figura 6.1), produto da reação com o íon enolato da ciclopentanona livre (Figura 6.1). Esta hipótese é também consistente com a observação experimental de EDEL e ETIENNE (1961), de que a *n*-hexilamina é o principal produto de degradação primária entre 180-200°C e, sobretudo, consistente com os derivados  $\alpha$ -monosubstituídos de SOTO-VALDEZ e GRAMSHAW (2000), quem identificaram em maior quantidade sucessivamente, a ciclopentanona livre, a 2-ciclopentilciclopentanona e a 2-etilciclopentanona em apenas 2h de reação à 200°C. Ela é também consistente com MACKERRON e GORDON (1985), cujos principais produtos a 220°C foram a ciclopentanona livre, CO<sub>2</sub>, 2-ciclopentilciclopentanona e 2-etil-ciclopentanona, tendo sido esta última o derivado mais abundante da ciclopentanona encontrado, entre outros  $\alpha$ -substituintes de comprimento de cadeia entre 1 a 6 átomos de carbono também detectados. Do ponto de vista químico, a formação de derivados 2,5-disubstituídos é também possível nessa faixa de temperatura, embora numa proporção muito menor, considerando o tempo frequentemente projetado para este tipo de processo industrial. Por esta razão, a Reação 6.1.8 foi representada no modelo proposto em apenas uma etapa para a SSP.

A Reação 6.1.7 que dá origem à Base de Schiff foi também incluída. Trata-se de uma adição nucleofílica-eliminação à carbonila cetônica, que ocorre reversivelmente, gerando imina e água. Este tipo de reação foi observada por BALLISTRERI *et al.* (1987), usando HMD em vez de grupos carboxamida, sem a presença de nylon 66 a 400°C (Tabela 6.1). Em particular, o meio ácido exerce efeito catalítico sobre boa parte das reações da Figura 6.1, inclusive sobre as Reações 6.1.7 e 6.1.8, porém o avanço destas é limitado pela concorrência com as reações de autocondensação da ciclopentanona durante a SSP.

Nem a formação de Base de Schiff terminal (Reação 23) nem de Base de Schiff 2,5-disubstituída (Reações 24, 31 ou 32) foi considerada, pois a caracterização destas não tem sido conduzida nos estudos encontrados para a SSP. Muito embora a ciclopentanona 2,5-disubstituída tenha sido detectada por SCHAFFER *et al.* (2007) após hidrólise do polímero degradado, assim como Base de Schiff e Base de Schiff terminal têm sido reportadas por diversos autores (BALLISTRERI *et al.*, 1987; PUGLISI *et al.*, 2002; PEEBLES e HUFFMAN, 1971; CONWAY e MARAK, 1982; SCHAFFER *et al.*, 2007) para a MSP. A formação destas espécies a partir de um mecanismo de ramificações induziria a formação de gel na MSP, é fato que a coexistência de reações de ramificação pode ser detectada pelo surgimento de material insolúvel e/ou titulação de amina secundária. Entretanto, mesmo as amostras de nylon 66 polimerizadas durante 8h foram facilmente solubilizadas em ácido fórmico, descartando assim a hipótese de quantidades relevantes de material insolúvel presente e respaldando que o custo da não inclusão destas duas últimas espécies no modelo é aceitável na SSP.

## 6.2.2 Modelo Cinético

Na rota de Esterificação para a formação de PET, quando na ausência de catalisador externo, o próprio ácido que participa como monômero catalisa a SSP. Este fato tem levado alguns poucos trabalhos de PET a expressarem a taxa de policondensação através de cinética de terceira ordem (FAZENDA, 1993), de grau 2 em relação à concentração de ácido e de grau 1 para os grupos hidroxilas. Porém, para o nylon 66 é relativamente comum (Tabela 6.1) descrever a reação de poliamidação como sendo de segunda ordem em relação à concentração de ácido e de primeira para os grupos amina. Esta abordagem é mostrada na Tabela 6.11, mas a estimação de parâmetros também foi feita considerando cinética global de ordem dois (i.e. grau 1 para grupos ácidos e 1 para grupos amina) (Tabela 6.12). De fato, tem sido observado experimentalmente que polímeros contendo grupos carboxílicos em excesso em relação à concentração de grupos amina polimerizam muito mais rápido do que no caso contrário (ZIMMERMAN e KOHAN, 2001). Na Tabela 6.12, os índices em  $\Gamma_{3=4}$  significam que a reação química 3 para o modelo cinético reduzido da PA 66 é a mesma reação 4 para o modelo da PA 66 apresentado na Tabela 6.11, ambos com base na Figura 6.1.

**TABELA 6.11 Modelo Cinético da PA 66**

TAXAS LÍQUIDAS CINÉTICAS POR REAÇÃO	TAXAS LÍQUIDAS CINÉTICAS POR ESPÉCIES
$\Gamma_1 = k_1 e_{aa} \left( e_{aa} e_c - \frac{Lw}{\kappa_1} \right)$	$\mathfrak{R}_w = \Gamma_1 + \Gamma_3 + \Gamma_5 + \Gamma_7$
$\Gamma_2 = k_2 \left( e_c^2 - 2 \frac{Lhmd}{\kappa_2} \right)$	$\mathfrak{R}_{hmd} = \Gamma_2 - \Gamma_3$
$\Gamma_3 = k_3 \left( 2e_{aa} hmd - \frac{e_c w}{\kappa_3} \right)$	$\mathfrak{R}_a = \Gamma_4 + \Gamma_8$
$\Gamma_4 = k_4 e_c^2$	$\mathfrak{R}_d = \Gamma_6$
$\Gamma_5 = k_5 \left( e_{aa} S - \frac{Bw}{\kappa_5} \right)$	$\mathfrak{R}_{cp} = \Gamma_6 - \Gamma_7 - \Gamma_8$
$\Gamma_6 = k_6 e_{aa}$	$\mathfrak{R}_{e_c} = -\Gamma_1 - 2\Gamma_2 - 2\Gamma_4 + \Gamma_6 - \Gamma_7 - \Gamma_8$
$\Gamma_7 = k_7 \left( e_c cp - \frac{e_{sb} w}{\kappa_7} \right)$	$\mathfrak{R}_{e_{aa}} = -\Gamma_1 - \Gamma_3 - \Gamma_5 - \Gamma_6$
$\Gamma_8 = k_8 \left( e_c cp - \frac{e_{cp} a}{\kappa_8} \right)$	$\mathfrak{R}_{e_a} = \Gamma_4 - \Gamma_5$
	$\mathfrak{R}_L = \Gamma_1 + \Gamma_2$
	$\mathfrak{R}_B = \Gamma_5$
	$\mathfrak{R}_{e_{sb}} = \Gamma_7$
	$\mathfrak{R}_{e_{cp}} = \Gamma_8$

**TABELA 6.12 Modelo Cinético Reduzido da PA 66**

TAXAS LÍQUIDAS CINÉTICAS POR REAÇÃO	TAXAS LÍQUIDAS CINÉTICAS POR ESPÉCIES
$\Gamma_{1=1} = k_1 e_{aa}^{\ominus} \left( e_{aa} e_c - \frac{Lw}{\kappa_1} \right) \begin{cases} \Upsilon = 2, \Theta = 0 \\ \Upsilon = 3, \Theta = 1 \end{cases}$	$\mathfrak{R}_w = \Gamma_1$
$\Gamma_{2=2} = k_2 \left( e_c^2 - 2 \frac{Lhmd}{\kappa_2} \right)$	$\mathfrak{R}_{hmd} = \Gamma_2$
$\Gamma_{3=4} = k_3 e_c^2$	$\mathfrak{R}_a = \Gamma_3 + \Gamma_5$
$\Gamma_{4=6} = k_4 e_{aa}$	$\mathfrak{R}_d = \Gamma_4$
$\Gamma_{5=8} = k_5 \left( e_c cp - \frac{e_{cp} a}{\kappa_5} \right)$	$\mathfrak{R}_{cp} = \Gamma_4 - \Gamma_5$
	$\mathfrak{R}_{e_c} = -\Gamma_1 - 2\Gamma_2 - 2\Gamma_3 + \Gamma_4 - \Gamma_5$
	$\mathfrak{R}_{e_{aa}} = -\Gamma_1 - \Gamma_4$
	$\mathfrak{R}_{e_a} = \Gamma_3$
	$\mathfrak{R}_L = \Gamma_1$
	$\mathfrak{R}_{e_{cp}} = \Gamma_5$

A discussão sobre a ordem cinética é tema recorrente na literatura para a SSP do nylon 66. Isto ocorre porque alguns autores, aparentemente em desacordo com a Teoria de FLORY (1975), obtêm boas previsões usando um modelo de terceira ordem mesmo na ausência de catalisador externo (ZIMMERMAN e KOHAN, 2001) ou pela utilização de um simples modelo de lei de potência no tempo (PAPASPYRIDES *et al.*, 2006). Em uma tentativa de generalização tem sido proposto que a cinética muda de segunda (em baixas conversões) para terceira ordem (altas conversões) com o grau de avanço da reação. De acordo com ZIMMERMAN e KOHAN (2001) as diferenças na ordem cinética estariam relacionadas ao teor relativo de íons presentes no meio reacional. Ou seja, para baixas conversões as espécies de baixa massa molar são predominantemente iônicas, ao contrário da operação em regiões de mais alta temperatura e/ou com mais alta massa molar, em que a forma não iônica do polímero prevalece.

Flory teria observado desvios da cinética de terceira ordem para tempos muito curtos, onde a constante dielétrica é máxima (MALLON e RAY, 1998b), porém considerou mais plausível explicar esses desvios em termos da variação da constante dielétrica do meio do que em termos de variação da ordem cinética. Além disso, experimentos mostram que a variação da constante dielétrica entre 5-25 é capaz de mudar a constante de dissociação dos grupos ácidos em mais de três ordens de grandeza (ROSES, 1993), durante a reação ácido-base entre os monômeros da PA 66. Deste modo, por exemplo, MALLON e RAY (1998b) re-expressaram a constante cinética da MSP incluindo um termo adicional, relacionando a constante dielétrica do meio à temperatura, através de um decaimento exponencial.

De modo geral, considerando que os grupos finais se situam em regiões não-cristalinas, a taxa de reação da SSP é menor que a prevista. Decerto em consequência das energias de ativação da poliamidação e difusão de grupos finais no sólido serem mais próximas entre si do que na MSP, onde a polimerização não seria controlada por difusão segmental (ZIMMERMAN e KOHAN, 2001). A constante de equilíbrio por sua vez é também mais baixa quando comparada à MSP (ZIMMERMAN e KOHAN, 2001). Todos os modelos de partícula na Tabela 6.1 representaram a reversibilidade da poliamidação, porém ou o parâmetro de equilíbrio foi estimado de dados da MSP ou calculado por correlações teóricas. Em particular, esse parâmetro no modelo de STEPPAN *et al.* (1987) baseia-se nos experimentos de OGATA (1960, 1961) e de GIORI e HAYES (1970), que segundo WILOTH (1971) não estavam em condições de equilíbrio químico. Exceto pelos estudos de equilíbrio de ZIMMERMAN (1964), não foram encontrados valores desse parâmetro estimados com dados da SSP. GRISKEY e LEE (1966), embora tenham executado a SSP por 10h entre 90-135°C, não atingiram o estado de equilíbrio químico. CHEN *et al.* (1969) e FUJIMOTO *et al.* (1988) estudaram a SSP respectivamente por 20h e 80h, mas assumiram que a poliamidação ocorre de forma irreversível. Em contrapartida, muitas correlações de equilíbrio para a MSP (Tabela 6.13) têm sido regredidas, basicamente em função da concentração de água no precursor (KUMAR *et al.*, 1981), instantâneo de reação (STEPPAN *et al.*, 1987), no estado de equilíbrio químico (SCHAFFER *et al.*, 2003), ou ainda, como uma função implícita do teor de água (OGATA, 1960, 1961), pois o parâmetro é válido para uma determinada faixa de umidade.

**TABELA 6.13 Constante de Equilíbrio Químico para o Nylon 6,6 na MSP**

CONSTANTE DE EQUILÍBRIO	REFERÊNCIA
$\kappa = \exp \left\{ \frac{1}{8,318} \left[ \frac{-(111,096)}{T} - 0,1594 \right] \right\} \left\{ \begin{array}{l} 0,04 < x_w (\% m/m) < 0,15 \\ 275 - 300^\circ C \end{array} \right.$	OGATA <i>et al.</i> (1960)*
$\kappa = \exp \left\{ \frac{1}{8,318} \left[ \frac{-(1691,14)}{T} + 52,325 \right] \right\} \left\{ \begin{array}{l} 3,5 < x_w (\% m/m) < 40,8 \\ 200 - 220^\circ C \end{array} \right.$	OGATA <i>et al.</i> (1961)*
$\kappa = \exp \left\{ (0,0055T(K) + 3,5768) - (0,0010T(K) - 0,2530)[w]_{t=0, w < 3,4 mol} \right\}$ $\kappa = \exp \left\{ (0,0100T(K) + 0,4933) - 0,01[w]_{t=0, w \geq 3,4 mol} \right\}$	KUMAR <i>et al.</i> (1981)**
$\kappa = \exp \left\{ \left[ 1 - 0,47 \exp \left( \frac{-x_w}{0,2} \right) \right] (8,45 - 4,2x_w) \right\} \exp \left[ \frac{-\Delta H}{8,318} \left( \frac{1}{T(^{\circ}C)} - \frac{1}{473} \right) \right]$ $\Delta H (Jmol^{-1}K^{-1}) = \frac{1}{4,186} \left\{ 7650 \tanh [6,5(x_w - 0,52)] + 6500 \exp \left( \frac{-x_w}{0,065} \right) - 800 \right\}$	STEPPAN <i>et al.</i> (1987)
$\kappa = \exp \left\{ \frac{1}{8,318} \left[ \frac{-(1691,144)}{T} + 52,325 \right] \right\}$	MALLON e RAY (1998b)
$\kappa = \frac{1323 + 26,86[w]_{eq}}{\exp \left( 9,624 - \frac{3613}{T} \right)} \left\{ \frac{-(-1,82)}{1,9872} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{594} \right) \right\}$	SCHAFFER <i>et al.</i> (2003)

\* SSP do sal de PA 66. \*\* Relação linear com a temperatura deduzida a partir da referência por esta tese

## 6.2.2 Modelo de Partícula

A estrutura do modelo de partícula proposta para os nylons considerados é idêntica à descrita para o PET no Capítulo 3, de modo que as modificações efetuadas estão relacionadas apenas às espécies químicas envolvidas (Tabela 6.14) e às respectivas propriedades físicas (Tabela 6.15).

TABELA 6.14 Modelo de Partícula	EQUAÇÃO
<b>Concentração de Voláteis</b> $i = w, hmd, a, d, cp$	6.1
<b>Concentração de Não-Voláteis</b> $i = e_c, e_{aa}, e_a, e_{sb}, e_{cp}, L, B$	6.2
<b>Grau de Polimerização Médio</b> $\overline{Xn} = 1 + \frac{2\overline{L}}{e_c + e_{aa} + e_a + e_{sb} + e_{cp} - B}$	6.3
<b>Massa Molar Média</b> $\overline{Mn} = 113\overline{Xn}$	6.4

TABELA 6.15 Propriedades Físicas	REF. - MODELO	REF. - DADOS	EQUAÇÃO
<b>Coefficiente de Difusão da Água Livre na PA 66 (Não para o teor total de água)</b> $D_{w/PA66} (m^2 \cdot s^{-1}) = 1,2 \times 10^{-10} \exp \left[ \frac{-18300}{R(cal.mol^{-1} \cdot K^{-1})} \left( \frac{1}{T(K)} - \frac{1}{475,15} \right) \right]$	MALLON e RAY (1998a)	MALLON e RAY (1998b)	6.5
<b>Coefficiente de Difusão de Voláteis na PA 66</b> $D_{i/PA66} (m^2 \cdot s^{-1}) = \exp \left( 2 - 0,1351 \overline{M}_i^{0,667} + 0,003 \overline{M}_i - \frac{10454}{T(K)} \right), T < 100^\circ C$ $i = w, hmd, a, d, cp \therefore \overline{M}_i = g.mol^{-1}$	BEGLEY (2005)	-	6.6
<b>Massa Específica da PA 66</b> $\rho_{PA66} (g.cm^{-3}) = (1,22 - 1,07)\chi + 1,07$	YOUNG e LOVELL (1991)	-	6.7

### 6.3 Resolução Numérica do Modelo de Partícula

O procedimento numérico usado para resolução do modelos de partícula desse capítulo é análogo ao descrito no Capítulo 3 para o PET. Sendo que as respectivas transformações de coordenadas para as poliamidas são apresentadas na Tabela 6.16 abaixo.

TABELA 6.16 Mudança de Coordenadas

TRANSFORMAÇÃO		SISTEMA TRANSFORMADO
$r \rightarrow x$ $t \rightarrow \theta$	$x = \sqrt{\frac{k_1 L_0^2}{D_w}} r$ $\theta = k_1 L_0^2 t$	$\frac{\partial C_i}{\partial \theta}(x, t) = \frac{D_{i/PA66}}{D_{w/PA66}} \left( \frac{\partial^2 C_i}{\partial x^2} + \frac{\gamma}{x} \frac{\partial C_i}{\partial x} \right) + \frac{\mathfrak{R}_i}{k_1 L_0^2}$ $\frac{dC_i}{d\theta}(x, \theta) = \frac{\mathfrak{R}_i}{k_1 L_0^2}, \frac{\partial C_i}{\partial x}(x_0, \theta) = 0$ $-\frac{\partial C_i(x_{\text{sup}}, \theta)}{\partial x} = \Phi(C_i _{r=r_{\text{sup}}} - C_i^{\text{bulk}}) \therefore \Phi = \left( \frac{hm_i}{D_{i/PA66} L_0} \sqrt{\frac{D_w}{k_1}} \right)$
$x \rightarrow \xi$	$\xi = x^2 \therefore x \in [0, 1]$	$\frac{\partial C_i}{\partial \theta}(\xi, \theta) = \frac{D_{i/PA66}}{D_{w/PA66}} \left( 4\xi \frac{\partial^2 C_i}{\partial \xi^2} + (2\gamma + 2) \frac{\partial C_i}{\partial \xi} \right) + \frac{\mathfrak{R}_i}{k_1 L_0^2}$ $\frac{dC_i}{d\xi}(\xi, \theta) = \frac{\mathfrak{R}_i}{k_1 L_0^2}, \frac{\partial C_i}{\partial \xi}(\xi, \theta) = 0$ $-\frac{\partial C_i(\xi_{\text{sup}}, \theta)}{\partial \xi} = \frac{\Phi}{2x_{\text{sup}}} (C_i _{\xi=\xi_{\text{sup}}} - C_i^{\text{bulk}})$

### 6.4 Procedimento Experimental

Os planos experimentais executados para o nylon 66 (Figura 6.4) têm como objetivo estender para poliamidas a modelagem de propriedades finais desenvolvida primeiramente para o PET. Os dados experimentais da PA 66 (INVISTA <sup>6.1</sup>) foram obtidos por VOUIYOUKA *et al.* (2005), enquanto que houve co-participação experimental na execução e caracterização da PA 66 (Terez), entre esta tese e a tese em andamento da doutoranda Anastacy Boussia (LPT/NTUA-Grécia). Esta colaboração foi realizada durante período de doutorado-sanduíche na NTUA (GR) entre 2008-2009, financiado pelo CNPQ.

#### 6.4.1 Plano Experimental Executado

- **Padronização das Condições Experimentais** – Foram usadas amostras comerciais de PA 66 de 1,7-1,4mm fornecidas pela INVISTA, Inc. (*Wilmington, DE*), oriundas da MSP da solução aquosa do sal de nylon 6,6, sem aditivos químicos. Amostras também de PA 66 de 3mm x 0,5mm, mas fornecidas pela Terez foram também utilizadas para a SSP. As amostras da Terez foram fundidas e extrudadas no LPT antes de serem utilizadas como pré-polímero. Para padronização das condições do ensaio e remoção de voláteis, todos os pré-polímeros foram secadas à vácuo, a 80°C durante 4h. As propriedades dos pré-polímeros quantificadas são: PA 66 (INVISTA):  $e_c = 48,90 \pm 0,665 \text{ meq.Kg}^{-1}$ ,  $e_{aa} = 69,45 \pm 0,994 \text{ meq.Kg}^{-1}$ ,  $\eta_r = 64,24$ , PA 66 (Terez) do lote 1:  $\eta_r = 57,15$ ,  $\eta = 1,1099 \text{ dL.g}^{-1}$  e PA 66 (Terez) do lote 2:  $e_c = 42,70 \text{ meq.Kg}^{-1}$ ,  $e_{aa} = 80,78 \text{ meq.Kg}^{-1}$ ,  $\eta_r = 56,54$ ,  $\eta = 1,092 \text{ dL.g}^{-1}$ .
- **Caracterização do Regime Cinético** – 30g de amostra padronizada da PA 66 (Terez) foi transferida ao reator, desaerado sob fluxo de nitrogênio por 10min. Este procedimento foi repetido para 5 amostras, variando-se respectivamente a vazão de nitrogênio em 50, 104, 165, 270 e 330mL.min<sup>-1</sup>. Em todas as corridas a temperatura foi ajustada em 200°C. Após 4h de reação, a batelada era interrompida e o sistema resfriado por imersão em banho de gelo.
- **Polimerizações em Estado Sólido** – 30g de amostras padronizadas foram usadas para a SSP de PA 66 (Terez), desaerando sob fluxo de N<sub>2</sub> por 10min. As reações para PA 6,6 (Terez) foram feitas em batelada para os tempos  $t_c$ , 1h, 2h, 4h, 6h e 8h em cada isoterma de 160°C, 180°C e 200°C. A vazão do gás foi ajustada em 260mL.min<sup>-1</sup>. Estas corridas foram ainda feitas para o lote II de PA 66 (Terez) em 160°C para os tempos de  $t_c$ , 1h, 2h e 4h. Procedimento análogo foi feito para PA 66 (INVISTA), para os tempos de  $t_c$ , 1h, 2h, 3h e 4h em 160°C e  $t_c$ , 2h e 4h em 180°C e 200°C, porém, desaerando o reator por fluxo de N<sub>2</sub> de 18mL.min<sup>-1</sup> por 10h. Os tempos  $t_c$  aparecem nos gráficos mostrados nas seções seguintes.

---

<sup>6.1</sup>INVISTA - Empresa do grupo E. I. DuPont de Nemours and Co., Inc. (USA).

\* As fotografias apresentadas no Capítulo 2 para o nylon 66 (INVISTA) e nylon 66 (Terez) correspondem às amostras reais utilizadas no item 6.4.1 acima, assim como para o PET.

## 6.4.2 Unidade Experimental para Cristalização em Estado Sólido

O sistema experimental utilizado para a polimerização das poliamidas é idêntico ao usado para a cristalização de PET, descrito detalhadamente no capítulo 4 e representado pelas Figuras 4.5 - 4.7.

## 6.4.3 Análise Química

- **Viscosidade Intrínseca** – Estas medidas foram feitas a 25°C, em um viscosímetro Cannon-Fenske (State College, PA), utilizando como solvente para o polímero uma solução aquosa 90% em volume de ácido fórmico. Foram então preparadas soluções de 0,2g.dL<sup>-1</sup> das amostras de PA 66 (Terez) em ácido fórmico 9:1 v/v. Ácido fórmico 9:1 v/v foi obtido pela diluição de ácido fórmico comercial 98%. Todas as análises de viscosidade intrínseca foram feitas em duplicatas.
- **Viscosidade Relativa** - Estas medidas foram feitas a 25°C, em um viscosímetro Cannon-Fenske (State College, PA), utilizando como solvente para o polímero uma solução aquosa 90% em volume de ácido fórmico. Foram então preparadas soluções 8,4 % em massa (11g.dL<sup>-1</sup>) de ambos polímeros em ácido fórmico (90%), de acordo com a ASTM D789 (1978).
- **Determinação de Grupos Carboxamida** – Os grupos finais foram determinados por titulação potenciométrica. As amostras foram dissolvidas em uma mistura de fenol 85% e metanol 15%, sendo tituladas com uma solução de ácido perclórico em metanol.
- **Determinação de Grupos Amido-Ácidos** - Os grupos finais foram determinados por titulação potenciométrica. Os polímeros foram dissolvidos numa mistura 5:1 da solução o-cresol/o-diclorobenzeno (5%) e da solução de cloreto de lítio/metanol (20%). Em seguida, a mistura foi titulada com uma solução de hidróxido de tetrabutilamônio em álcool benzílico.

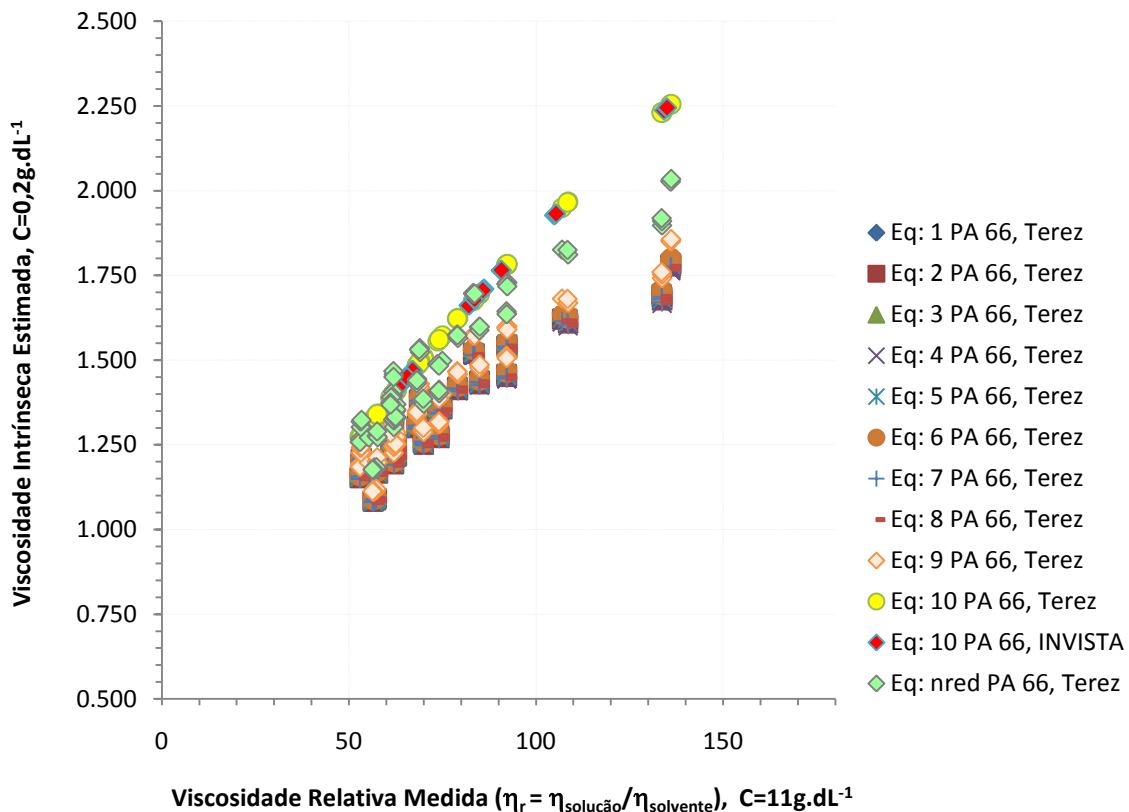
## 6.5 Resultados Experimentais



### 6.5.1 Método de Estimativa da Viscosidade Intrínseca

A Tabela 6.17 apresenta equações para estimativa da viscosidade intrínseca ( $\eta$ ) numa concentração constante ( $C$ ), obtidas da expansão em série da equação de Huggins, exceto pela equação de Taylor que é empírica, onde a viscosidade relativa ( $\eta_r$ ) é a razão entre os tempos de escoamento da solução e solvente.

TABELA 6.17 Equações para Estimativa da Viscosidade Intrínseca	REFERÊNCIA
$\eta_{sp} = [\eta]C + k'([\eta]C)^2$	HUGGINS (1942)
$\eta_1 = \frac{1}{C} \sqrt{2\eta_{sp} - 2 \ln \eta_r}$	BILMEYER (1949)
$\eta_2 = \frac{1}{4} \frac{\eta_{sp}}{C} + \frac{3}{4} \frac{\ln \eta_r}{C}$	BILMEYER (1949)
$\eta_3 = \frac{1}{3} \frac{\eta_{sp}}{C} + \frac{2}{3} \frac{\ln \eta_r}{C}$	BILMEYER (1949)
$\eta_4 = \frac{\eta_{sp}}{C} \exp\left(-\frac{\eta_{sp}}{3}\right)$	BILMEYER (1949)
$\eta_5 = \frac{\sqrt{1+1,5\eta_{sp}} - 1}{0,75C}$	BILMEYER (1949)
$\eta_6 = \frac{\sqrt{1+0,75\eta_{sp}} - 1}{0,67C}$	BILMEYER (1949)
$\eta_7 = \frac{4}{C} (\sqrt[4]{\eta_r} - 1)$	BILMEYER (1949)
$\eta_8 = \frac{3}{C} (\sqrt[3]{\eta_r} - 1)$	BILMEYER (1949)
$\eta_9 = \frac{2}{C} (\sqrt{\eta_r} - 1)$	RALEIGH (1949)
$\eta_{10} = 1,6518 \sqrt[1,6518]{\left(\frac{\eta_r}{35,51}\right)}$	TAYLOR (1947)
$\left\{ \begin{array}{l} \eta_{10} = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta_{sp}}{c} = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta_r}{c} \Rightarrow \eta_{10} = \frac{\eta_{sp}}{0,2} = \eta_{red} \\ c = 0,2 \text{ g.dL}^{-1} \approx 0 \end{array} \right.$	Aproximação adotada nesta tese



**Figura 6.2** Seleção da equação para estimativa da viscosidade intrínseca para a PA 66 (Terez)

Há um número de equações cujas estimativas da viscosidade intrínseca para muitas soluções poliméricas é praticamente independente da concentração (BILLMEYER, 1949). No caso da PA 66 (Terez), a concentração adotada foi de 0,2g.dL<sup>-1</sup>. A Figura 6.2 mostra grande proximidade entre as previsões realizadas a partir da viscosidade reduzida e das equações derivadas de Huggins (Tabela 6.17). Isto sugere que, nesta concentração de referência, a solução polimérica apresenta-se em um estado de relativamente alto grau de diluição e, portanto, tais previsões são, no cômputo geral, boas estimativas da viscosidade intrínseca. Aparentemente, a equação de Taylor tende a divergir dos valores previstos das equações expandidas com o aumento da viscosidade intrínseca.

Entretanto, levando-se em conta as incertezas experimentais associadas ao processo de medição, os valores médios de viscosidade reduzida, nessa concentração de referência, não podem ser considerados equivalentes às médias previstas pelas equações derivadas de Huggins nem pela equação de Taylor, ao nível de confiança de 98%. Este fato é demonstrado na Tabela 6.18, em que para diferentes faixas de viscosidade, a probabilidade *t*-Student de aceitação da hipótese de equivalência estatística entre as previsões de viscosidade intrínseca quando tais equações são comparadas foi significativamente inferior a 0,02. As comparações não rejeitadas aparecem em negrito na tabela abaixo.

TABELA 6.18 Probabilidade de Aceitação da Hipótese de Equivalência Estatística entre as Equações

	$\eta_{red} = 1,179dL.g^{-1}$			$\eta_{red} = 1,571dL.g^{-1}$			$\eta_{red} = 1,909dL.g^{-1}$		
	$\eta_9$	$\eta_{10}$	$\eta_{red}$	$\eta_9$	$\eta_{10}$	$\eta_{red}$	$\eta_9$	$\eta_{10}$	$\eta_{red}$
$\eta_1$	<b>0.275</b>	$1.946 \times 10^{-15}$	$2.953 \times 10^{-12}$	$4.427 \times 10^{-3}$	$2.355 \times 10^{-7}$	$4.166 \times 10^{-6}$	<b>0.123</b>	$5.061 \times 10^{-8}$	$1.416 \times 10^{-8}$
$\eta_2$	0.016	$1.385 \times 10^{-15}$	$1.152 \times 10^{-12}$	<b>0.114</b>	$1.668 \times 10^{-7}$	$2.772 \times 10^{-6}$	$9.592 \times 10^{-3}$	$4.052 \times 10^{-8}$	$9.582 \times 10^{-6}$
$\eta_3$	<b>0.409</b>	$2.040 \times 10^{-15}$	$3.428 \times 10^{-12}$	$2.693 \times 10^{-3}$	$2.578 \times 10^{-7}$	$4.611 \times 10^{-6}$	<b>0.304</b>	$5.481 \times 10^{-8}$	$1.603 \times 10^{-5}$
$\eta_4$	<b>0.023</b>	$1.537 \times 10^{-15}$	$1.432 \times 10^{-12}$	<b>0.265</b>	$1.483 \times 10^{-7}$	$2.516 \times 10^{-6}$	$1.019 \times 10^{-3}$	$3.305 \times 10^{-8}$	$7.662 \times 10^{-6}$
$\eta_5$	$2.376 \times 10^{-3}$	$3.001 \times 10^{-13}$	$9.640 \times 10^{-10}$	$2.918 \times 10^{-4}$	$6.209 \times 10^{-8}$	$8.588 \times 10^{-7}$	$1.019 \times 10^{-3}$	$3.160 \times 10^{-8}$	$5.904 \times 10^{-6}$
$\eta_6$	$5.529 \times 10^{-3}$	$3.703 \times 10^{-13}$	$1.448 \times 10^{-9}$	$5.864 \times 10^{-4}$	$7.253 \times 10^{-8}$	$1.003 \times 10^{-6}$	$2.237 \times 10^{-3}$	$3.640 \times 10^{-8}$	$7.239 \times 10^{-6}$
$\eta_7$	$9.469 \times 10^{-3}$	$1.318 \times 10^{-15}$	$9.978 \times 10^{-13}$	<b>0.350</b>	$1.517 \times 10^{-7}$	$2.504 \times 10^{-6}$	$5.198 \times 10^{-3}$	$3.715 \times 10^{-8}$	$8.469 \times 10^{-6}$
$\eta_8$	<b>0.239</b>	$1.916 \times 10^{-15}$	$2.815 \times 10^{-12}$	$5.263 \times 10^{-3}$	$2.289 \times 10^{-7}$	$4.034 \times 10^{-6}$	<b>0.093</b>	$4.935 \times 10^{-8}$	$1.362 \times 10^{-5}$

Restringindo a comparação entre as equações de Huggins, não foi possível isolar uma única equação ou um grupo que tenha mantido um padrão inalterável de (não) equivalência ao longo da faixa de viscosidade intrínseca estudada. Porém, as previsões da equação 9 (Tabela 6.18) corresponderam às que mais frequentemente não foram estatisticamente equivalentes às demais, ao nível de confiança de 98%. Desde que os valores da equação 9 são os mais próximos da viscosidade reduzida, então, nesta concentração, parece razoável selecionar qualquer equação dentre as opções de 1 a 8. Os cálculos para a PA 66 (Terez) foram realizados a partir da Equação 1 para a viscosidade intrínseca.

### 6.5.2 Propriedades Finais do Nylon 6,6

Os dados da SSP medidos para a PA 66 (INVISTA) e a PA 66 (Terez) são mostrados nas Figuras 6.3-6.5 e 6.6-6.7. A comparação direta de tais resultados experimentais não é óbvia, pois as condições iniciais dos pré-polímeros são bastante diferentes (Item 6.4.1), mas será facilitada pela simulação dos modelos regredidos abaixo. Os modelos cinéticos das Tabela 6.11 e 6.12 foram regredidos respectivamente para a PA 66 (INVISTA) e PA 66 (Terez). A PA 66 (Terez) foi polimerizada para elucidar o comportamento do nylon 66 para tempos maiores que 4h de reação e os fenômenos de transporte envolvidos. O tempo de 4h é o tempo de residência usual em plantas industriais desse polímero.

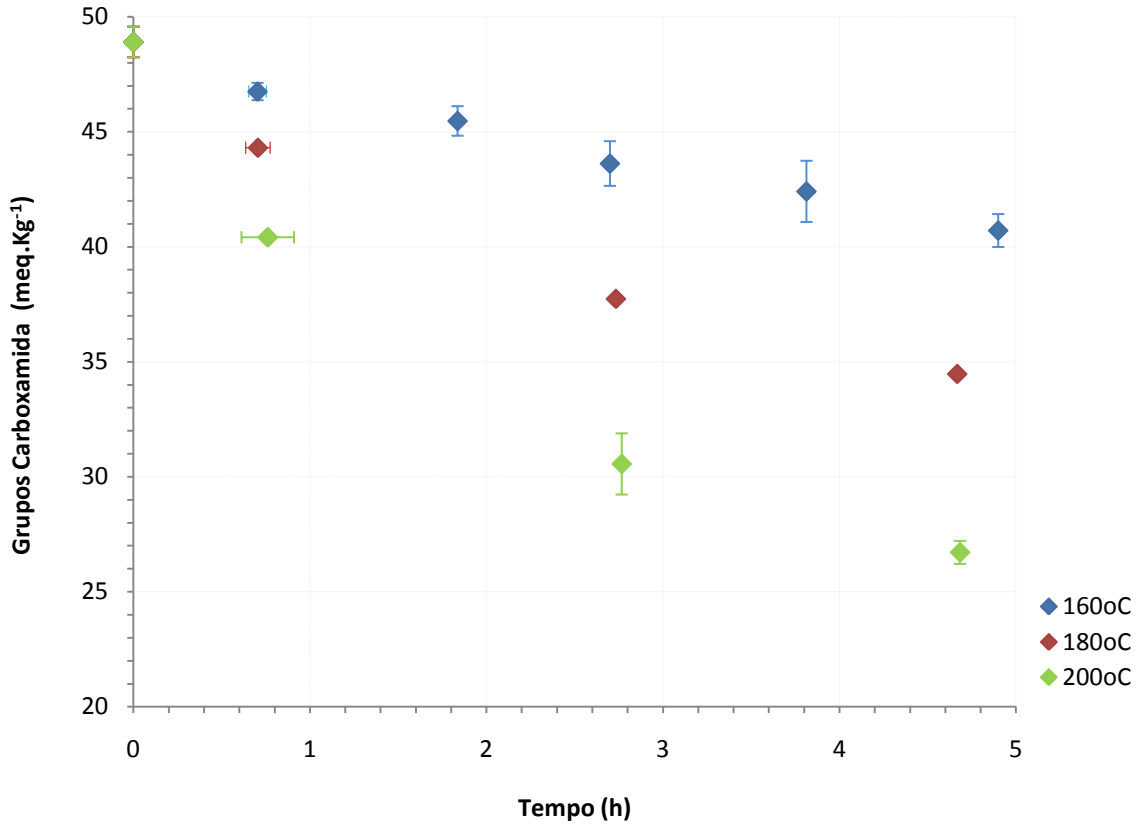


Figura 6.3 Grupos carboxamida da PA 66 na SSP em regime cinético em 260mL.m<sup>-1</sup> (VOUYIOUKA *et al.*, 2005)

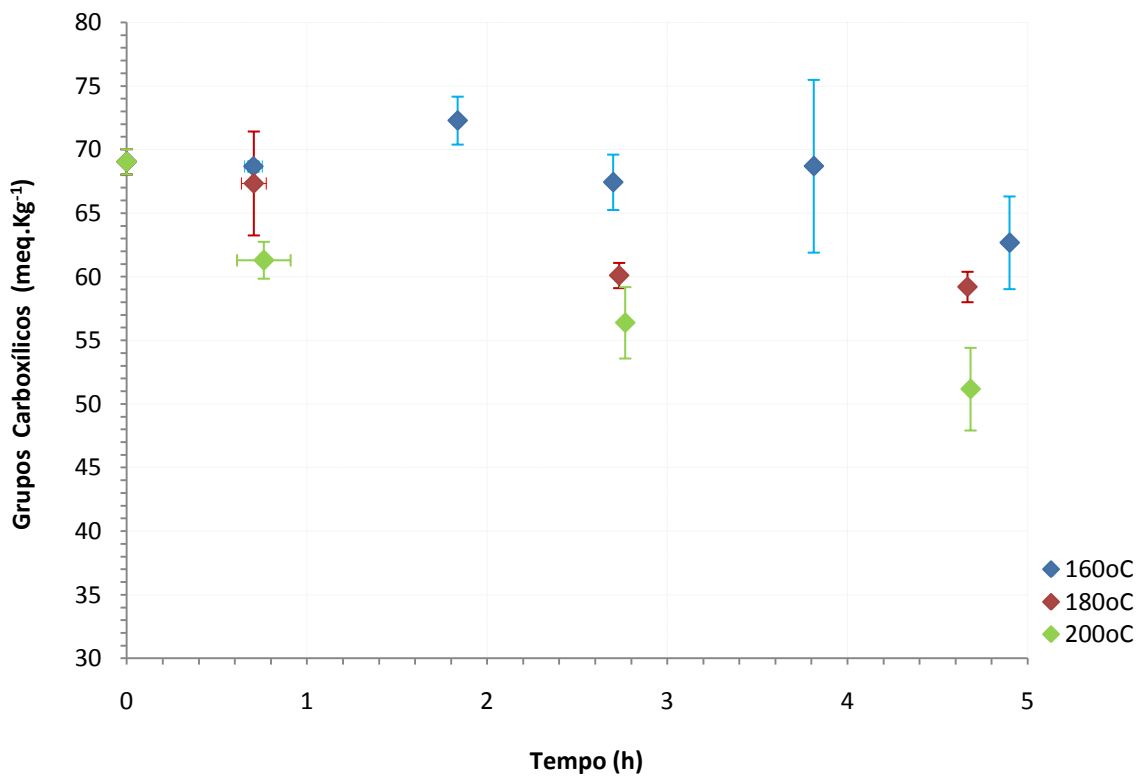


Figura 6.4 Grupos amido-ácido da PA 66 na SSP em regime cinético em 260mL.m<sup>-1</sup> (VOUYIOUKA *et al.*, 2005)

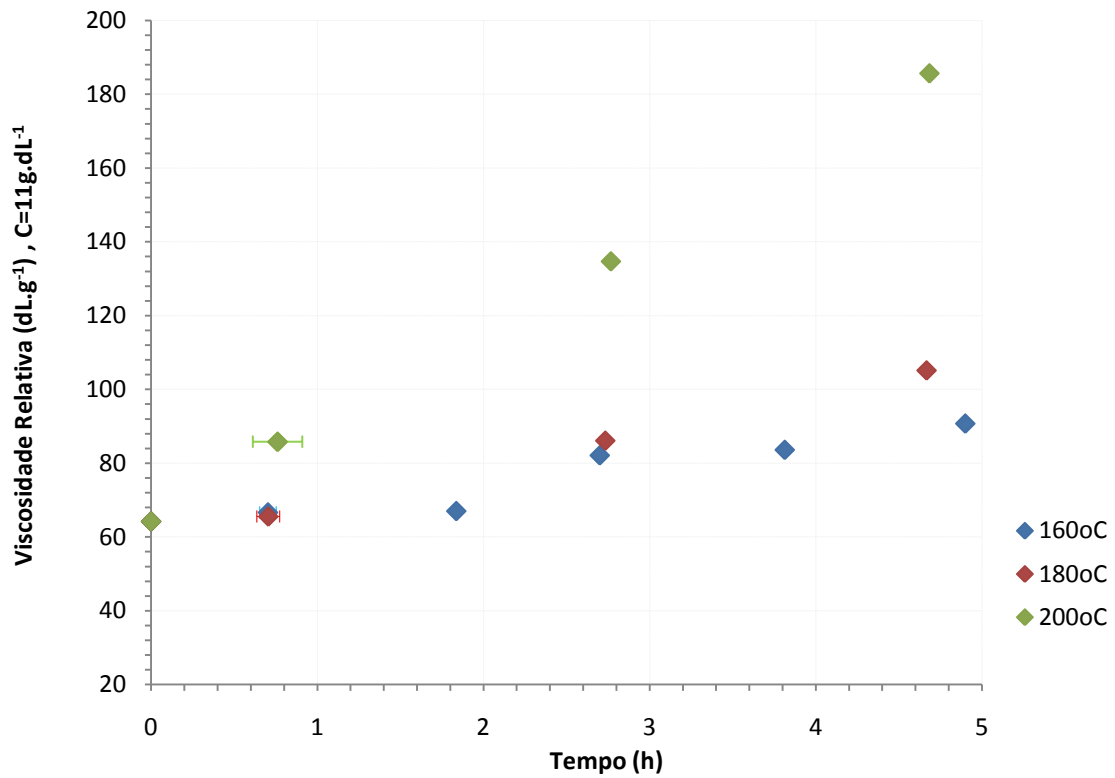


Figura 6.5 Viscosidade relativa da PA 66 na SSP em regime cinético em 260mL.m<sup>-1</sup> (VOUYIOUKA *et al.*, 2005)

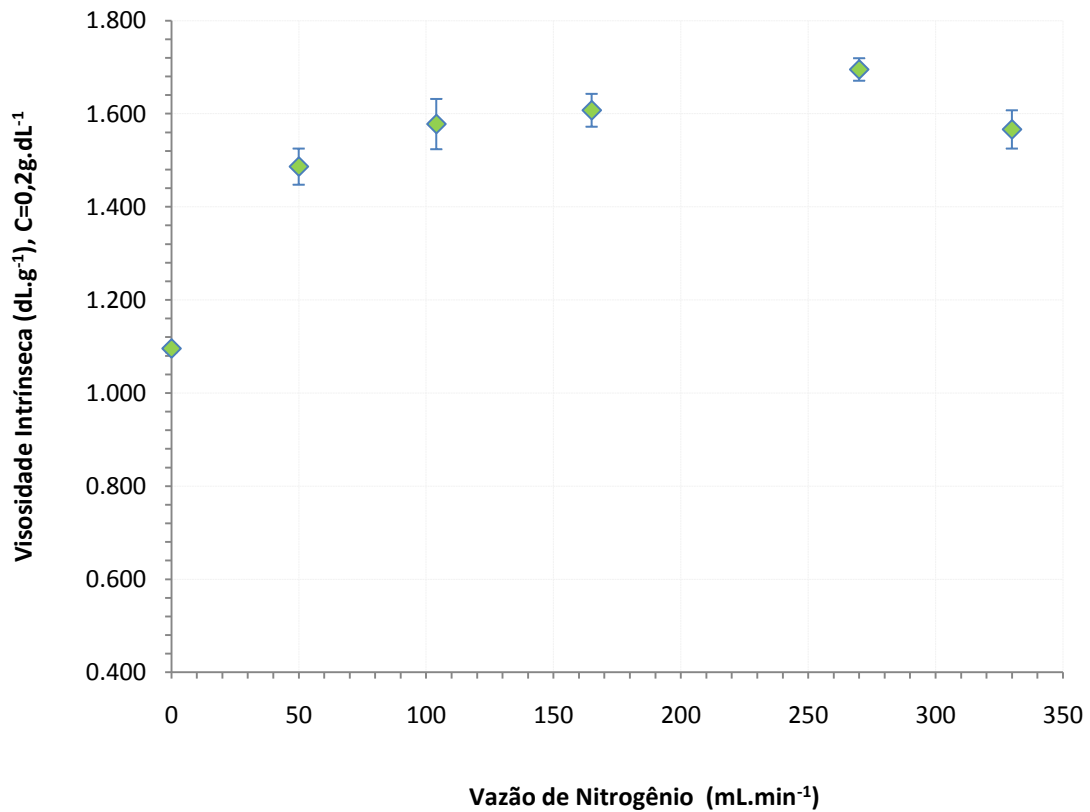


Figura 6.6 Curva de caracterização de regime cinético da PA 66 (Terez) em 200°C e 4h (Colaboração)

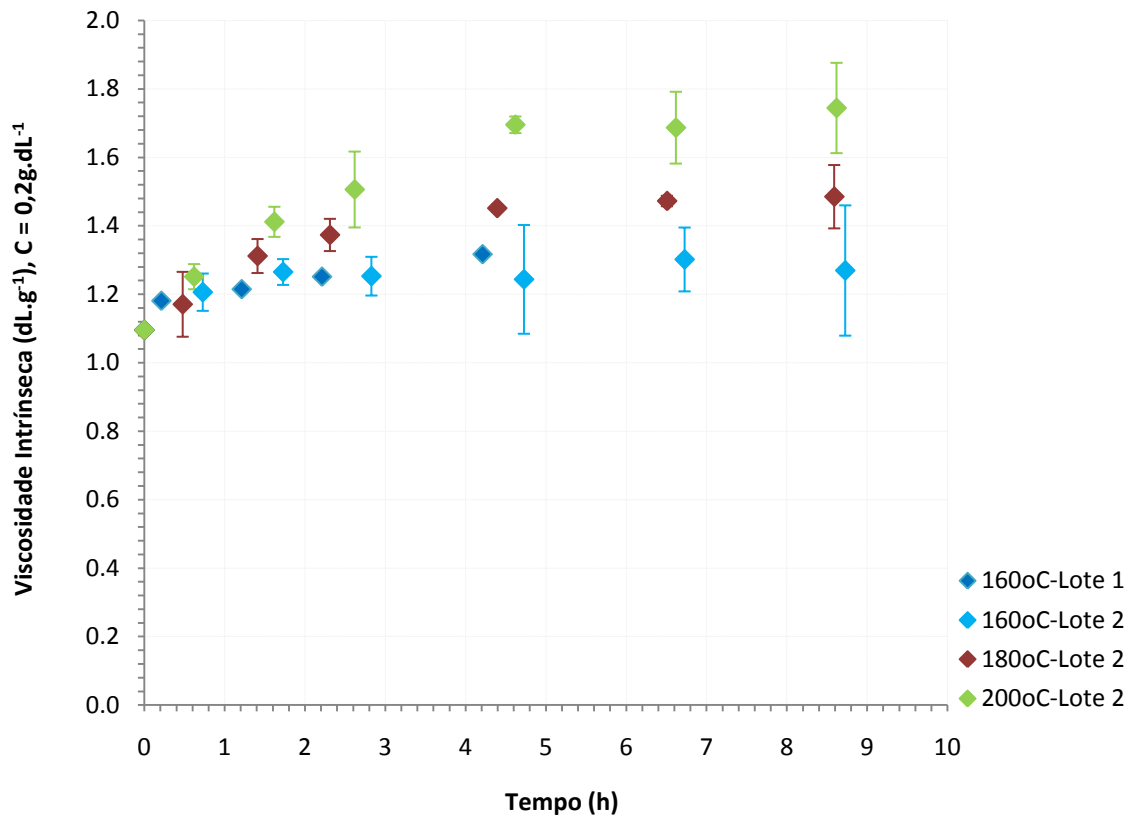


Figura 6.7 Viscosidade intrínseca da PA 66 (Terez) na SSP em regime cinético em 270mL.m<sup>-1</sup> (Colaboração)

## 6.6 Estimação de Parâmetros

### 6.6.1 Estratégia Global de Estimação de Parâmetros

A estratégia global de estimação para a SSP envolveu as seguintes etapas: **(1)** Estimação de parâmetros de equilíbrio, cinéticos e de Mark-Houwink em conjunto; **(2)** Estimação dos parâmetros de transporte **(3)** Refinamento final. A estimação em conjunto na etapa (1) foi devido à ausência de dados empíricos de massa molar. Ou seja, nesse caso, os parâmetros obtidos não podem ser usados como uma correlação isolada de Mark-Houwink, ao contrário do modelo desenvolvido para o PET. Para a PA 66 (INVISTA), a viscosidade relativa foi usada em substituição da viscosidade intrínseca nessa correlação. Na etapa (2), os parâmetros de transporte estimados a partir da da PA 66 (Terez) foram aplicados ao modelo da PA 66 (INVISTA). Considerando que, não foram feitas réplicas da viscosidade relativa concentração de 11g.dL<sup>-1</sup> para a PA 66 (INVISTA) utilizou-se a variância das três leituras de cada solução. Em contraste, para a PA 66 (Terez) foram feitas duplicatas na concentração de 0,2g.dL<sup>-1</sup> para a medida da viscosidade relativa. O

procedimento de estimação adotado foi análogo ao do PET, que não leva em conta o erro na variável independente, desde que apenas o erro na medida do tempo de convergência ( $t_c$ ) é relevante. O tempo de convergência corresponde ao tempo da primeira amostragem em cada temperatura, indicado nas Figuras 6.3-6.7. As concentrações do pré-polímero em  $meq.Kg^{-1}$  são dadas na Tabela 6.19.

TABELA 6.19 Condições Iniciais do Pré-Polímero

	$w_0$	$hmd_0$	$a_0$	$d_0$	$cp_0$	$e_{c0}$	$e_{aa0}$	$e_{a0}$	$L_0$	$B_0$	$e_{sb0}$	$e_{cp0}$	$C_i^{bulk}$	$\eta_{ro}$
PA 66 (INVISTA)	17,814	1,113	0,253	2,063	1,512	48,904	69,048	6,855	10988	6,210	0,004	0,007	$1 \times 10^{-4}$	64,24
PA 66 (Terez)	1,000	0,544	0,304	0,010	0,290	45,000	66,000	0,802	7108			0,020	$1 \times 10^{-4}$	56,84

### 6.6.2 Análise de Convergência

A Figura 6.8 mostra que 6 pontos de colocação garante aos três modelos estimados a condição de

convergência numérica dentro do critério de tolerância de  $\left| \zeta(t) \right|_{X_{II}(nc_{ref}=15)} \leq 10^{-3}$ .

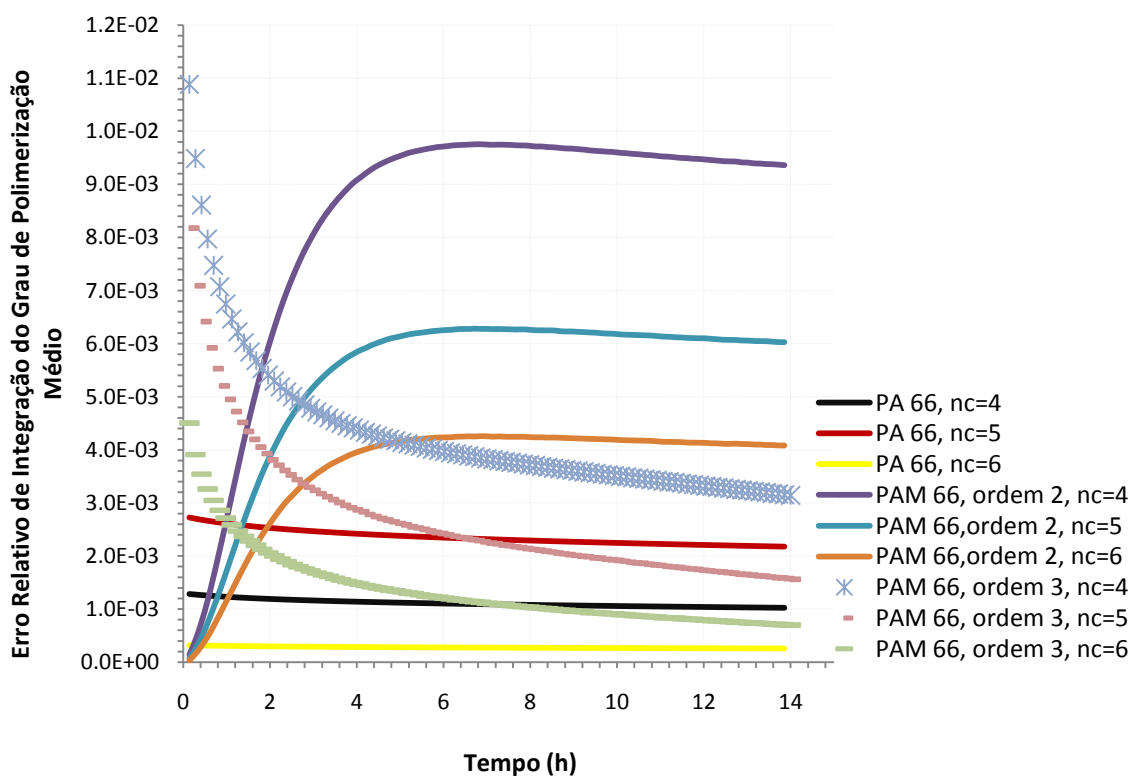


Figura 6.8 Convergência numérica dos modelos estimados

### 6.6.3 Análise Estatística de Modelos

As Figuras 6.9-6.14 ilustram a qualidade dos processos de estimação para o nylon 66.

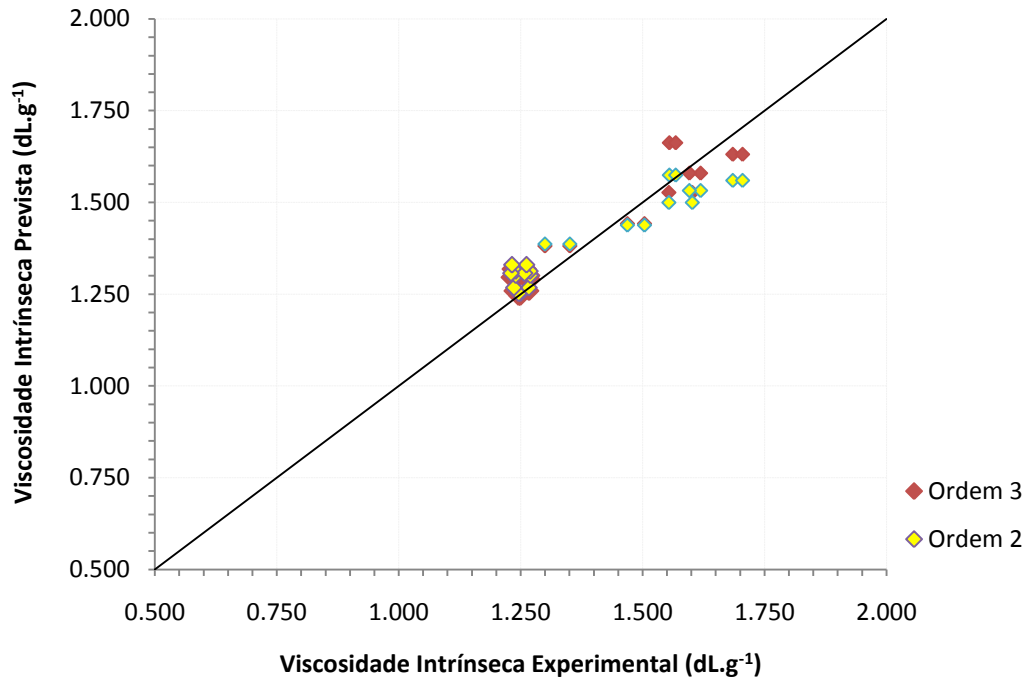


Figura 6.9 Viscosidade intrínseca prevista e experimental relativa aos parâmetros de transporte da PA 66 (Terez)

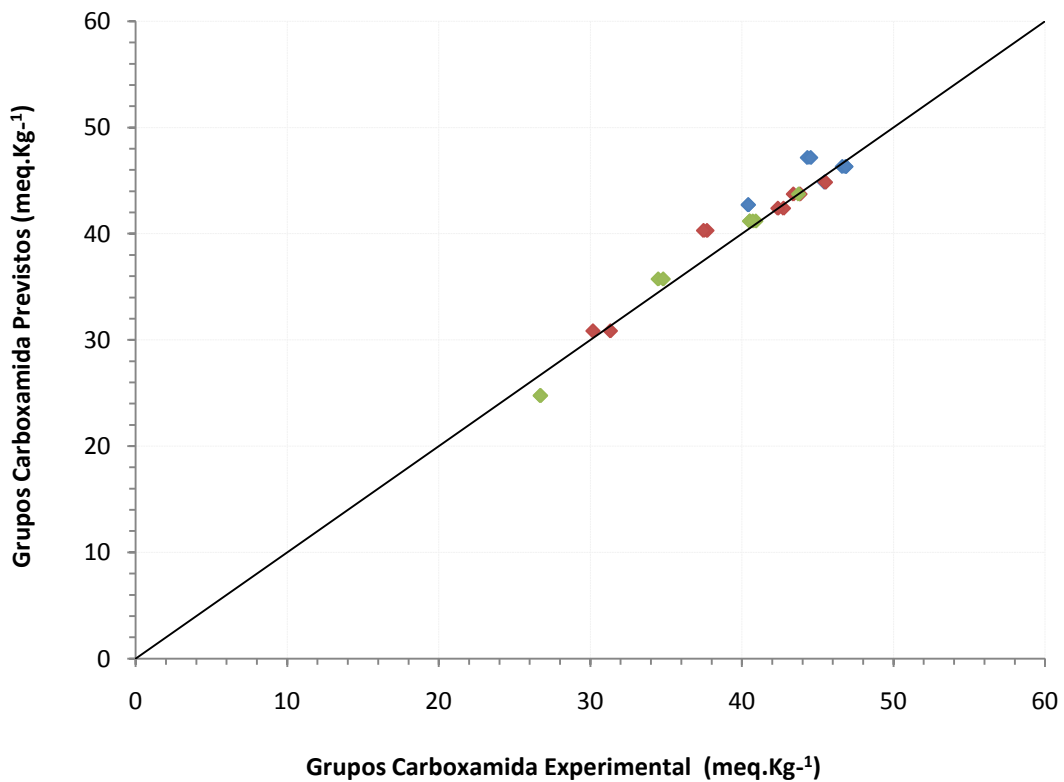


Figura 6.10 Grupos carboxamida previstos e experimental relativo aos parâmetros da PA 66 (INVISTA)



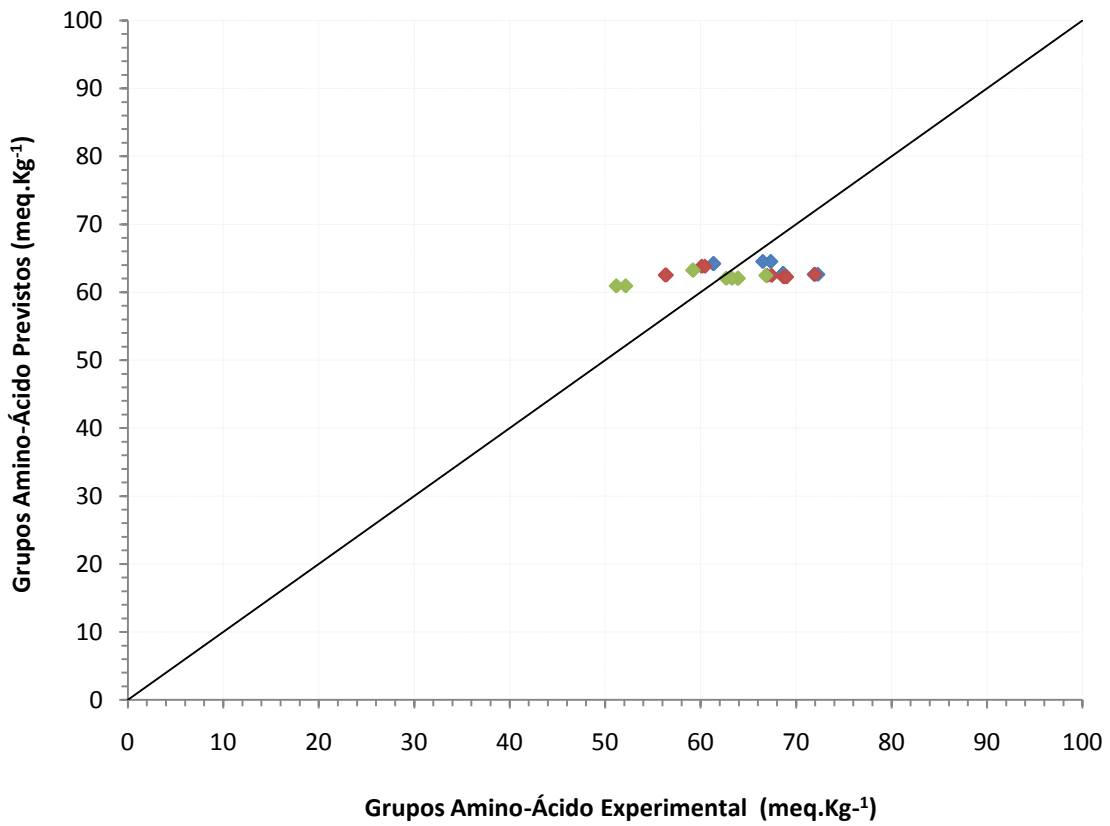


Figura 6.11 Grupos amido-acido previstos e experimental relativo aos parâmetros da PA 66 (INVISTA)

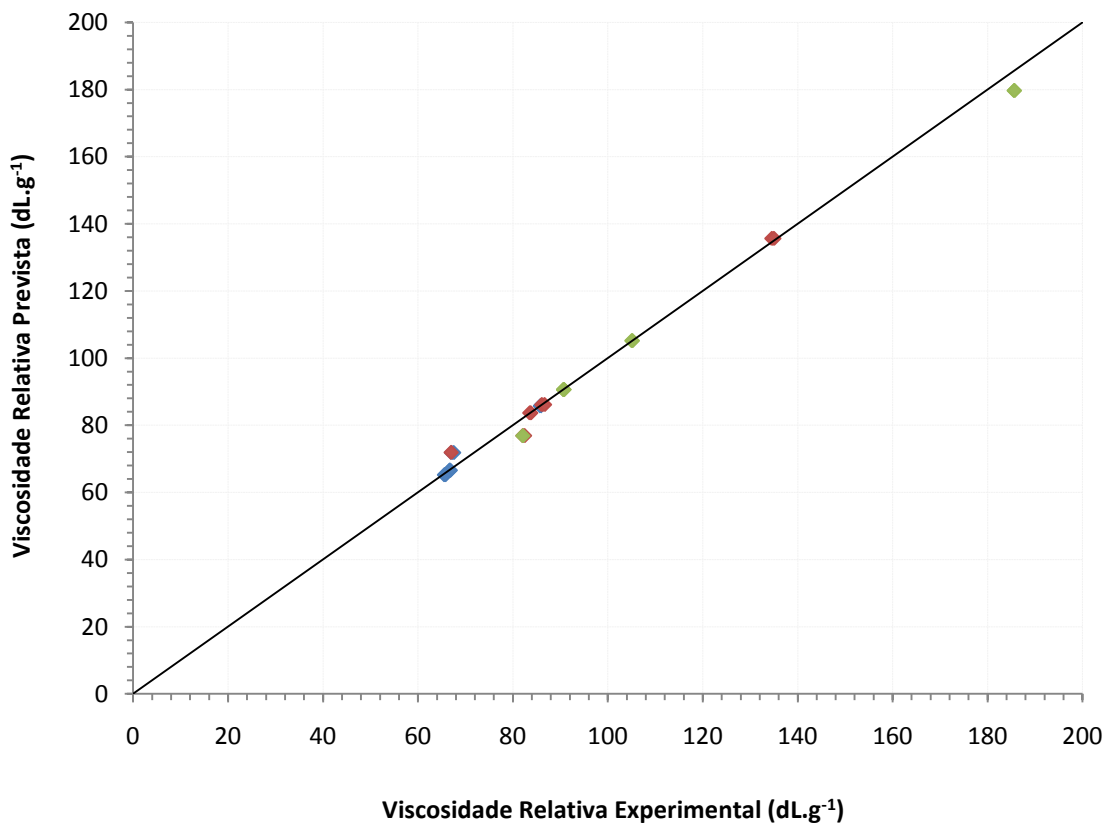
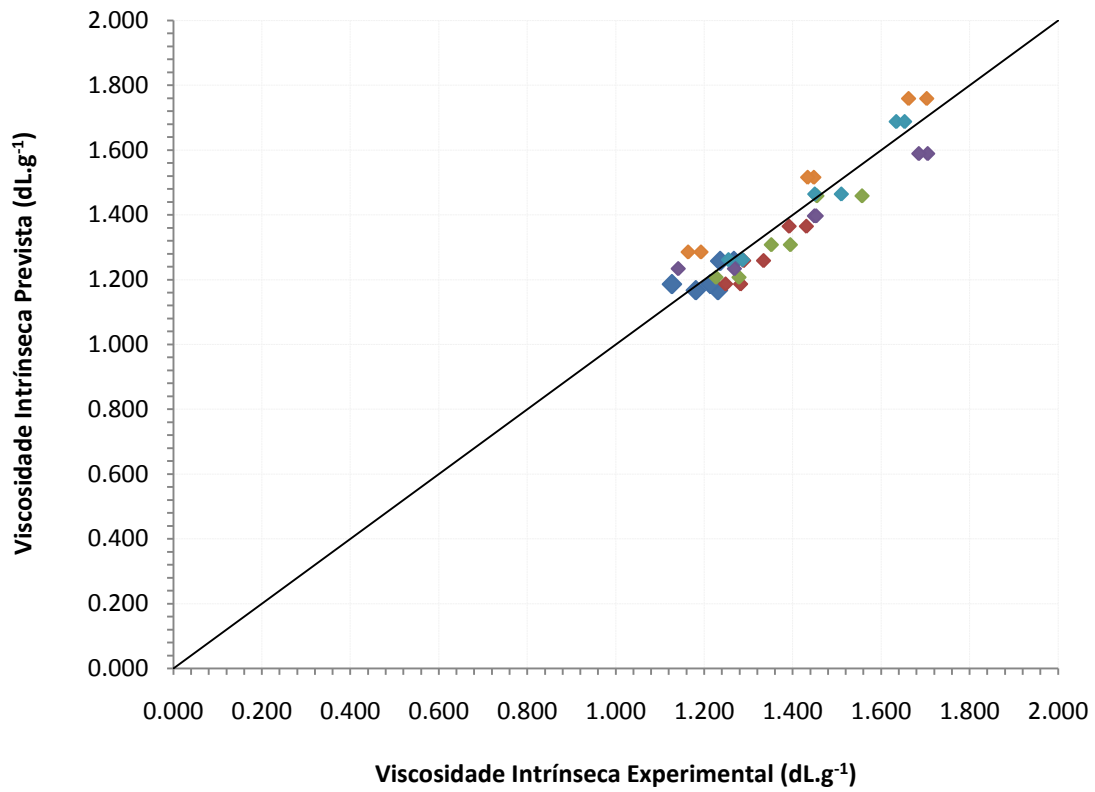
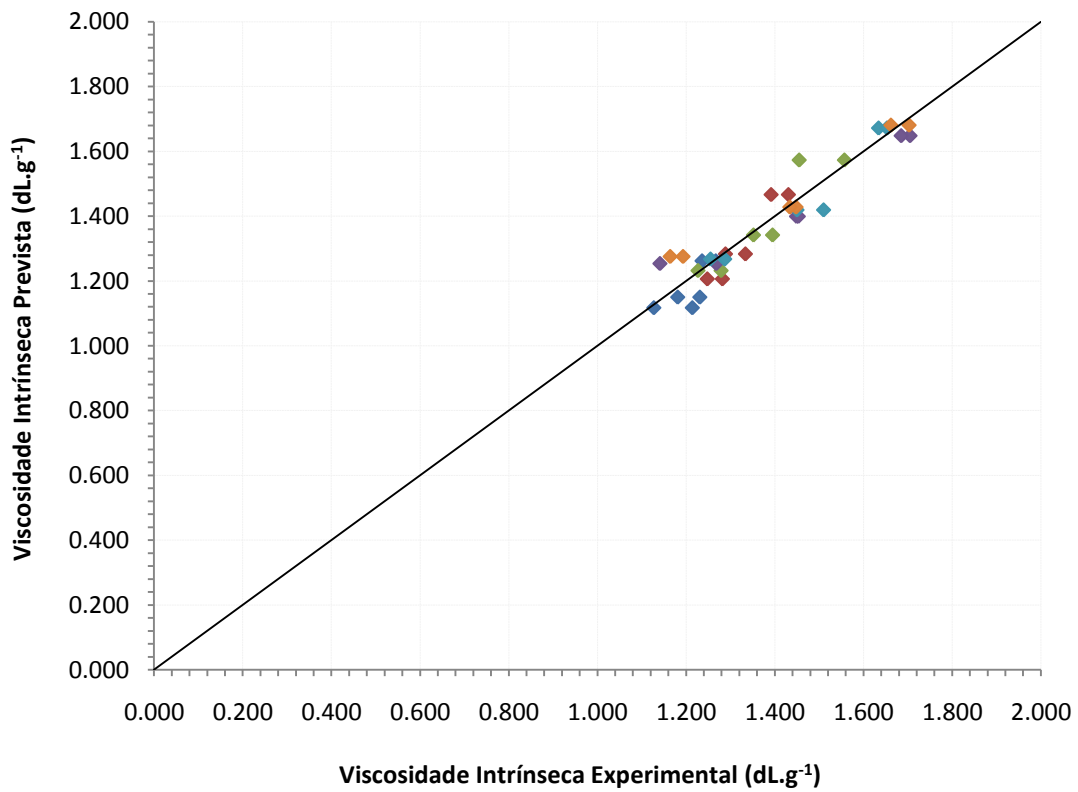


Figura 6.12 Viscosidade relativa prevista e experimental relativo aos parâmetros da PA 66 (INVISTA)



**Figura 6.13** Viscosidade intrínseca prevista e experimental relativa aos parâmetros de equilíbrio, cinéticos e de Mark-Houwink ( $\Upsilon = 3$ ) da PA 66 (Terez)



**Figura 6.14** Viscosidade intrínseca prevista e experimental relativa aos parâmetros de equilíbrio, cinéticos e de Mark-Houwink ( $\Upsilon = 2$ ) da PA 66 (Terez)

**TABELA 6.20 Parâmetros de Transporte Estimados da PA 66 (Terez)**

PARÂMETRO ESTIMADO	LIMITE INFERIOR	LIMITE SUPERIOR	DESVIO PADRÃO	ORDEM	
$J_m = \Omega_1 \text{Re}^{\Omega_2} \therefore 0,0135 < \text{Re} < 0,447$					
$\Omega_1$	0,2127	0,2049	0,2205	0,00376	
$\Omega_2$	-0,4149	-0,4318	-0,3980	0,00814	$\Upsilon = 3$
$\Omega_1$	0,2537	0,2413	0,2662	0,00600	
$\Omega_2$	-0,4101	-0,4314	-0,3888	0,01027	$\Upsilon = 2$

Os parâmetros de transporte dependem da estrutura do modelo proposto, logo alguma divergência é esperada, mudando-se a ordem do modelo da PA 66 (Terez), como é notório para  $\Omega_1$  (Tabela 6.20).

**TABELA 6.21 Parâmetro de Equilíbrio, Cinéticos e de Mark-Houwink Estimados da PA 66 (INVISTA)**

	ÍNDICE	PARÂMETRO ESTIMADO	LIMITE INFERIOR	LIMITE SUPERIOR	DESVIO PADRÃO	
$\kappa_j$	1	$7,610 \times 10^{-5}$	$7,5293 \times 10^{-5}$	$7,6904 \times 10^{-5}$	$4,0231 \times 10^{-7}$	
	2	0,148	0,1419	0,1546	0,0032	
	3	990,486	981,9730	998,9990	4,2511	
	5	$1,856 \times 10^{-4}$	$1,3696 \times 10^{-4}$	$2,3432 \times 10^{-4}$	$2,4310 \times 10^{-5}$	
	7	1,444	1,4377	1,4497	0,0030	
	8	$2,896 \times 10^{-4}$	$2,3797 \times 10^{-4}$	$3,4120 \times 10^{-4}$	$2,5807 \times 10^{-4}$	
	$A_j$	1	-27,153	-27,1927	-27,1127	0,0200
		2	-16,262	-16,3039	-16,2197	0,0210
3		-39,427	-39,7209	-39,1339	0,1466	
4		-15,466	-15,4948	-15,4380	0,0142	
5		-16,363	-16,3668	-16,3592	0,0019	
6		-13,083	-13,1516	-13,0140	0,0344	
7		-9,983	-9,9971	-9,9682	0,0072	
8		-19,344	-19,3720	-19,3168	0,0138	
$E_j$	1	47,086	46,7078	47,4646	0,1890	
	2	0,232	0,2280	0,2356	0,0019	
	3	578,303	576,7290	579,8770	0,7858	
	4	21,207	21,0937	21,3201	0,0566	
	5	0,023	0,0201	0,0269	0,0017	
	6	28,660	28,4255	28,8939	0,1170	
	7	536,320	535,2970	537,3430	0,5108	
	8	6,092	6,0699	6,1133	0,0108	
$RV = Km^{\alpha} \therefore C = 11g.dL^{-1} \{HCOOH_{aq} (90\%) : H_2O\}, 25^{\circ}C$						
$K$		$4,220 \times 10^{-31}$	$3,4276 \times 10^{-31}$	$5,0118 \times 10^{-31}$	$3,9607 \times 10^{-32}$	
$\alpha$		7,757	7,5615	7,9527	0,0977	

$$k_{j=1} = Kg^2 meq^{-2} s^{-1} \Big|_{j=2,3,4,5,7,8} = Kg^1 meq^{-1} s^{-1} \Big|_{j=6} = s^{-1} \Big|_{T_{ref} = 453,15K}$$

TABELA 6.22 Parâmetros de Equilíbrio, Cinéticos e de Mark-Houwink Estimados da PA 66 (Terez) ( $\Upsilon = 3$ )

	ÍNDICE	PARÂMETRO ESTIMADO	LIMITE INFERIOR	LIMITE SUPERIOR	DESVIO PADRÃO
$K_j$	1	11,108	11,079	11,138	0,0141
	2	0,010	0,007	0,013	0,0014
	5	0,031	0,012	0,050	0,0090
$A_j$	1	-16,043	-16,177	-15,909	0,0645
	2	-2,222	-2,274	-2,170	0,0250
	3	-61,833	-62,261	-61,405	0,2056
	4	-26,776	-26,986	-26,566	0,1010
	5	-45,580	-46,053	-45,107	0,2274
$E_j$	1	53,443	52,825	54,062	0,2974
	2	0,732	0,727	0,737	0,0026
	3	229,514	226,920	232,107	1,2471
	4	340,175	339,480	340,870	0,3344
	5	0,555	0,540	0,570	0,0070
$VI = KMn^\alpha \therefore C = 0,2g.dL^{-1} (\sim 8,4\% m/m) \{HCOOH_{aq} (90\%) : H_2O\}, 25^\circ C$					
	$K$	0,103	0,076	0,130	0,0131
	$\alpha$	0,252	0,225	0,279	0,0130
$k_{j=1} = Kg^2 meq^{-2} s^{-1}   k_{j=2,3,5} = Kg^1 meq^{-1} s^{-1}   k_{j=4} = s^{-1}   T_{ref} = 453,15K$					

TABELA 6.23 Parâmetros de Equilíbrio, Cinéticos e de Mark-Houwink Estimados da PA 66 (Terez) ( $\Upsilon = 2$ )

	ÍNDICE	PARÂMETRO ESTIMADO	LIMITE INFERIOR	LIMITE SUPERIOR	DESVIO PADRÃO
$K_j$	1	50,679	50,671	50,686	0,0036
	2	105,076	105,060	105,092	0,0077
	5	8,880	8,878	8,881	0,0007
$A_j$	1	-13,464	-13,466	-13,462	0,0010
	2	-4,854	-4,854	-4,853	0,0003
	3	-13,821	-13,825	-13,817	0,0019
	4	-7,658	-7,659	-7,657	0,0005
	5	-12,960	-12,967	-12,954	0,0033
$E_j$	1	35,105	35,098	35,111	0,0030
	2	7,615	7,612	7,619	0,0017
	3	0,004	0,004	0,005	0,0001
	4	0,042	0,042	0,042	0,0001
	5	0,062	0,061	0,062	0,0003
$VI = KMn^\alpha \therefore C = 0,2g.dL^{-1} (\sim 8,4\% m/m) \{HCOOH_{aq} (90\%) : H_2O\}, 25^\circ C$					
	$K$	0,052	0,047	0,057	0,0024
	$\alpha$	0,308	0,299	0,317	0,0044
$k_{j=1,2,3,5} = Kg^1 meq^{-1} s^{-1}   k_{j=4} = s^{-1}   T_{ref} = 453,15K$					

A maioria dos parâmetros são independentes (Tabelas 6.24-6.27) e todos são significativos (Tabelas 6.20-6.23), de modo que todos os efeitos são estatisticamente relevantes para os modelos.

TABELA 6.24 Matriz de Correlação de Parâmetros de Transporte da PA 66 (Terez)

		$\Upsilon = 3$		$\Upsilon = 2$	
		$\Omega_1$	$\Omega_2$	$\Omega_1$	$\Omega_2$
$\Omega_1$		1,0	0,94	$\Omega_1$	1,0
$\Omega_2$			1,0	$\Omega_2$	1,0

TABELA 6.25 Matriz de Correlação de Parâmetros da PA 66 (INVISTA)

		$K_i$								$A_i$								$E_i$								$K$	$\alpha$
		1	2	3	5	7	8	1	2	3	4	5	6	7	8	1	2	3	4	5	6	7	8	$K$	$\alpha$		
$K_j$	1	1,0	0,2	0,0	0,0	-0,5	-0,4	0,8	-0,2	-0,3	-0,4	0,4	0,2	-0,3	0,0	0,3	0,1	0,0	-0,4	0,1	0,1	-0,3	-0,2	-0,1	0,1		
	2		1,0	0,8	-0,9	-0,9	0,4	0,5	-0,9	-0,9	0,3	0,1	1,0	0,2	0,8	0,9	0,0	-0,7	-0,8	1,0	0,0	-0,4	-0,7	0,7	-0,7		
	3			1,0	-0,9	-0,6	0,7	0,3	-0,6	-0,5	0,6	-0,4	0,8	-0,1	1,0	0,5	0,1	-0,3	-0,5	0,8	-0,4	-0,7	-0,3	0,8	-0,8		
	5				1,0	0,7	-0,6	-0,3	0,7	0,6	-0,4	0,2	-0,9	-0,2	-0,9	-0,6	0,0	0,5	0,5	-0,9	0,2	0,5	0,4	-0,6	0,6		
	7					1,0	-0,1	-0,8	0,9	0,9	-0,1	-0,3	-0,9	-0,1	-0,6	-0,9	-0,1	0,6	0,9	-0,9	-0,2	0,4	0,7	-0,6	0,6		
	8						1,0	-0,2	-0,1	-0,1	0,9	-0,9	0,5	0,2	0,8	0,0	-0,4	-0,4	0,2	0,4	-0,8	-0,4	0,2	0,7	-0,7		
	1							1,0	-0,5	-0,6	-0,1	0,4	0,5	-0,2	0,3	0,6	0,1	-0,3	-0,7	0,5	0,1	-0,4	-0,4	0,3	-0,3		
	2								1,0	0,9	-0,1	-0,4	-0,9	-0,3	-0,5	-1,0	-0,2	0,6	0,9	-0,9	-0,4	0,2	0,9	-0,4	0,4		
$A_j$	3								1,0	-0,1	-0,4	-0,9	-0,4	-0,4	-1,0	0,1	0,8	0,8	-0,9	-0,3	0,0	0,9	-0,4	0,4			
	4									1,0	-0,7	0,4	0,1	0,7	0,0	-0,4	-0,4	0,1	0,4	-0,6	-0,4	0,2	0,8	-0,8			
	5										1,0	0,0	0,0	-0,5	0,5	0,5	0,1	-0,6	0,0	0,9	0,3	-0,7	-0,4	0,4			
	6											1,0	0,2	0,8	0,9	0,0	-0,7	-0,8	1,0	-0,1	-0,4	-0,6	0,7	-0,7			
	7												1,0	0,0	0,3	-0,6	-0,8	0,0	0,2	0,2	0,7	-0,3	0,0	0,0			
	8													1,0	0,4	-0,1	-0,4	-0,4	0,8	-0,5	-0,7	-0,1	0,9	-0,9			
	1														1,0	0,1	-0,7	-0,9	0,9	0,4	-0,1	-0,9	0,4	-0,4			
	2															1,0	0,7	-0,4	0,1	0,5	-0,4	-0,3	-0,1	0,1			
$E_j$	3															1,0	0,3	-0,6	0,1	-0,2	0,5	-0,5	0,5				
	4																1,0	-0,8	-0,5	0,3	0,9	-0,3	0,3				
	5																	1,0	0,1	-0,4	-0,7	0,7	-0,7				
	6																		1,0	0,5	-0,7	-0,4	0,4				
	7																			1,0	-0,2	-0,6	0,6				
	8																				1,0	-0,1	0,1				
	$K$																							1,0	-1,0		
	$\alpha$																									1,0	

O grau de ajuste dos modelos aos dados empíricos é elevado em todos os casos e moderado para os grupos ácidos da PA 66. A baixa precisão na determinação experimental destes grupos é devido ao fenômeno de dissociação. Porém, mesmo para os grupos ácidos, o grau de ajuste poderia ser melhor se o sistema possuísse mais graus de liberdade considerando o grande número de parâmetros (Tabela 6.28). Independente disso, altos fatores de correlação entre valores previstos e experimentais foram alcançados para a viscosidade relativa da PA 66 (Terez) (Tabela 6.28) e para os grupos carboxamida, carboxílicos e viscosidade relativa foram 0,98, 0,70 e 1,00, respectivamente para a PA 66 (INVISTA).

TABELA 6.26 Matriz de Correlação de Parâmetros da PA 66 (Terez) ( $\gamma = 3$ )

	$\kappa_j$			$A_j$					$E_j$					$K$	$\alpha$		
	1	2	5	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5				
$\kappa_j$	1	1,0	0,0	-0,5	-0,5	-0,5	0,2	-0,2	0,5	0,2	0,1	0,7	0,2	0,6	0,5	-0,5	
	2		1,0	-0,6	-0,3	-0,6	0,7	-0,4	0,6	0,3	-0,4	0,4	-0,7	0,6	0,7	-0,7	
	5			1,0	0,9	1,0	-0,3	0,9	-1,0	-0,8	-0,3	-0,9	0,5	-1,0	-0,5	0,5	
$A_j$	1				1,0	0,9	0,0	0,9	-0,9	-0,9	-0,6	-1,0	0,3	-0,9	-0,3	0,3	
	2					1,0	-0,3	0,9	-1,0	-0,8	-0,3	-1,0	0,5	-1,0	-0,5	0,5	
	3						1,0	0,1	0,3	-0,2	-0,8	0,1	-0,5	0,3	0,7	-0,7	
	4							1,0	-0,9	-1,0	-0,6	-0,8	0,4	-0,8	-0,2	0,2	
	5								1,0	0,8	0,4	1,0	-0,4	1,0	0,5	-0,5	
$E_j$	1									1,0	0,7	0,8	-0,4	0,8	0,0	0,0	
	2										1,0	0,5	0,1	0,3	-0,3	0,3	
	3											1,0	-0,3	1,0	0,5	-0,5	
	4												1,0	-0,5	-0,2	0,2	
	5													1,0	0,6	-0,6	
$K$															1,0	1,0	
$\alpha$																	1,0

TABELA 6.27 Matriz de Correlação de Parâmetros da PA 66 (Terez) ( $\gamma = 2$ )

	$\kappa_j$			$A_j$					$E_j$					$K$	$\alpha$		
	1	2	5	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5				
$\kappa_j$	1	1,0	0,7	-0,3	0,3	0,5	-0,8	-0,4	0,8	-0,3	0,6	-0,5	0,7	0,8	-0,6	0,6	
	2		1,0	-0,4	0,5	0,3	-0,8	0,0	0,8	-0,6	0,8	-0,6	0,6	0,9	-0,7	0,7	
	5			1,0	-0,6	0,3	0,4	0,2	-0,4	0,3	-0,4	-0,1	-0,5	-0,4	0,6	-0,5	
$A_j$	1				1,0	0,0	-0,3	0,1	0,5	-0,2	0,6	-0,2	0,4	0,5	-0,7	0,7	
	2					1,0	-0,6	-0,3	0,4	-0,1	0,2	-0,7	0,1	0,5	-0,3	0,3	
	3						1,0	0,5	-0,8	0,5	-0,6	0,6	-0,6	-0,9	0,7	-0,7	
	4							1,0	-0,3	0,3	0,2	0,0	-0,2	-0,2	0,1	0,0	
	5								1,0	-0,5	0,8	-0,6	0,8	0,9	-0,7	0,6	
$E_j$	1									1,0	-0,5	0,5	-0,4	-0,6	0,2	-0,2	
	2										1,0	-0,6	0,7	0,9	-0,7	0,7	
	3											1,0	-0,2	-0,7	0,4	-0,4	
	4												1,0	0,8	-0,5	0,5	
	5													1,0	-0,7	0,7	
$K$															1,0	-1,0	
$\alpha$																	1,0

A função objetivo é maior que o limite superior do intervalo de *Chi-Quadrado* ao nível de confiança de 95% (Tabela 6.28), significando que os erros de predição do modelo não são estatisticamente

equivalentes aos erros experimentais informados ao estimador. Considerando que, para as poliamidas foi utilizado o mesmo artifício para elevar tamanho do conjunto amostral assim como para o PET no Capítulo 3, essa razão poderia justificar a rejeição da hipótese de modelo perfeito.

**TABELA 6.28 Avaliação da Hipótese do Modelo Perfeito para as Partículas de Nylon 66**

	<i>NE</i>	<i>NY</i>	<i>NP</i>	<i>DF</i>	$\chi^2_{\min} _{95\%}$	$\chi^2_{\max} _{95\%}$	<i>F<sub>ob</sub></i>	$\hat{\sigma}_y^2$	$\rho_{pred-exp}$	<i>F<sub>mod</sub></i>
<b>C-C (Y = 3)</b>	12	1	2	10						
<b>C-C (Y = 2)</b>	12	1	2	10						
<b>PA 66 (INVISTA)</b>	27	3	24	57	38,027	79,752	158255	2776,40		
<b>PA 66 (Terez) (Y = 3)</b>	36	1	15	21	10,283	35,479	8096,46	385,54	0,93	
<b>PA 66 (Terez) (Y = 2)</b>	36	1	15	21	10,283	35,479	3503,44	166,83	0,95	2,3111

**C-C:** Correlação de Chilton-Colburn

Em última análise, comparando-se as variâncias globais de predição dos modelos de ordem 3 e 2, verifica-se que a Função *F*-Fisher correspondente ( $F_{mod}$ ) pertence ao intervalo  $0,4152 < F|_{95\%} < 2,4086$ , definido pelos graus de liberdade a 95% de confiança (Tabela 6.28). Esse resultado mostra que, diferentes estruturas de modelos podem oferecer equivalente capacidade de predição, não havendo argumentos estatísticos para preferir um ao outro, independente do real mecanismo de reação. Isso ocorre porque um modelo não precisa ser a realidade, mas precisa apenas representar a realidade de forma satisfatória. Revelando também o quão incorreto é identificar a ordem real do sistema a partir de um modelo cinético bem ajustado, embora essa seja uma prática comum.

## 6.7 Validação do Modelo de Partícula

A validação dos modelos de terceira e segunda ordem da PA 66 (Terez) foi bem sucedida, conforme é apresentado pelas Figuras 6.15-6.16. Considerando que tais modelos prevêm viscosidade intrínseca na concentração de 0,2g.dL<sup>-1</sup> em vez de viscosidade relativa na concentração de 11g.dL<sup>-1</sup>, para validação (Figura 6.15) e simulação (Figura 6.18) foi utilizada uma curva de calibração (Figura 6.17), visando interconverter essas propriedades. O espalhamento observado na Figura 6.17 é devido ao erro experimental associado às medidas dos tempos de escoamento em ambas as concentrações. Ou seja, a imprecisão oriunda dessa interconversão também influencia os desvios observados durante a validação (Figura 6.16), não sendo, portanto, estritamente devido ao modelo de partícula. Desde que a reprodutibilidade da viscosidade relativa não é conhecida para a concentração de 11g.dL<sup>-1</sup>, avaliou-se em 8% da medida (Figura 6.16).

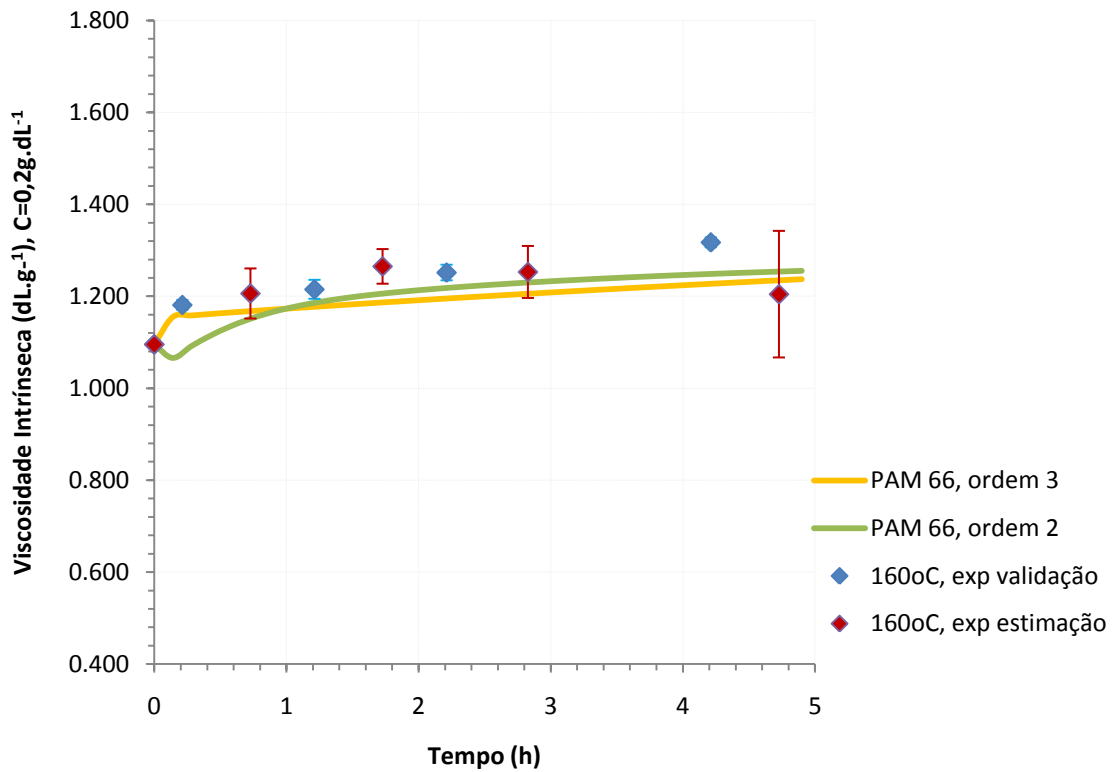


Figura 6.15 Validação da viscosidade intrínseca dum lote diferente da PA 66 (Terez) (Colaboração)

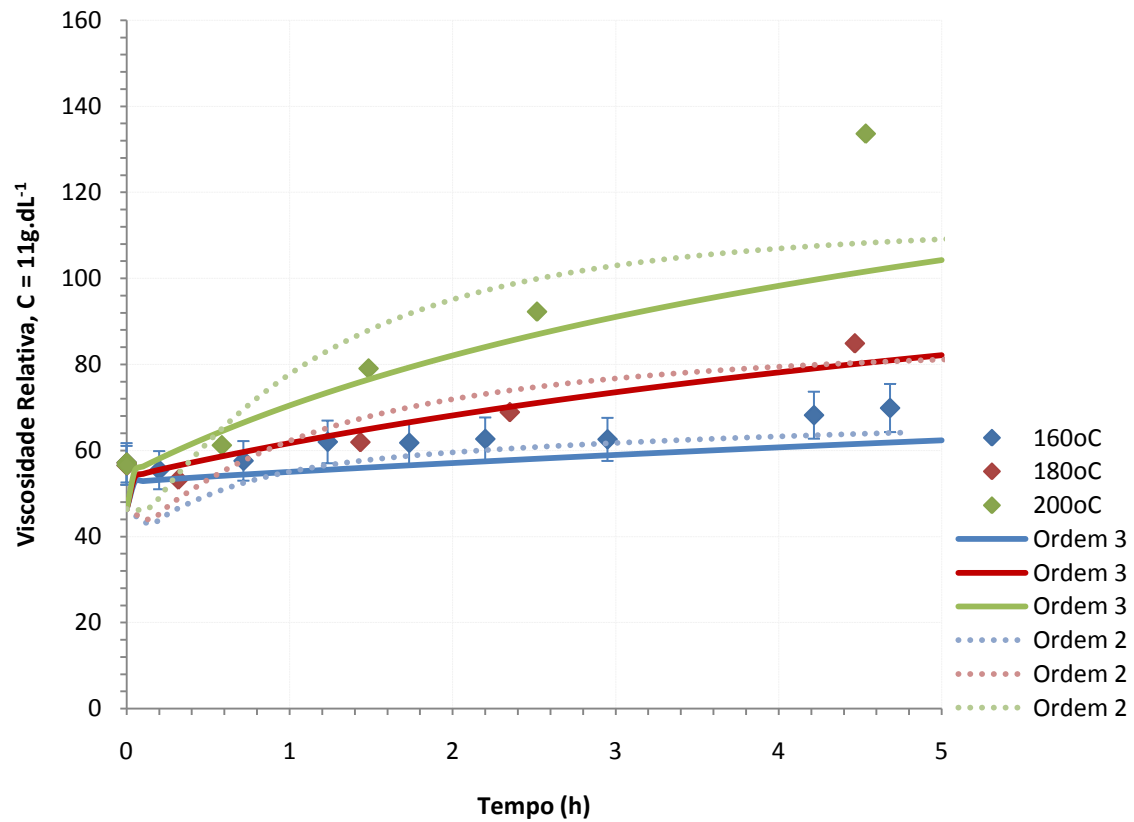


Figura 6.16 Validação em regime cinético da viscosidade relativa da PA 66 (Terez) (Colaboração)



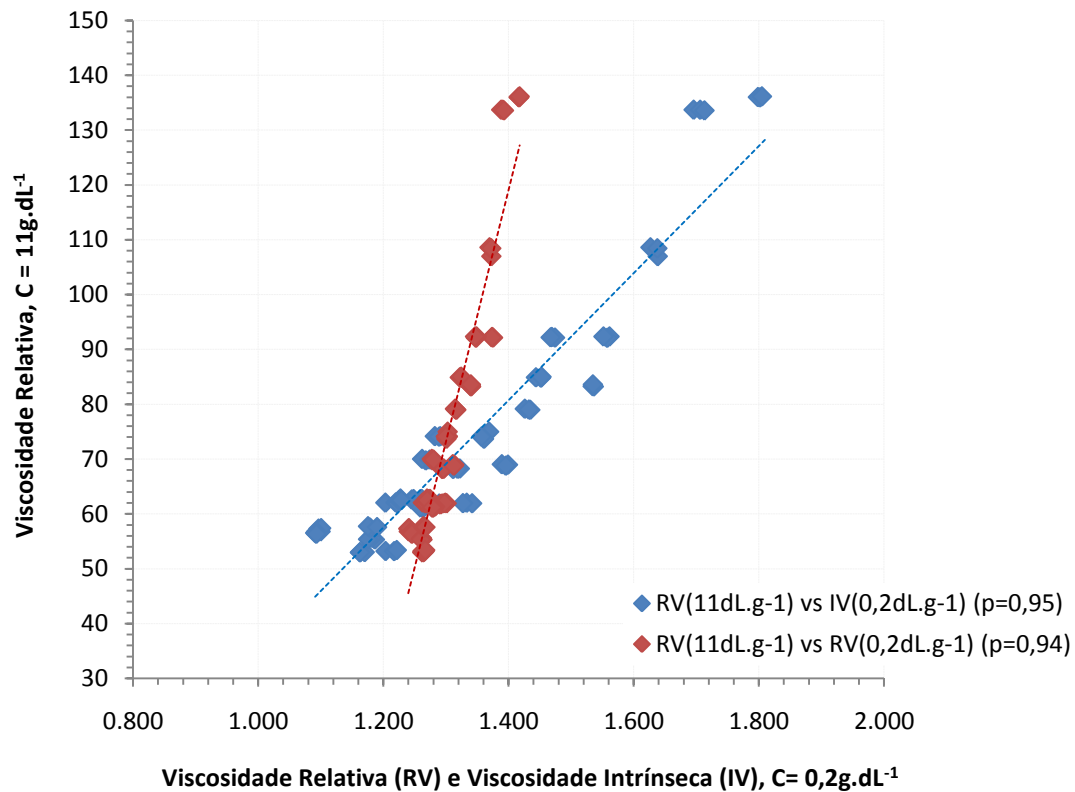


Figura 6.17 Curva de calibração entre a viscosidade relativa e a viscosidade intrínseca para PA 66 (Terez)

### 6.8 Simulação dos Modelos de Partícula

A Figura 6.18 simula a viscosidade relativa partindo de pré-polímeros das diferentes companhias citadas, porém com idênticas condições iniciais. A comparação foi feita entre os modelos de terceira ordem. É interessante observar que para a mesma isoterma de polimerização em estado sólido, resultados significativamente diferentes foram encontrados. Essas diferenças de comportamento para o mesmo polímero oriundos da mesma rota de poliamidação podem ser atribuídos principalmente a dois fatores distintos: pré-polímeros sintetizados durante a MSP com condições particulares de aditivos químicos, tais como sistema catalítico e o fato de que não há garantia de que os dados da PA 66 (INVISTA) foram obtidos em regime cinético na SSP realizada no LPT, em contraste com os dados da PA 66 (Terez). É possível também que etapas de processamento diferenciadas sejam também responsáveis, desde que a PA 66 (Terez) comercial foi adicionalmente re-fundida e re-extrudada no LPT antes de ser submetida à SSP. Desse modo, a Figura 6.18 evidencia as diferenças na qualidade que podem ser obtidas para o mesmo polímero de mesma rota em função da política da operação e condições de processamento.

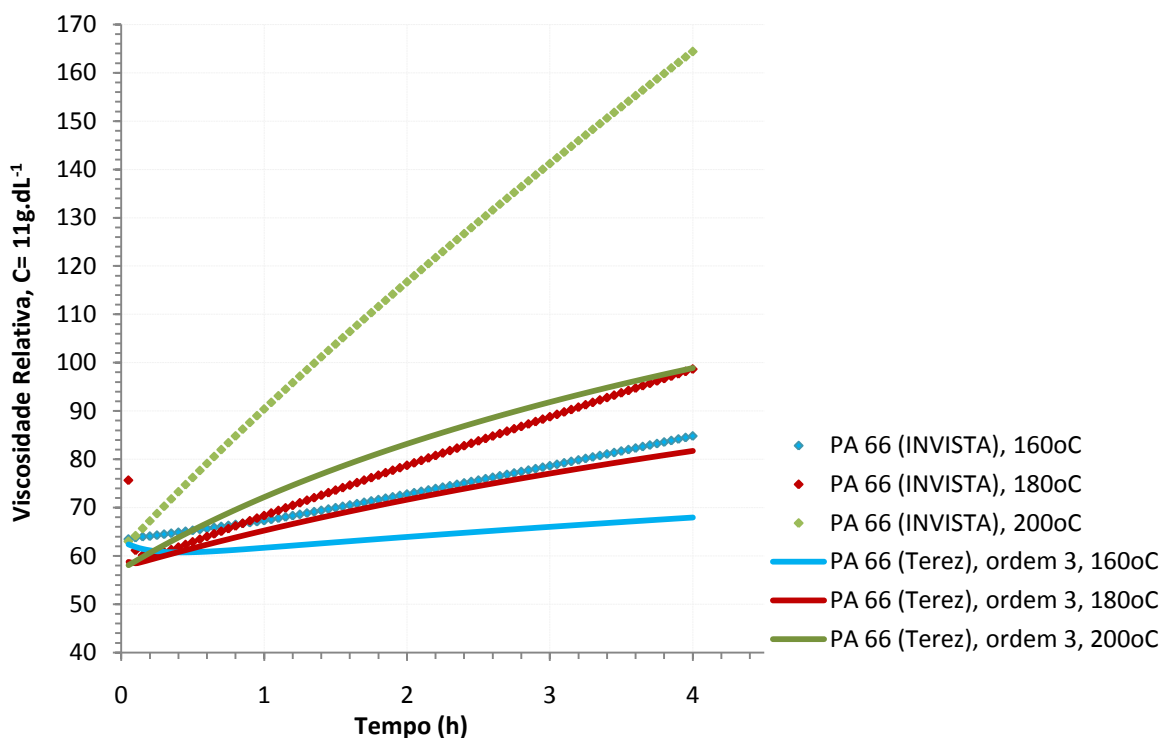


Figura 6.18 Viscosidade relativa na concentração de  $11\text{g}\cdot\text{dL}^{-1}$  para a PA 66 (INVISTA) e a PA 66 (Terez)

## 6.9 Considerações Gerais

Modelos de partícula para o nylon 66 foram desenvolvidos com os objetivos de representar reações laterais negligenciadas pelos modelos existentes para a SSP mas consistentes com evidências experimentais de diferentes trabalhos, estimar parâmetros em conjunto, levar em conta os erros de medição durante a estimação e avaliar a influência da ordem de reação. As estimações deste capítulo foram particularmente difíceis devido ao número reduzido de graus de liberdade, associado ao elevadíssimo número de parâmetros desconhecidos. O aumento do número de parâmetros retarda grandemente as iterações do algoritmo de busca e reduz a probabilidade de alcançar convergência. Por esta razão, para avaliação da influência da ordem de reação, optou-se pela elaboração de modelos partículas com esquema cinético reduzido a partir dos dados experimentais da PA 66 (Terez). Foi possível demonstrar que tanto a cinética de terceira ou de segunda ordem para a poliamidação do nylon 66 resultam em equivalente capacidade de predição a 95% de confiança. Além disso, todos esses modelos mostraram muito satisfatório grau de ajuste não apenas durante a etapa de estimação, mas também na etapa de validação.

## 6.10 Notação Matemática

	SÍMBOLOS LATINOS		SÍMBOLOS GREGOS
$w$	Água	$\Gamma_j$	Taxa líquida por reação
$hmd$	Hexametilenodiamina	$\mathfrak{R}_i$	Taxa líquida por espécie
$a$	Amônia	$\rho_{PA66}$	Massa específica da PA 66
$d$	Dióxido de carbono	$\Psi$	Propriedade Medida
$cp$	Ciclopentanona	$\zeta$	Erro relativo de discretização
$e_a$	Grupo terminal carboxamida	$\xi_m$	Coordenada radial admensional
$e_c$	Grupo terminal amido-ácido	$\theta$	Tempo admensional
$e_{sb}$	Base de Schiff terminal	$\Upsilon$	Ordem da reação de policondensação
$e_{cp}$	Ciclopentanona terminal	$\eta$	Viscosidade intrínseca
$L$	PA 66	$\eta_r$	Viscosidade relativa
$S$	Grupo de amina secundária	$\eta_{sp}$	Viscosidade específica
$B$	Grupo de amina terciária	$\eta_{red}$	Viscosidade (específica) reduzida
$D_{i/PA66}$	Coefficiente de Difusão da espécie $i$ na PA66	$\chi^2$	Função <i>Chi</i> -Quadrado
$\overline{Xn}$	Grau de polimerização médio	$\hat{\sigma}_y^2$	Covariância de predição do modelo
$\overline{Mn}$	Massa molar média	$\Omega$	Parâmetro do Fator de Colburn
$k_j$	Constante cinética	$\Phi$	Coefficiente de Transporte Agrupado
$\overline{M}_i$	Massa molar da espécie $i$ na PA66	$\rho, \rho$	Fator de Correlação de Pearson
$A_j$	Fator estérico por reação		
$E_j$	Energia de ativação por reação		
$F$	Função Objetivo		
$T$	Temperatura		
$T_{ref}$	Temperatura de referência		
$t$	Tempo		
$x$	Coordenada radial admensional	$i$	<b>SÍMBOLOS SUBSCRITOS</b> Índice de espécie
$NE$	Número de experimentos	$j$	Índice de reação
$NY$	Número de variáveis medidas	$m$	Índice de quantidade de dados
$NP$	Número de parâmetros estimados	$n$	Índice de quantidade de dados
$DF$	Graus de liberdade	sup	Superfície
$F_{ob}$	Função Objetivo	$o$	Centro
$F_{mod}$	Função <i>F</i> -Fisher	0	Condição inicial

## 6.11 Referências Bibliográficas

- ACHHAMMER, B. G., REINHARD, F. W., KLINE, G. M., 1951, "Mechanism of the Degradation of Polyamides", *Journal of Research of the National Bureau of Standards*, v. 46, n. 5, pp. 391-421.
- BAILEY, W. J., BIRD, C. N., 1958, "Pyrolysis of Esters. XIII. Pyrolysis of Amides", *The Journal of Organic Chemistry*, v.23, n. 7, pp. 996-1001.
- BAILEY, W. J., "Thermal Decomposition of Unsaturated Materials", *Polymer Engineering and Science*, v.5, n. 1, pp. 59-64.
- BALLISTRERI, A., D. G., GAROZZO, D., GIUFFRIDA, M., MONTAUDO, G., 1987, "Mechanism of Thermal Decomposition of Nylon 66", *Macromolecules*, v.20, pp. 2991.
- BALLISTRERI, A., GAROZZO, D., GIUFFRIDA, M., IMPALLOMENI, G., MONTAUDO, G., 1989, "Primary Thermal Decomposition Processes in Aliphatic Polyamides", *Polymer Degradation and Stability*, v. 23, n. 1, pp.25-41.
- BAHR, U., LUDERWALD, I., MULLER, R., SCHULTEN, H. R., 1984, "Pyrolysis Field Desorption Mass Spectrometry of Polymers. III. Aliphatic Polyamides", *Die Angewandte Makromolekulare Chemie*, v. 120, pp. 163.
- BILLMEYER, F. W., 1949, "Methods for Estimating Intrinsic Viscosity", *Journal of Polymer Science*, v. IV, pp. 83-86.
- BLESTOS, I. V., HERCULES, D. M., GREIFENDORF, D., BENNINGHOVEN., A., 1985, "Time-of-Flight Secondary Ion Mass Spectrometry of Nylons: Detection of High Mass Fragments", *Analytical Chemistry*, v. 57, n. 12, 2384-2388.
- CAREY, F. A., 2001, *Organic Chemistry*. 4 ed., McGraw-Hill.
- CHARLES, J., RAMKUMAAR, G. R., AZHAGIRI, S., GUNASEKARAN, S, 2009, "FTIR and Thermal Studies on Nylon-66 and 30% Glass Fibre Reinforced Nylon-66", *e-Journal of Chemistry*, v. 6(1), pp. 23-33
- CHEN, F. C., GRISKEY, R. G., BEYER, G. H., 1969, "Thermally Induced Solid State Polycondensation of Nylon 66, Nylon 6-10 and Poly(ethylene terephthalate)", *A.I.C.H.E. Journal*, v. 15, pp. 680-685.
- CHOI, B. R., LEE, H. H., 1996, "Transient and Steady-State Behavior of Wiped-Film Reactors for Reversible Condensation Polymerization", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 35, pp. 1550-1555.
- CONWAY, D. C., MARAK, R., 1982, "Analysis of Polymers by Pyrolysis/chemical Ionization Mass Spectrometry", *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition*, v. 20, n. 7, pp. 1765-1774.
- DI PASQUALE, G., LA ROSA, A. D., RECCA, A., DI CARLO, S., BASSANI, M. R., FACCHETTI, S., 1997, "Pyrolysis of Glass-Hardened Polyamides Used in the Automotive Industry", *Journal of Materials Science*, v. 32, pp. 3021-3024.

- DONGWOOK, J., 2004, "New Methods for Producing Nylon 6,6 Fibers with Enhanced Mechanical Properties", *Dissertation*, Faculty of North Carolina State University, Raleigh, U.S.A.
- DUH, B., 2001, "Reaction Kinetics for Solid-State Polymerization of Poly (ethylene terephthalate)", *Journal of Applied Polymer Science*, v. 81, n. 7, pp. 1748-1761.
- DUSSEL, H-J., ROSEN, H., HUMMEL, D. O., 1976, "Feldionen- und Elektronenstoß-Massenspektrometrie von Polymeren und Copolymeren, 5. Aliphatische und aromatische Polyamide und Polyimide", *Die Makromolekulare Chemie*, v. 177, n. 8, pp. 2343 - 2368.
- EDEL, G., ETIENNE, H., 1969, *Bull. Inst. Text. Fr.*, v. 23, n. 142, pp. 343.
- FAZENDA, J. M., 1993, *Tintas e Vernizes: Ciência e Tecnologia*. 1 ed. v. 1 São Paulo, ABRAFATI.
- FLORY, P., 1975, *Principles of Polymer Chemistry*, Ithaca, New York Cornell University Press.
- FRADET, A., MARECHAL, E., 1982, "Kinetics and Mechanisms of Polyesterifications I. Reactions of Diols with Diacids", *Advances in Polymer Science*, v. 43, pp. 51-142.
- FUJIMOTO, A., MORI, T., HIRUTA, S., 1988, "Polymerization of Nylon-6,6 in Solid State", *Nippon Kagaku Kaishi*, v. 3, pp. 337-342.
- GIJSMAN, P., STEENBAKKERS, R., FURST, C., KERSJES, J., 2002, "Differences in the Flame Retardant Mechanism of Melamine Cyanurate in Polyamide 6 and Polyamide 66", *Polymer Degradation and Stability*, v. 78, pp. 219-224
- GIUDICI, R., NASCIMENTO, C. A. O., BEILER, I. C., SCHERBAKOFF, N., 1997, "Transient Experiments and Mathematical Modeling of an Industrial Twin-Screw Extruder Reactor for Nylon-6,6 Polymerization", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 54, pp. 3513-3519.
- GIUDICI, R., NASCIMENTO, C. A. O., BEILER, I. C., SCHERBAKOFF, N., 1997, "Neural Network Based Approach for Optimisation Applied to an Industrial Nylon-6,6 Polymerization Process", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 36, pp. 3513.
- GIUDICI, R., NASCIMENTO, C. A. O., BEILER, I. C., SCHERBAKOFF, N., 1998, "Modeling of an Industrial Process of Nylon-6,6 Polycondensation Process in a Twin-Screw Extruder. 1. Phenomenological Model and Parameter Adjusting", *Journal of Applied Polymer Science*, v. 67, pp. 1573-1587.
- GIUDICI, R., NASCIMENTO, C. A. O., SCHERBAKOFF, N., 1999, "Modeling of an Industrial Nylon-6,6 Polycondensation Process Part-2: Neural Network and Hybrid Models", *Journal of Applied Polymer Science*, v. 72, pp. 905-912.
- GIUDICI, R., NASCIMENTO, C. A. O., TRESMONDI, A., DOMINGUES, A., PELLICCIOTTA, R., 1999, "Mathematical Modeling of an Industrial Process of Nylon-6,6 Polymerization in a Two-Phase Flow Tubular Reactor", *Chemical Engineering Science*, v. 54, pp. 3243-3249.
- GOLDFARB, I. J., MEEKS, A. C., 1969, *Air Force Materials Laboratory Technical Report AFML-TR-68-347*, Part I, Air Force Materials Laboratory, Wright-Patterson Air Force Base, OH.
- GOODMAN, I., 1954, "The Thermal Degradation of 66 Nylon", *Journal of Polymer Science*, v. 13, n. 68, pp. 175-178.

- GOODMAN, I., 1955, "The Thermal Degradation of 66 Nylon: Further Studies on the Pyrolysis of di-n-Butyl Adipamide", *Journal of Polymer Science*, v. 17, n. 86, pp. 587-590.
- GRISKEY, R. G., LEE, B. I., 1966, "Thermally Induced Solid-State Polymerization in Nylon 66", *Journal of Applied Polymer Science*, v. 10, pp. 105-111.
- HASSELSTROM, T., COLES, H. W., BALMER, C.E., HANNINGAN, M., KEELER, M. M., BROWN, R. J., 1952, "The Behavior of Nylon Oxford Cloth "41" on Pyrolysis", *Textile Research Journal*, v. 22, p. 742-748.
- HERRERA, M., MATUSCHEK, G., KETTRUP, A., 2001, "Main Products and Kinetics of the Thermal Degradation of Polyamides", *Chemosphere*, v. 42, pp. 601-607.
- HILL, R., 1954, *Chemical Industry*, v. 36, pp. 1083.
- HOLLAND, B. J., HAY, J. N., 2000, "Thermal Degradation of Nylons Polymers", *Polymer International*, v. 49, pp. 943-948.
- HORNSBY, P.R., WANG, J., ROTHON, R., JACKSON, G., COSSICK, K., 1996, "Thermal Decomposition Behaviour of Polyamide Fire-Retardant Compositions Containg Magnesium Hydroxide Filler", *Polymer Degradation and Stability*, v. 51, pp. 235-249.
- HUGGINS, M. L., 1942, "The Viscosity of Dilute Solutions of Long-Chain Molecules. IV. Dependence on Concentration", *Journal American Chemical Society*, v. 64, pp. 2716.
- KAMERBEEK, B., KROES, G. H., GROLLE, W., 1961, "Thermal Degradation of Some Polyamides", *Soc. Chem. Ind. Monogr.*, v. 13, pp. 357.
- KARSTENS, T., ROSSBACH V, 1989, "Thermo-Oxidative Degradation of Polyamide 6 and 6,6. Kinetics of the Formation and Inhibition of UV/VIS-Active Chromophores", *Die Makromolekulare Chemie*, v.190, n. 12, pp. 3033 - 3053.
- KAUSHIK, A., GUPTA, K. A., 1992, "A Molecular Model for Solid-State Polymerization of Nylon 66", *Journal of Applied Polymer Science*, v. 45, pp. 507-520.
- KORSHAK, V. V., SLOKMSKII, G. L., KRONGAUZ, E. S., 1958, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Otdel Khim. Nauk* 1958, 221.
- KORSHAK, V. V., FRUNZE, T. M., 1964, "Synthetic Heterochain Polyamides", *Israel Program for Scientific Translations*, Jerusalem, pp. 288-294.
- KUMAR, A., KURUVILLE, S., RAMAN, A. R., GUPTA, S. K., 1981, "Simulation of Reversible Nylon-6,6 Polymerization", *Polymer*, v. 22, pp. 387-390.
- LEVCHIK, S. V., COSTA, L., CAMINO, G., 1994, "Effect of the Fire-Retardant, Ammonium Polyphosphate, on the Thermal Decomposition of Aliphatic Polyamides. I. Polyamides 11 and 12", *Polymer Degradation and Stability*, v. 36, pp. 41.
- LEVCHIK, S. V., WEIL, E. D., LEWIN, M., 1999, "Review - Thermal Decomposition of Aliphatic Nylons", *Polymer International*, v. 48, pp. 532-557.
- LOMAKIN, S. M., ARTSIS, M. I., ZAIKOV, G. E., 1994, "Thermal and Oxydative Stability of PVA and Nylon 6,6", *International Journal of Polymeric Materials*, v. 26, pp.187-184.

- LUDERWALD, I., MERZ, F., HELLMAN, H., 1978, "Über den thermischen Abbau von Polyamiden der Nylon-Reihe", *Die Angewandte Makromolekulare Chemie*, v. 74, n. 1, pp. 165.
- MACKERRON, D. H., GORDON, R. P., 1985, "Minor Products from the Pyrolysis of Thin Films of Poly (hexamethylene adipamide)", *Polymer Degradation and Stability*, v. 12, pp. 277.
- MALLON, F. K., RAY, W. H., 1998a, "Modeling of Solid-State Polycondensation.I. Particle Models", *Journal of Applied Polymer Science*, v. 69, n.6, pp. 1233-1250.
- MALLON, F. K., RAY, W. H., 1998b, "A Comprehensive Model for Nylon Melt Equilibria and Kinetics", *Journal of Applied Polymer Science*, v. 69, pp. 1213-1231.
- MEACOCK, G., 1954, "Production of Fibres from 6, 6-, 6, 10- and 6-Polyamides", *Journal of Applied Chem.*, v. 4, n. 4, pp. 172-177.
- MENG, L., ZHANG, Y., HUANG, Y., SHIBATA, M., YOSOMIYA, R., 2004, "Studies on the Decomposition Behavior of Nylon-66 in Supercritical Water", *Polymer Degradation and Stability*, v. 83, pp. 389–393.
- MONTAUDO, G., PUGLISI, C., 1987, In: *Developments in Polymer Degradation*. Grassie, N. (ed), v. 7 London, Elsevier.
- MONTAUDO, G., 1991, "Mass Spectral Determination of Cyclic Oligomer Distributions in Polymerization and Degradation Reactions", *Macromolecules*, v. 24, pp. 5829-5833.
- MORRISON, R. T., BOYD, R. N., 1992, *Organic Chemistry*. 6 ed. New Jersey, Prentice-Hall, Inc. Englewood Cliffs.
- NAGASAWA, Y., HOTTA, M., OZAWA, K., 1995, "Fast Thermolysis/FT-IR Studies of Fire-Retardant Melanine-Cyanurate and Melamine-Cyanurate Containig Polymer", *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 33, pp. 253.
- OHTANI, H., NAGAYA, I. SUGIMURA, Y., TSUGE, S., 1982, "Studies on thermal degradation of aliphatic polyamides by pyrolysis-glass capillary chromatography", *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 4, n. 2, pp. 117-131.
- PEEBLES, L. H., HUFFMAN, M. W., 1971, "Thermal Degradation of Nylon 66", *Journal of Polymer Science Part A-1: Polymer Chemistry*, v. 9, pp. 1807.
- PAPASPYRIDES, C., VOUYIOUKA, S., BLESTOS, I. V., 2006, "New Aspects on the Mechanism of the Solid-State Polyamidation of PA 6,6 Salt", *Polymer*, v. 47, p. 1020–1027.
- PILATI, F., 1988, "Solid-State Polymerization in Comprehensive Polymer Science". In: Eastmond, G. C., Ledwith, A., Russo, S., Sigwalt, P. (eds), 1 ed. v. 5, chap. 13, Oxford, Pergamon Press.
- PUGLISI, C., SAMPERI, S., GIORGI, S. Di., MONTAUDO, G., 2002, "MALDI-TOF Characterisation of Thermally Generated Gel from Nylon 66", *Polymer Degradation and Stability*, v. 78, n. 2, p. 369.
- RAFIKOV, S. R., CHELNOKOVA, G. N., SOROKINA, R. A., 1962, *Vysokomol. Soedin.*, 4, 1639.
- KRAND, L., WAGNER, W., WARNER, P. O., KOVAC, L. R., 1962, "Reactions Catalyzed by Potassium Fluoride. II. The Conversion of Adipic Acid to Cyclopentanone", *The Journal of Organic Chemistry*, v. 27, n. 3, pp. 1034–1035.

- RENZ, M., CORMA, A., 2004, "Ketonic Decarboxylation Catalysed by Weak Bases and Its Application to an Optically Pure Substrate", *European Journal of Organic Chemistry*, pp. 2036-2039.
- RENZ, M., 2005, "Ketonization of Carboxylic Acids by Decarboxylation: Mechanism and Scope", *European Journal of Organic Chemistry*, pp. 979-988.
- ROSES, M., 1993, "Ionic Equilibria in Non-aqueous Solvents: Part 2. Computer Programs for Calculation of pH, Dissociation Constants and Reference Potentials from Potentiometric Data" *Analytica Chimica Acta*, v. 276, n. 1, pp. 223-234.
- SCHAFFER, M., MARCHILDON, E. K., MCAULEY, K., CUNNINGHAM, M. F., 2000, "Thermal Nonoxidative Degradation of Nylon 6,6", *Journal of Macromolecular Science – Reviews in Macromolecular Chemistry & Physics*, v. 4, pp. 233-272.
- SCHAFFER, M., MCAULEY, K., CUNNINGHAM, M. F., MARCHILDON, E. K., 2003, "Experimental Study and Modeling of Nylon Polycondensation in the Melt Phase", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 42, pp. 2946-2959.
- SCHAFFER, M., MCAULEY, MARCHILDON, E. K., CUNNINGHAM, M. F., 2007, "Thermal Degradation Kinetics of Nylon 66: Experimental Study and Comparison with Model Predictions", *Macromolecular Reaction Engineering*, v. 1, pp. 563-577.
- SCHULTEN, H-R., PLAGE, B. F., 1988, "Thermal Degradation of Aliphatic Polyamides Studied by Field Ionization and Field Desorption Mass Spectrometry", *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, v. 26, pp. 2381.
- SHIMIZU, K., MIYAZAKI, K., 1990, JP 4-93323 (*Asahi Chemical Industry Ltd.*).
- SOTO-VALDEZ, H., GRAMSHAW, J. W., 2000, "Cyclopentanone and Cyclopentanone Derivatives as Degradation Products of Polyamide 6,6", *Journal of Materials Science Letters*, v. 19, pp. 823-825.
- SRINIVASAN, R., ALMONACIL, C., NARAYAN, S., DESAI, P., ABHIRAMAN, A. S., 1998, "Mechanism, Kinetics and Potential Morphological Consequences of Solid-State Polymerization", *Macromolecules*, v. 31, pp. 6813-6821.
- STEPPAN, D., DOHERTY, M., MALONE, M., 1991, "A Simplified Degradation Model for Nylon 6,6 Polymerization", *Journal of Applied Polymer Science*, v. 42, pp.1009-1021.
- STOWE, B. S., FORNES, R. E., GILBERT, R. D., 1974, "UV Degradation Model for Nylon 6,6", *Polymer-Plastic Technology and Engineering*, v. 3, n. 2, pp.159-197.
- STRAUS, S., WALL, L. A., 1958, "Pyrolysis of Polyamides", *Journal of Research of the National Bureau of Standards*, v. 60, n. 1, pp. 39-45.
- SVOBODA, M., SCHNEIDER, B., STOKR, J., 1991, "Infrared Spectroscopic Study of the Products of Thermal Degradation of Polyamides in Inert Atmosphere", *Collection of Czechoslovak Chemical Communications*, v. 56, pp. 1461-1476.
- SWEENEY, W., ZIMMERMAN, J., 1964, *The Encyclopedia of Polymer Science and Technology*. In: Mark, H. F., Gaylord, N. G., Bikales, N. M. (eds), 1 ed. v. 10 New York, Wiley-Interscience.



- TAYLOR, G. B. J., 1947, "The Relation of the Viscosity of Nylon Solutions in Formic Acid to Molecular Weight as Determined by End-Group Measurements", *Journal of the American Chemical Society*, v. 69, n. 3, pp. 635-638.
- VOUYIOUKA, S., PAPASPYRIDES, C., WEBER, J., MARKS, D., 2005, "Polyamide Solid State Polymerization: Evaluation of Pertinent Kinetic Models", *Journal of Applied Polymer Science*, v. 97, pp. 671-681.
- VOUYIOUKA, S. N., PAPASPYRIDES, C. D., PFAENDNER, R., 2006, "Catalyzed Solid-State Polyamidation", *Macromolecular Materials and Engineering*, v. 291, pp.1503-1512.
- VOUYIOUKA, S., PAPASPYRIDES, C., 2008, "Polyamide & Intermediates Conference", Tecnon OrbiChem, *Düsseldorf, Germany*, 20-21 October.
- WILOTH, F., SCHINDLER, E., 1967, "Decarboxylation of  $\alpha$ -Oxo AcidAmides", *Chemische Berichte*, v. 100, pp. 2373.
- WILOTH, F., SCHINDLER, E., 1970, "Thermal Degradation of Nylon 66. II. Thermolysis of *N-n*-hexyl-2-(*n*-hexylimino)cyclopentane-1-carboxamide. Elimination of Isocyanate from  $\epsilon$ -Carbamoylcyclopentanone Imines", *Chemische Berichte*, 103, pp. 757.
- WILOTH, F., 1971, "Zur thermischen Zersetzung von Nylon 6.6. III. Messungen zur Thermolyse von Nylon 6.6 und 6.10", *Die Makromolekulare Chemie*, 144, n. 1, pp. 283 - 307.
- WLOTH, F., 1968, US Patent 3 379 696.
- YAO, Z., RAY, W. H., 2001, "Modeling and Analysis of New Processes for Polyester and Nylon Production", *AIChE Journal*, v. 47, n. 2, pp. 401-412.
- YAO, K. Z., McAULEY, K. B., BERG, D., MARCHILDON, E. K. A., 2001, "Dynamics Mathematical Model of Continuous Solid-Phase Polymerization of Nylon 6,6", *Chemical Engineering Science*, v. 56, pp. 4801-4814.
- YAO, K. Z., McAULEY, K. B., 2001, "Simulation of Continuous Solid-Phase Polymerization of Nylon 6,6 (II): Processes with Moving Bed Level and Changing Particle Properties", *Chemical Engineering Science*, v. 56, pp. 5327-5342.
- YAO, K. Z., McAULEY, K. B., MARCHILDON, E. K., 2003, "Simulation of Continuous Solid-Phase Polymerization of Nylon 6,6 (III): Simplified Model", *Journal of Applied Polymer Science*, v. 89, pp. 3701-3712.
- YOSHIZAWA, Y., SAITO, H., NUKADA, K., 1972, "A Direct Observation of the Crosslinking Unit in Thermally Degraded Polyamides", *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Letter*, v. 10, n. 2, pp. 145-151.
- YOUNG, R. J., LOVELL, P. A., 1991, *Introduction to Polymers*, 2d ed. London, Chapman & Hall.
- ZAIKOV, G. E., LOMAKIN, S. M., 1998, "Polymer Flame Retardancy: A New Approach", *Journal of Applied Polymer Science*, v. 68, n. 5, pp. 715-725.
- ZIMMERMAN, J., 1964, "Equilibria in Solid Phase Polyamidation", *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Letter*, v. 2, n. 10, pp. 955-958.
- ZIMMERMAN, J., KOHAN, M. I., 2001, "Nylon-Selected Topics", *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, v. 39, pp. 2565-2570.

# **7** PARTE IV - A FASE GASOSA DA SSP

## **Influência de Voláteis na Corrente do Gás Inerte durante a SSP**

---

Este capítulo apresenta uma revisão bibliográfica sobre o estudo da fase gasosa da SSP. Apresentam-se o projeto da unidade de umificação do gás inerte, o plano experimental executado e comparações entre os resultados experimentais obtidos em laboratório e o desempenho da planta.

---

## 7.1 Revisão Bibliográfica

A SSP de PET tem sido exaustivamente investigada sob o ponto de vista do controle de difusão intrapartícula e controle pela reação química. Porém, a maioria das plantas industriais de PET opera nas vizinhanças do controle de difusão de subprodutos da superfície, desde que o gás de purga é tipicamente uma corrente de gás reciclada ao reator da SSP. Esta estratégia é economicamente viável, mas pode ser uma restrição de processo para se obter uma particular meta de especificação para a massa molar.

Conforme foi mencionado em capítulos anteriores processos industriais para a produção de PET padrão-garrafa envolvem dois estágios: a MSP seguida pela SSP. Ambos os estágios envolvem reações reversíveis que geram continuamente subprodutos voláteis, sendo, portanto susceptíveis a limitações de transferência de massa. A MSP é especialmente propensa ao acúmulo desses voláteis. Isto ocorre porque o aumento da conversão do monômero leva ao aumento da viscosidade do meio em cerca de 2-4 ordens de grandeza durante a MSP, o que diminui os coeficientes de difusão (RIECKMANN e VOLKER, 2001). A elevação da temperatura do processo melhoraria a difusão de subprodutos, mas por outro lado, favoreceria a ocorrência de reações de degradação. Conseqüentemente, a policondensação na MSP é interrompida (KIM e JABARIN, 2003), sendo necessário prosseguir com a polimerização em estado sólido para obter incrementos adicionais da massa molar do polímero.

Todavia, as taxas da policondensação em fase sólida estão podem também ser limitadas pela diminuição da mobilidade segmental e pela taxa de remoção de subprodutos voláteis. Essa taxa de remoção depende simultaneamente da resistência na fase sólida (difusão intrapartícula) e da difusão da superfície para o seio da fase gás (resistência na fase gasosa). Portanto, o controle pela reação química na SSP (i.e. operação sob regime cinético) é a condição ideal para a melhoria da qualidade do produto. HUANG e WALSH (1998) demonstraram experimentalmente que o mecanismo de controle do PET muda significativamente para diferentes tamanhos de partículas e velocidades do gás de arraste, dentro do intervalo de temperaturas de 200-220°C, usualmente encontrado em processos comerciais de SSP.

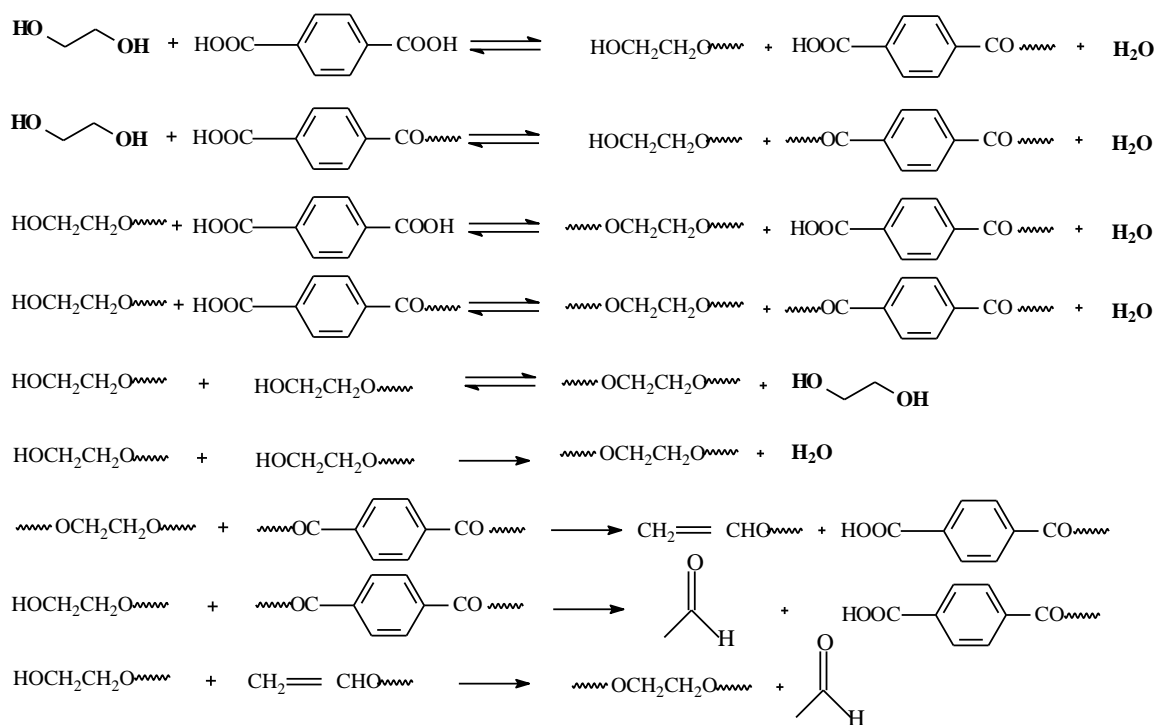
Há extensa literatura de PET sobre o tópico resistência, cuja prioridade consiste na investigação do controle de difusão intrapartícula, enquanto o controle de difusão da superfície associado às propriedades dinâmicas do gás é apenas uma consideração secundária. Uma forma usual de representar esses fenômenos é através de modelos de partícula. Modelos de partícula são fundamentais para prover conhecimento sobre como a cinética interage com os fenômenos de transporte, entretanto deve se considerar que, assumem a hipótese que a fase gás apresenta concentração constante e velocidade nula

ao longo do tempo. Além disso, os modelos de partícula conhecidos para o PET em geral, têm sido representados de forma ainda mais restritiva, isto é, assumindo que a concentração na superfície é nula (e.g. CHEN e CHEN, 1987; WU *et al.*, 1997, MALLON e RAY, 1998a; KANG, 1998; WANG e DENG, 2002) ou constante (e.g. CHANG, 1970; RAVINDRANATH e MASHELKAR, 1990; DEVOTTA e MASHELKAR, 1993; ZHI-LIAN *et al.*, 1995; GAO *et al.*, 1997; KIM e JABARIN, 2003; LEE *et al.*, 2003). Estas hipóteses refletem apenas um conjunto particular de condições operacionais e não todos os estados possíveis de resistência durante a transferência de massa para a fase gás.

É fato que correlações de fenômenos de transporte são extremamente dependentes do projeto do reator e intervalo de variáveis físicas (BIRD *et al.*, 1960), logo previsões pobres podem ser esperadas quando os parâmetros dessas relações constitutivas não são re-estimados para cada caso. Esta situação é exemplificada pelas correlações para estimar o coeficiente de transferência de massa gás-sólido nos modelos de PET. Conforme é mostrado na Tabela 3.1, apenas 20% dos trabalhos citados têm expressado explicitamente esse coeficiente de transporte durante a modelagem desse polímero. Porém, têm calculado esse parâmetro sem qualquer tipo de verificação experimental. Por outro lado, quando estimações de parâmetros de transporte são realizadas, percentual que correspondem a 53,3% dos trabalhos na Tabela 3.1, isso tem sido feito exclusivamente para o coeficiente de difusão na fase polimérica, sendo que este coeficiente é adicionalmente re-estimado pelos artigos estritamente dedicados à estudos do fenômeno de sorção na matriz de PET (LAUNAY *et al.*, 1999; WHITEHEAD, 1977; LAPKOVSKII *et al.*, 2006; TOI, 1973). Este fato reitera que, quando o assunto é limitação difusional, o principal foco de atenção na literatura de PET é ainda no controle de difusão intrapartícula.

Esses fatos demonstram que, muita contribuição ainda pode ser dada para compreender quantitativamente a resistência à difusão oferecida pela fase gás em processos de PET. Este tema tem importância comercial, pois a maioria das plantas industriais de SSP apresenta a complicação adicional de que a corrente do gás de arraste flui em circuito fechado. Em geral, o gás inerte recirculado ao reator é o nitrogênio, após operações de reciclagem de oxidação de hidrocarbonetos e desumidificação. Todavia, as concentrações de resíduos voláteis são raramente monitoradas em plantas industriais.

É importante salientar que, vapor de água é o principal subproduto volátil tanto na rota de Transesterificação (Figura 3.3) quanto na rota de Esterificação (Figura 7.1). Pois participa diretamente em diversas reações reversíveis, apresenta pressão de vapor superior ao do etilenoglicol e é naturalmente encontrado no ambiente. Parte das reações reversíveis nas Figuras 3.3 e 7.1 são diretamente responsáveis pelo crescimento das cadeias polímero, sendo, portanto susceptíveis à mudanças da direção de equilíbrio face a alta concentração desses voláteis.



**Figura 7.1.** Rota de esterificação para produção de PET em estado sólido (KANG 1998)

Segundo WHITEHEAD (1977), em estágios de granulação, estocagem, secagem etc posteriores à etapa de reação da MSP, a hidrólise causa perda de viscosidade intrínseca, aumento de grupos carboxílicos, mudança de cor etc. Em vários estudos de PET expostos em diferentes condições de umidade foram reportados: efeito plasticizante da água (LAPKOVSKII *et al.*, 2006; ISHISAKA e KAWAGOE, 2004; GELLER *et al.*, 1991) que leva à redução da temperatura de transição vítrea (GELLER *et al.*, 1991), diminuição do desempenho mecânico (ISHISAKA e KAWAGOE, 2004), inchamento da resina (WHITEHEAD, 1977), mudanças de morfologia (LAPKOVSKII *et al.*, 2006) etc. Mesmo em estágios de cristalização, um efeito de cristalização química tem sido considerado, na qual cisões das cadeias enveladas da fase amorfa levaria a segmentos “livres” com suficiente mobilidade para cristalizar. Isto aceleraria a cinética de cristalização na presença de vapor de água (GELLER *et al.*, 1991; BALLARA e VERDU, 1989). Contudo, alta cristalinidade não é desejável em processos de SSP.

Estudos experimentais referentes à fase gás durante a SSP de PET têm sido publicados, porém as variáveis operacionais investigadas são a vazão de gás (HUANG e WALSH, 1998; ZHI-LIAN *et al.*, 1995; GAO *et al.*, 1997; DUH, 2001) e o tipo de atmosfera (i.e. gás inerte (MICHAELS *et al.*, 1963; HSU, 1967; MALLON *et al.*, 1998) ou vácuo (MA *et al.*, 2003; CHANG *et al.*, 1983)). Por outro lado, quando os efeitos da presença de água são analisados experimentalmente para PET, isto é mostrado sob aspectos de sorção/secagem (LAUNAY *et al.*, 1999; WHITEHEAD, 1977; TOI, 1973) ou do ponto de vista da hidrólise (WAN *et al.*, 2001; GUÇLU *et al.*, 2003; GRAUSE *et al.*, 2004; KINT e MUNOZ-GUERRA, 1999; BALLARA e VERDU, 1989). Em ambos os casos, condições usuais da SSP não são aplicadas. Portanto,

o objetivo desse capítulo é quantificar a influência da umidade presente na fase gasosa sobre a massa molar do polímero na etapa de reação em estado sólido.

## 7.2 Projeto da Unidade de Umidificação do Gás Inerte

HASEGAWA (1977) e HASEGAWA e LITTLE (1986) apresentaram três diferentes métodos para gerar uma atmosfera de umidade conhecida: Dois Fluxos, Duas Pressões e Duas Temperaturas. No primeiro método, uma câmara é alimentada por dois fluxos: ar seco e ar saturado numa temperatura constante. A umidade resultante pode ser calculada através de balanço de massa. No segundo método, ar é saturado numa pressão mais alta e expandido isotermicamente em uma pressão mais baixa, em geral, à pressão atmosférica. O último método determina que na etapa inicial o ar seja levado à condição de saturação numa temperatura bem definida e aquecido à uma temperatura mais alta na etapa seguinte. O método de Duas Temperaturas é o mais preciso e representa a forma mais confiável forma de gerar umidade devido à sua simplicidade (BENTLEY, 1988). Por essa razão, esta última estratégia foi aplicada nesta tese.

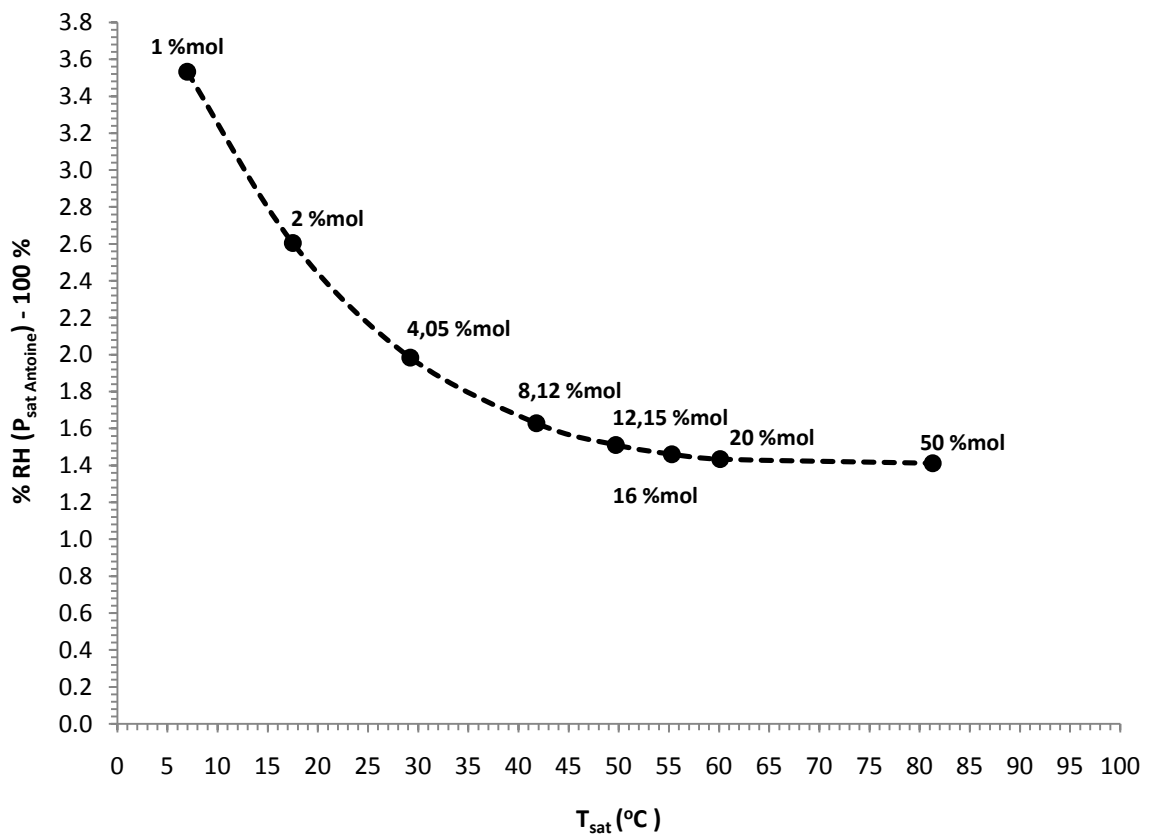


Figure 7.2 Diferenças entre a umidade relativa calculada pela equações de Antoine e de Hyland-Wexler

Para aplicar o método de Duas Temperaturas foi necessário relacionar a fração molar como variável de referência para determinação dos limites aceitáveis de água na fase gasosa, a temperatura como variável manipulável e uma variável-sensor de umidade em linha, tal como umidade relativa, umidade absoluta, pressão de vapor, ou qualquer outra propriedade usualmente monitorada por sensores comerciais. Por conveniência, a umidade relativa foi escolhida. Conforme é mostrado na Tabela 7.1, a estimativa da umidade relativa depende diretamente da estimativa da pressão de vapor do sistema. Desse modo, à título de comparação (Figura 7.2), a pressão de saturação foi simultaneamente calculada pela Equação de Antoine (WICHTERLE e LINEK, 1971) e a Equação de Hyland-Wexler (WAGNER e KRETZSCHMAR, 2008), também apresentadas na Tabela 7.1.

Na Figura 7.2, a umidade relativa estimada pela Equação de Hyland-Wexler equivale a 100% ao longo do intervalo de temperaturas de saturação de 0 a 100°C. A fração molar por sua vez também foi calculada com base nesta equação. Por comparação, quando a temperatura de saturação do vapor é igual a 29,2°C, a respectiva umidade relativa calculada através da Equação de Antoine é 1,98% superior (i.e. 101,98% = 100% + 1,98%). De acordo com a Figura 7.2, a diferença de umidade relativa entre estas equações aumenta significativamente quando a fração molar diminui, atingindo 3,53% quando a fração molar de água no gás de arraste corresponde a 1% em mol.

TABELA 7.1 Cálculo da Carta Téorica de Calibração	REFERÊNCIA
<p><b>1.1 Pressão de saturação (<math>P_{sat}</math>) para gás ideal, onde <math>P_{sat} \in [10,1500]mmHg</math></b></p> $\ln P_{sat} = 18,3036 - \frac{3816,44}{T_{sat}(K) - 46,13} \therefore P_{sat} \text{ (mmHg)}, T_{sat} \in [11,168]^{\circ}C$	<p>WICHTERLE e LINEK (1971)</p>
<p><b>1.2 Pressão de saturação (<math>P_{sat}</math>) para cada <math>T_{sat}</math>, onde <math>T_{sat} \in [0,200]^{\circ}C</math>:</b></p> $P_{sat} \text{ (Pa)} = \exp(-5,8002206 \times 10^3 / T_{sat} + 1,3914993 - 4,8640239 \times 10^{-2} T_{sat} + 4,1764768 \times 10^{-5} T_{sat}^2 - 1,4452093 \times 10^{-8} T_{sat}^3 + 6,5459673 \ln T_{sat}, T_{sat} = K$	<p>WAGNER e KRETZSCHMAR (2008)</p>
<p><b>2. Umidade absoluta de saturação (<math>W_{sat}</math>) para cada <math>P_{sat}</math>:</b></p> $W_{sat} = \left( \frac{M_{H_2O}}{M_{N_2}} \right) \frac{P_{sat}}{P_{total} - P_{sat}} = 0,640364 \frac{P_{sat}}{P_{total} - P_{sat}}, P = Pa$	<p>KUEHN <i>et al.</i> (2005)</p>
<p><b>3. Fração molar de saturação (<math>\overline{X}_{sat}</math>) para cada <math>W_{sat}</math>:</b></p> $\overline{X}_{sat} \text{ (% mol)} = \frac{W_{sat}}{0,640364 + W_{sat}}$	<p>KUEHN <i>et al.</i> (2005)</p>
<p><b>4. Umidade relativa (<math>RH</math>) para cada <math>\overline{X}_{sat}</math>, <math>0 &lt; \overline{X}_{sat} &lt; 1</math>:</b></p> $RH(\%) = \frac{\overline{X}}{\overline{X}_{sat}}$	<p>KUEHN <i>et al.</i> (2005)</p>

É importante notar que, a Figura 7.2 foi construída para o ponto de operação de umidade relativa de 100%. Isso significa dizer que, operando em diferentes regiões desta propriedade levaria a outro perfil de diferenças entre essas equações. Desse modo, a Equação de Hyland-Wexler foi usada nesta tese, não apenas porque a Equação de Antoine assume que o gás tem comportamento ideal, mas também por ser recomendada pelo ASHRAE e IAPWS-IF97. O IAPWS-IF97 é a associação internacional responsável pela padronização de propriedades termodinâmicas.

Para uma temperatura de saturação pré-definida, medidas de umidade relativa, ao contrário de outras definições de umidade, não variam com a mudança do gás inerte utilizado. Muitas cartas de umidade construídas para ar úmido estão disponíveis na literatura. Porém, foi fundamental construir uma Carta Teórica de Calibração (Figura 7.3) que relacionasse simultaneamente as variáveis selecionadas anteriormente na pressão de 1atm. O procedimento de cálculo foi feito de acordo com o conjunto de equações listado na Tabela 7.1.

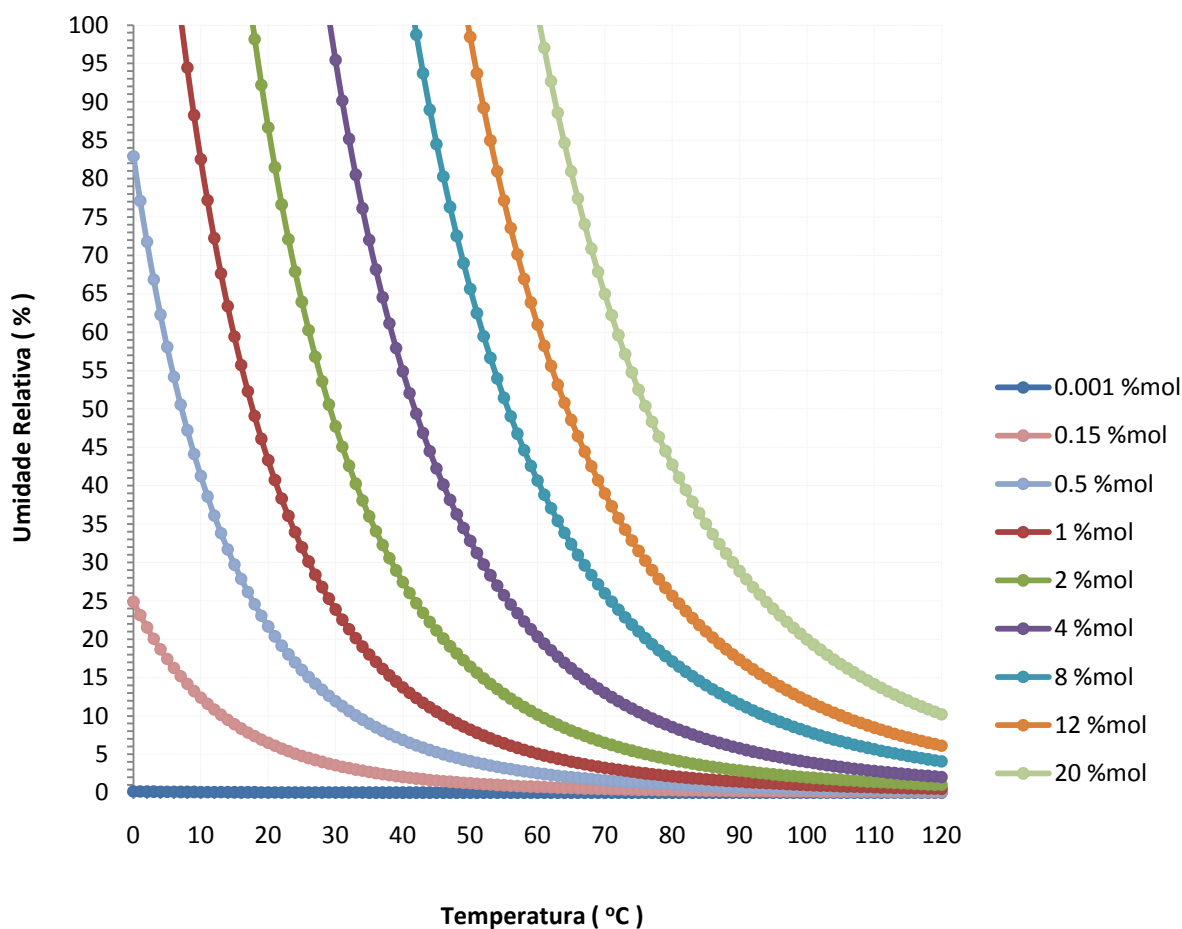


Figure 7.3 Carta de calibração calculada para a umidade relativa na corrente de nitrogênio em 1atm



A Figura 7.2 mostra que para especificar a umidade relativa é necessário controlar a temperatura. Independente disso, o saturador deve ser projetado de forma a permitir a completa umidificação na temperatura de saturação praticada (i.e. assegurar que a condição de saturação foi atingida na temperatura desejada). Existem vários tipos de saturadores comerciais para diferentes aplicações (SILVA *et al.*, 2002; SCACE *et al.*, 1997; HENDRICKS, 2006), embora o saturador de borbulhamento seja provavelmente o mais popular e robusto saturador para pequenas instalações de laboratório. Saturadores de borbulhamento podem operar em temperaturas de saturação acima do ponto de congelamento, sendo que para altas vazões de gás pode ocorrer arraste de gotículas de água. Gotículas de água em suspensão na corrente de gás tendem a elevar o valor da umidade esperada. Desse modo, um filtro de linha foi utilizado na saída do gás úmido.

A umidade relativa é fortemente dependente da temperatura, sobretudo na região em torno de 100%, onde uma variação de menos de 1°C pode induzir à uma imprecisão de 4,2% na medida dessa propriedade para a fração molar de 20 % em mol (Tabela 7.2). O erro na medida da umidade relativa na Tabela 7.2 foi calculado a partir da Equação de Hyland-Wexler. Conclui-se desse modo que, a estabilidade e precisão no ajuste da temperatura de saturação assim como as especificações técnicas do saturador são determinantes sobre a qualidade das medidas experimentais obtidas.

**TABELA 7.2 Erro na Umidade Relativa de 100% em Função da Imprecisão na Temperatura**

Xv (% mol)	TEMPERATURA (°C)	RH (%)	ERRO RH (%) = RH (%) - 100
1	6	106,9	6,9
	6,97	100	-
	7	99,8	0,2
2	17	103,2	3,2
	17,51	100	-
	18	96,9	3,1
4,05	29	101,0	1,0
	29,2	100	-
	30	95,4	4,6
8,12	41	104,3	4,3
	41,8	100	-
	42	98,9	1,1
12,15	49	103,4	3,4
	49,7	100	-
	50	98,4	1,6
16	55	101,5	1,5
	55,3	100	-
	56	96,8	3,2
20	60	100,3	0,3
	60,1	100	-
	61	95,8	4,2
50	81	101,3	1,3
	81,3	100	-
	82	97,3	2,7

## 7.3 Procedimento Experimental

O objetivo do plano experimental abaixo é determinar a evolução da viscosidade intrínseca do PET em atmosfera de umidade conhecida nas temperaturas de 200°C e 220°C, típicas para a SSP.

### 7.3.1 Plano Experimental Executado

- **Padronização das Condições Experimentais** – Procedimento idêntico ao feito no Capítulo 3.
- **Polimerizações em Estado Sólido** – 4 gramas de amostra padronizada foram usadas para preenchimento do reator tubular (Figura 7.4) em cada corrida. Corridas de 2h, 4h e 6h nas concentrações de 4,05%, 8,12% e 12,15% em mol de água no N<sub>2</sub> foram realizadas para as isotermas de 200°C e 220°C. A vazão do gás foi ajustada em  $340 \pm 20 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ . Após a polimerização, as amostras foram resfriadas à temperatura ambiente e estocadas em dessecador.

### 7.3.2 Unidade Experimental para Polimerização em Estado Sólido

A unidade para umidificação do gás e polimerização em estado sólido montada no LPT é apresentada nas Figuras 7.4 e 7.5. O reator cilíndrico feito em aço inox tem dimensões de 10cm de comprimento, 5mm de diâmetro e capacidade de 5g de PET (Figura 7.4). Esse reator foi posicionado dentro da estufa durante as corridas, de modo que a temperatura da SSP fosse mantida constante pelo próprio sistema de controle da estufa, sendo adicionalmente monitorada através de um termopar a montante do reator. O reator foi equipado com uma entrada de alimentação do gás úmido e uma saída de purga prolongada até a saída da estufa. Toda a tubulação de gás é feita em aço inox e apresenta diâmetro de 1/4in.

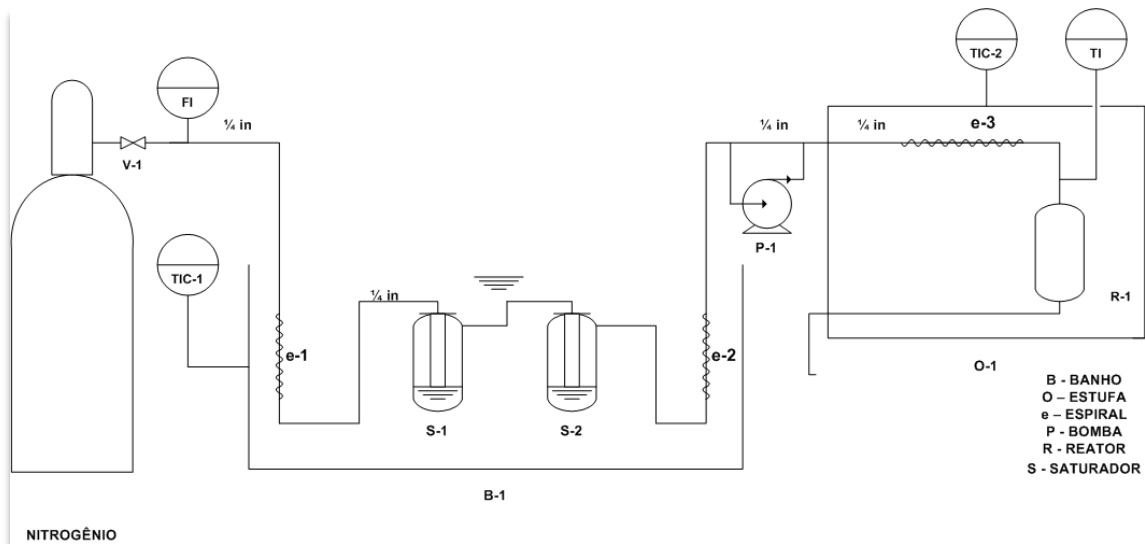
De acordo com o fluxograma dessa unidade (Figura 7.6), dois saturadores em série foram usados para assegurar que a condição de saturação do gás fosse atingida para a temperatura de saturação ajustada no banho. Duas seções de espirais de 2m de comprimento foram posicionadas antes e depois destes saturadores. A primeira seção assegura que a temperatura da corrente de gás seco entre em equilíbrio com a temperatura do banho antes do fluxo atingir os saturadores.



**Figura 7.4** Reator tubular de polimerização de PET em estado sólido



**Figura 7.5** Unidade de polimerização de PET em estado sólido e saturador no LPT



**Figura 7.6** Fluxograma da unidade laboratorial de umidificação e polimerização em estado sólido montada no LPT

A segunda seção de espirais utilizada (Figura 7.6) corrige rapidamente possíveis gradientes térmicos entre a temperatura do gás efluente dos saturadores e a temperatura do banho devido à troca de calor durante a dissolução do líquido no gás.

O gás saturado efluente do banho percorre um trecho de tubulação de 21 m antes da entrada da estufa. A temperatura do gás saturado foi elevada em 20°C nesse trecho para evitar condensação, o que levaria à mudanças da umidade absoluta. O aquecimento desse trecho foi realizado em operação contínua pela recirculação de água quente em um circuito externo fechado. O gás úmido ao entrar na estufa é aquecido rapidamente à isoterma de polimerização em estado sólido com a ajuda da seção de espirais de aquecimento de 3m de comprimento situada antes da entrada do reator.

### 7.3.3 Análise Química

- **Viscosidade Intrínseca** – Procedimento idêntico ao feito no capítulo 3. Todas as análises foram feitas em duplicatas.
- **Umidade Relativa** – A condição de saturação na corrente de nitrogênio foi monitorada usando uma sonda comercial (sensor da *DOSTMANN ELETRONIC P-600 series*), válido para a faixa de 0-100 %RH.

## 7.4 Resultados Experimentais

### 7.4.1 Efeito do Coeficiente de Transferência de Massa

A importância desse efeito pode ser interpretada a partir da Figura 3.7 apresentada no Capítulo 3, em que a vazão do  $N_2$  foi sistematicamente aumentada até a observação do patamar de viscosidade intrínseca. De acordo com esse gráfico, a vazão do gás de arraste não afeta a propriedade final do polímero para valores superiores a  $200\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ . Isso indica que os subprodutos voláteis foram removidos eficientemente e o coeficiente na superfície da partícula não controla a reação. Ao mesmo tempo, é evidenciado que, existe uma região onde o coeficiente de transporte exerce forte influência na polimerização em estado sólido.

É interessante observar na Figura 3.7 que, a viscosidade intrínseca do produto final poderia ser mais baixa do que a viscosidade do pré-polímero quando a vazão de nitrogênio é suficientemente pequena. Isso indica que a remoção de subprodutos voláteis minimiza a ocorrência de reações de degradação e reindossa a importância de maximizar o coeficiente de transferência de massa na superfície das partículas.

### 7.4.2 Efeito do Teor de Água no Gás Carreador

As Figuras 7.7 e 7.8 mostram a influência da umidade na corrente do gás durante a SSP, em  $220^\circ\text{C}$  e  $200^\circ\text{C}$ , quando todas as demais condições operacionais são fixadas. A vazão do gás foi ajustada em  $340 \pm 20\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$  para todas as corridas. Indicando que, para os experimentos sob atmosfera de gás seco, as taxas de transporte de massa na superfície da partícula não controlam o curso da polimerização.

Conforme é esperado, quando  $N_2$  seco foi utilizado, a taxa global de reação aumentou com o aumento da temperatura e do tempo. Isto pode ser explicado em termos de mais altas taxas cinéticas efetivas das reações de crescimento de cadeia. A viscosidade intrínseca final foi igual a  $0,729$  em  $200^\circ\text{C}$  e  $0,807\text{dL}\cdot\text{g}^{-1}$  em  $220^\circ\text{C}$ , correspondendo ao aumento de 18% e 30% quando comparado à viscosidade do pré-polímero amorfo. Estes valores correspondem a  $0,75$  e  $0,83\text{dL}\cdot\text{g}^{-1}$  em 3:2 % m/m PTCE à  $25^\circ\text{C}$  e jazem no intervalo desejado ( $0,72 - 0,85$ )  $\text{dL}\cdot\text{g}^{-1}$  (DUH, 2001) para a manufatura de garrafas. Correlações de Mark-Houwink para HFIP à  $30^\circ\text{C}$  (OHOYA *et al.*, 2001) e PTCE à  $25^\circ\text{C}$  (DUH, 2001) foram utilizadas para realizar essa comparação.

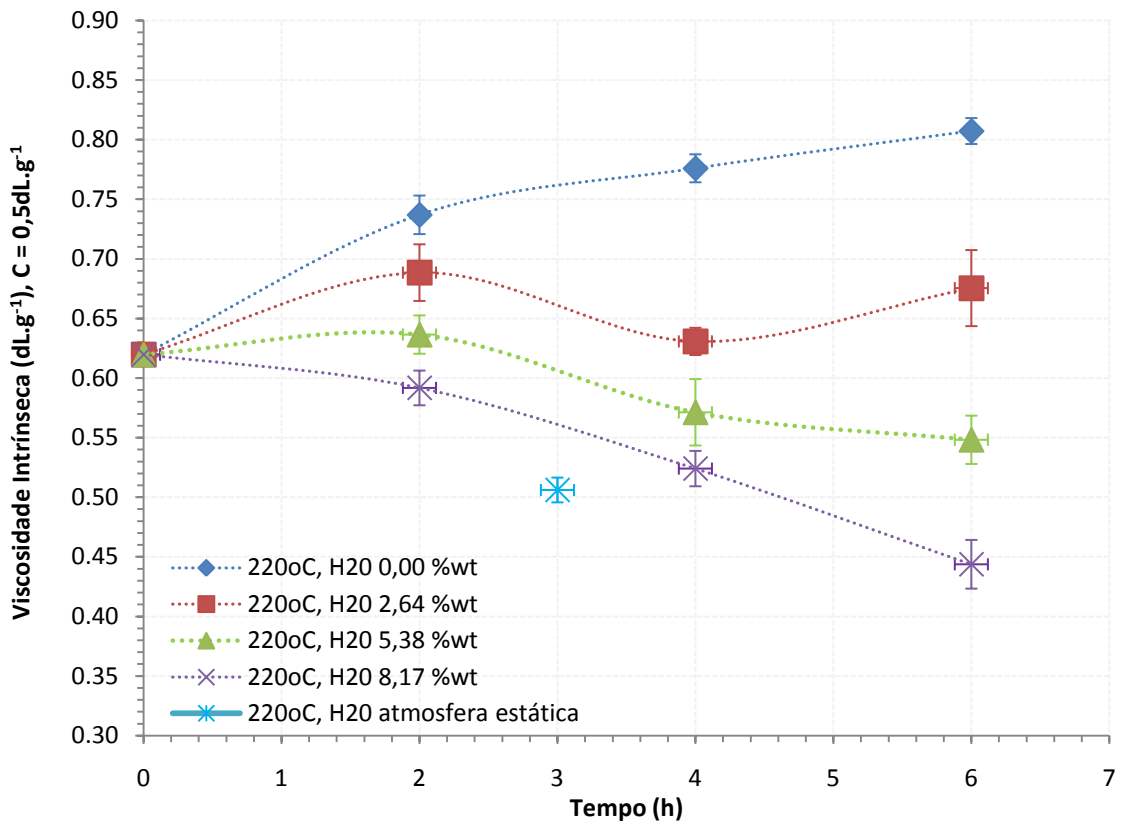


Figura 7.7 Efeito do vapor de água na viscosidade intrínseca durante a SSP em 220°C

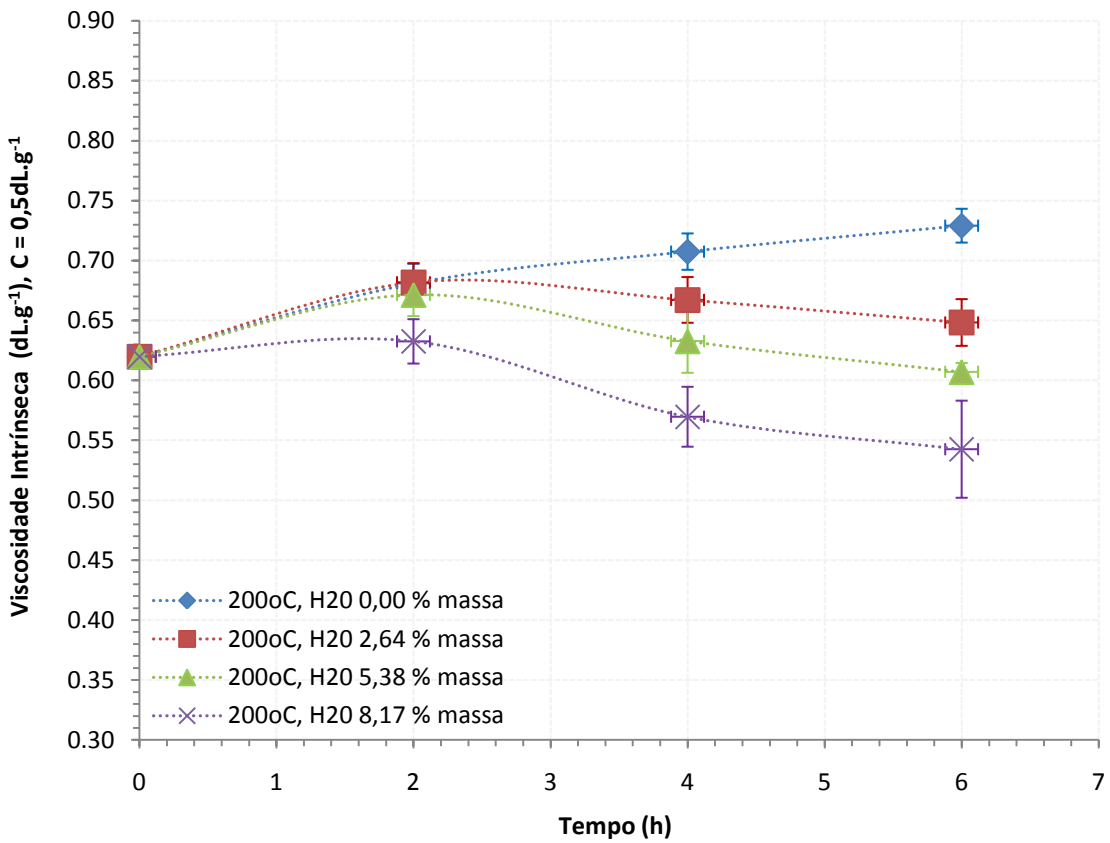
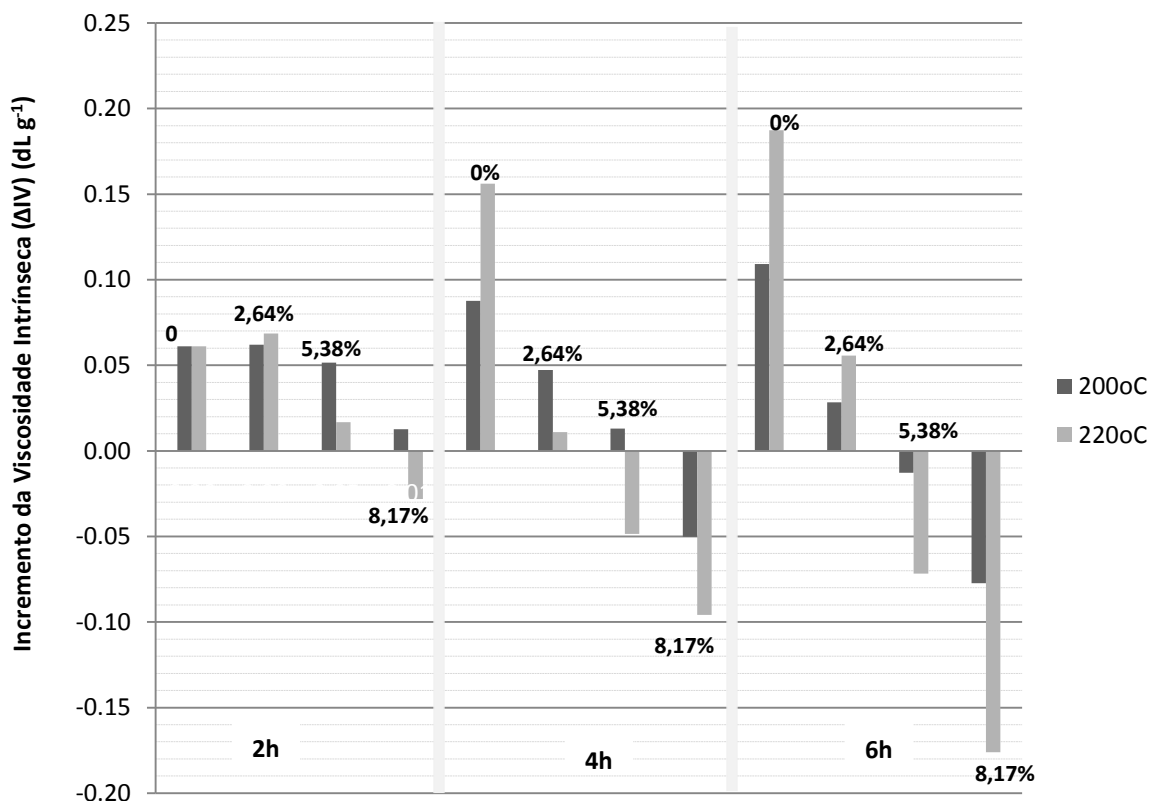


Figura 7.8 Efeito do vapor de água na viscosidade intrínseca durante a SSP em 200°C

Porém, quando o sistema foi alimentado com gás úmido, as Figuras 7.7 e 7.8 mostram que o teor de água exerceu fortíssima influência ao longo da polimerização e no produto final obtido. Esse efeito foi ainda mais expressivo quando a concentração de água no gás, a temperatura e o tempo de reação aumentaram. De acordo com os resultados experimentais nesses gráficos, quando a fração mássica de água é igual ou superior a 2,64 % em massa, a polimerização em estado sólido de partículas de PET amorfo não levou a qualquer aumento significativo das viscosidades intrínsecas dos produtos finais.

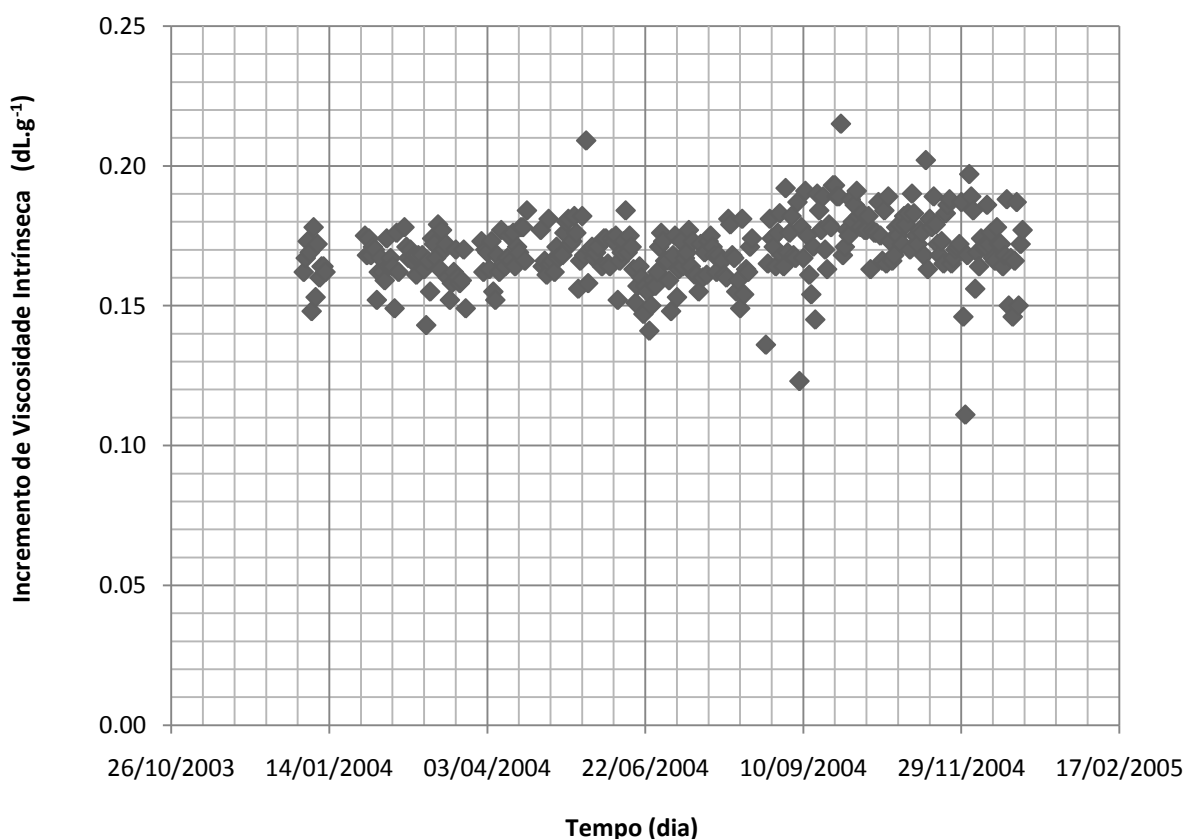


**Figura 7.9** Incremento de viscosidade intrínseca durante a SSP no reator do LPT

A Figura 7.9 mostra a mudança relativa das viscosidades intrínsecas em função das condições operacionais. Nota-se que, a degradação hidrolítica predomina em todos os casos quando o tempo de reação aumenta, sobretudo quando o teor de umidade foi alto. Isso provavelmente indica que a difusão da água dentro das partículas afeta o curso da SSP. Se as reações são significativamente afetadas pela difusão, a umidade no interior das partículas tende a crescer lentamente com o tempo de reação, levando a um lento aumento das taxas de hidrólise e dos efeitos nas propriedades finais devido ao acúmulo gradual. Para altas concentrações de água, a temperatura e o tempo de reação promoveram expressiva redução da viscosidade intrínseca, revelando a ocorrência de reações de depolimerização. Neste caso, os resultados obtidos foram comparáveis à degradação observada quando os subprodutos voláteis não foram removidos pelo nitrogênio. Isto é, quando o experimento foi realizado sob atmosfera estática.

### 7.4.3 Correlação com Dados Reais de Operação da Planta

Do ponto de vista prático, o uso de elevadas temperaturas e elevados tempos de residência como é usual em plantas industriais pode levar a problemas sérios no controle de qualidade se o gás de arraste contém água. Conforme demonstrado na seção anterior, as condições usuais praticadas na indústria, onde as temperaturas podem atingir 250°C e os tempos de residência excederem 24h, maximizam o efeito de voláteis no curso da polimerização. Outro aspecto interessante consiste no fato de que, se a vazão do gás de arraste não é suficientemente alta, o aumento de concentrações de voláteis ao longo do comprimento do reator pode levar a significativa degradação das propriedades poliméricas na zona de alimentação, onde o gás carreador contém mais altas concentrações dessas espécies.



**Figura 7.10** Incremento de viscosidade intrínseca em 12h de SSP no reator da BRASKEM

A Figura 7.10 mostra o incremento de viscosidade intrínseca ( $\Delta IV$ ) obtido nessa planta com base em amostragens feitas na alimentação e na saída da SSP. Após aproximadamente 12h de reação em temperaturas nas vizinhanças de 220°C, o  $\Delta IV$  foi raramente superior a 0,18dl.g<sup>-1</sup> e frequentemente mais



baixo do que  $0,15\text{dL}\cdot\text{g}^{-1}$ , sendo que tais valores foram medidos em 3:2 % em massa PTCE (solvente da BRASKEM). Esses incrementos da planta são mais baixos do que o  $\Delta IV$  obtido em laboratório em apenas 6h de reação quando nitrogênio seco foi usado (Figura 7.8). O valor de  $\Delta IV$  em 6h (medido em HFIP) convertido para PTCE corresponde a  $0,24\text{dL}\cdot\text{g}^{-1}$ . Correlações de Mark-Houwink para HFIP à  $30^\circ\text{C}$  (OHOYA *et al.*, 2001) e para PTCE à  $30^\circ\text{C}$  (CHA, 1964) foram utilizadas para essa conversão de medidas. A comparação entre os dados obtidos em laboratório com os dados da BRASKEM é válida porque os pré-polímeros utilizados são os mesmos.

A análise desses dados de planta disponíveis revela que embora a umidade da corrente de reciclo de nitrogênio não tenha sido monitorada continuamente, flutuações significativas ocorreram. Essas flutuações poderiam ser tão altas quanto 1% em massa devido às restrições inevitáveis de operação. Desse modo, os resultados relatados nesse capítulo podem seguramente ser usados para ilustrar o forte impacto do teor de água na corrente do gás de arraste sobre a massa molar do polímero.

## 7.5 Considerações Gerais

Os efeitos causados pela variação do teor de água na corrente de gás inerte ao longo do tempo de SSP foram analisados com ênfase na viscosidade intrínseca. Os resultados experimentais acima revelam a profunda influência do vapor de água na qualidade do produto final da SSP. Primeiramente foi mostrado que, as reações da SSP podem ser controladas pelas taxas de transferência de massa entre a superfície da partícula e a fase gasosa, quando a vazão do gás não é suficientemente alta. Além disso, foi verificado quantitativamente que a presença de pequenas quantidades de água no gás de arraste pode levar a um efeito devastador no curso da polimerização, resultando na redução da massa molar do produto final. Particularmente, os efeitos da degradação induzidos pela presença de água são maximizados quando o teor de água no gás, a temperatura e o tempo de reação aumentam. Os dados industriais da BRASKEM confirmam o impacto negativo do teor de umidade na corrente de reciclo do gás de arraste durante a operação em estado sólido de PET.

## 7.6 Referências Bibliográficas

- BALLARA, A., VERDU, J., 1989, "Physical Aspects of the Hydrolysis of Polyethylene Terephthalate", *Polymer Degradation and Stability*, v. 26, n.4, pp. 361-374.
- BIRD, R. B., STEWART, W. E., & LIGHTFOOT, E. N., 1960, *Transport Phenomena*, 1 ed. New York, Wiley.
- BENTLEY, R. E., 1988, *Handbook of Temperature Measurement: Temperature and Humidity Measurement*. 1 ed. v. 1, Springer.
- CHA, C. Y., 1964, *J. Polym. Sci. B*, v. 2, p. 1069.
- CHANG, S., SHIEU, M.-F., CHEN, S.-M., 1983, "Solid State Polymerization of Poly(ethylene terephthalate)", *Journal of Applied Polymer Science*, v. 28, pp. 3289-3300.
- CHANG, T. M., 1970, "Kinetics of Thermally Induced Solid State Polycondensation of Poly(ethylene terephthalate)", *Polymer Engineering Science*, v. 10, p. 364-368.
- CHEN, S.-A., CHEN, F.-L., 1987, "Kinetics of Polyesterification. III. Solid-State Polymerization of Polyethylene Terephthalate", *Journal of Polymer Science Part A-Polymer Chemistry*, v. 25, n. 2, pp. 533-549.
- DEVOTTA, I., MASHELKAR, R. A., 1993, "Modeling of Polyethylene Terephthalate Reactors .10. A Comprehensive Model for Solid-State Polycondensation Process", *Chemical Engineering Science*, v. 48, n. 10, pp. 1859-1867.
- DUH, B., 2001, "Reaction Kinetics for Solid-State Polymerization of Poly(ethylene terephthalate)", *Journal of Applied Polymer Science*, v. 81, n. 7, pp. 1748-1761.
- GAO, Q., HUANG, N.-X., ZHI-LIAN, T., GERKING, L., 1997, "Modeling of Solid State Polycondensation of Poly(ethylene terephthalate)", *Chemical Engineering Science*, v. 52 (3), pp. 371-376.
- GELLER, B. E., ROGOVA, E. A., MIKHILEVA, A. T., KALASHNIK, A. T., IOVLEVA, M. M., 1991, "Effect of Water on the Kinetics of Polyethylene Terephthalate", *Fibre Chemistry*, n. 6, p. 57-60.
- GUÇLU, G., YALÇCINYUVA, T., ÖZGUMU, S., ORBAY, M., 2003, "Hydrolysis of Waste Polyethylene Terephthalate and Characterization of Products by Differential Scanning Calorimetry", *Thermochimica Acta*, v. 404, pp.193–205.
- GOODNER, M. D., DESIMONE, J. M., KISEROW, D. J., ROBERTS, G. W., 2000, "An Equilibrium Model for Diffusion-Limited Solid-State Polycondensation", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 39, pp. 2797-2806.
- GRAUSE, G., KAMINSKY, W., FAHRBACH, G., 2004, "Hydrolysis of Poly(ethylene terephthalate) in a Fluidized Bed Reactor", *Polymer Degradation and Stability*, v. 404, pp. 571-575.
- HASEGAWA, S., LITTLE, J. W., 1986, "National Basis of Accuracy in Humidity Measurements", *ISA Transactions*, v. 25, n. 3, 15-24.
- HASEGAWA, S., 1977, "The NBS Two-Pressure Humidity Generator Measurements, Mark 2", *Journal of Research Natural Bureau of Standards – A. Physics and Chemistry*, v. 81A, n. 1, pp. 81-88.
- HENDRICKS, D. W., 2006, *Water Treatment Unit Processes: Physical and Chemical*. 1 ed., CRC Press.
- HUANG, B., WALSH, J., 1998, "Solid-Phase Polymerization Mechanism of Poly(ethylene terephthalate) Affected by Gas Flow Velocity and Particle Size", *Polymer*, v. 39, n.26, pp. 6991-6999.

- HSU, L.-C., 1967, "Synthesis of Ultrahigh Molecular Weight Poly(ethylene terephthalate)", *Journal of Macromolecular Science: Physics*, B1, v.1, n.4, pp. 801-813.
- ISHISAKA, A., KAWAGOE, M., 2004, "Examination of the Time-Water Content Superposition on the Dynamic Viscoelasticity of Moistened Polyamide 6 and Epoxy", *Journal of Applied Polymer Science*, v. 93, pp. 560-567.
- KANG, C-K., 1998, "Modeling of Solid State Polymerization of Poly(ethylene terephthalate)", *Journal of Applied Polymer Science*, v. 68, pp. 837-846.
- KIM, T. Y., JABARIN, S. A., 2003, "Solid-State Polymerization of Poly(ethylene terephthalate). II. Modeling Study of the Reaction Kinetics and Properties", *Journal of Applied Polymer Science*, v. 89, pp. 213-227.
- KINT, D., MUNOZ-GUERRA, S., 1999, "Review - A Review on the Potential Biodegradability of Poly(ethylene terephthalate)", *Polymer International*, v. 48, pp. 346-352.
- KUEHN, T. H., COUVILLION, R. J., COLEMAN, J. W., SURYANARAVANA, N., AVUB, Z., PARSONS, R., 2005, *ASHRAE Handbook – Fundamentals (SI), Inch-Pound Edition*, American Society of Heating, Ventilating, and Air Conditioning Engineers, Atlanta, GA, U.S.A.
- LAPKOVSKII, V. V., GELLER, Y. A., GELLER, B. E., 2006, "Kinetics of Drying Polybutylene Terephthalate and Polyethylene Terephthalate Granulate", *Fibre Chemistry*, v. 38, n. 1, p. 7-12.
- LAUNAY, A., THOMINETTE, F., VERDU, J., 1999, "Water Sorption in Amorphous Polyethylene Terephthalate", *Journal of Applied Polymer Science*, v. 73, pp. 1131-1137.
- LEE, E-H., YEO, Y-K., CHOI K. Y., KIM, H-Y, 2003, "Modeling of a Solid-State Polycondensation Process for the Production of PET", *Journal of Chemical Engineering of Japan*, v. 36, n. 8, pp. 912-925.
- MA, Y., AGARWAL, U. S., SIKKEMA, D. J., LEMSTRA, P. J., 2003, "Solid-State Polymerization of PET: Influence of Nitrogen Sweep and High Vacuum", *Polymer*, v. 44, n. 15, pp. 4085-4096.
- MALLON, F., BEERS, K., RAY, W. H., 1998, "The Effect of The Type of Purge Gas on the Solid-State Polymerization of Polyethylene Terephthalate", *Journal of Applied Polymer Science*, v. 69, n. 9, pp. 1789-1791.
- MALLON, F. K., RAY, W. H., 1998a, "Modeling of Solid-State Polycondensation. I. Particle Models", *Journal of Applied Polymer Science*, v. 69, n.6, pp. 1233-1250.
- MALLON, F. K., RAY, W. H., 1998b, "Modeling of Solid-State Polycondensation. II. Reactor Design Issues", *Journal of Applied Polymer Science*, v. 69, n. 9, pp.1775-1788.
- MICHAELS, A S., VIETH, W. R., BARRIE, J. A, 1963, "Solution of Gases in Poly(ethylene terephthalate)", *Journal of Applied Physics*, v. 34, pp. 1-12.
- MOORE, L. D., 1960, American Chemical Society Meeting, Cleveland, *Polymer Preprints*, v. 1, p. 234.
- OHOYA, S., HASEGAWA, T., TSUBAKIYAMA, K., MATSUO, T., 2001, "Ultracentrifugal Characterization of Poly(ethylene terephthalate) in Dilute Solutions", *Polymer Journal*, v. 33, n. 2, p. 113-120.
- RAVINDRANATH, K., MASHELKAR, R. A., 1990, "Modeling of Poly(ethylene terephthalate) Reactors-IX. Solid State Polycondensation Process", *Journal of Applied Polymer Science*, v. 39, pp. 1325-1345.

- RIECKMANN, Th., VOLKER, S., 2001, "Micro-Kinetics and Mass Transfer in Poly(ethylene terephthalate) Synthesis", *Chemical Engineering Science*, v. 56, pp. 945-953.
- SCACE, G. E., HUANG, P. H., HODGES, J. T., OLSON, D. A., WHESTONE, J. R., 1997, "The New NIST Low Frost-Point Humidity Generator", *NCSL Workshop and Symposium Atlanta, GA*, 27-31 July.
- SILVA, H. S., LARSEN, G. F., VENTURINI, R. B., GONZALEZ, J. E., 2002, "Monitoring the thermal Stability of the Porous Structure of Hybrid SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> Materials by Means of Mass Transport Coefficient Calculations", *Latin American Applied Research*, v.32, n.2., pp. 183-188.
- TOI, K., 1973, "Diffusion and Sorption of Gases in Poly(ethylene terephthalate)", *Journal of Applied Polymer Science*, v. 11, pp. 1829-1839.
- WAGNER, W., KRETZSCHMAR, H-J., 2008, *International Steam Tables - Properties of Water and Steam Based on the Industrial Formulation IAPWS-IF97*. 2 ed, Springer.
- WANG, X-Q., DENG, D-C., 2002, "A Comprehensive Model for Solid-State Polycondensation of Poly(ethylene terephthalate): Combining Kinetics with Crystallization and Diffusion of Acetaldehyde", *Journal of Applied Polymer Science*, v. 83, n. 14, pp. 3133-3144.
- WAN, B. Z., KAO, C-Y, CHENG, W-H, 2001, "Kinetics of Depolymerization of Poly(ethylene terephthalate) in a Potassium Hydroxide Solution", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 40 , pp. 509-514.
- WICHTERLE, I., LINEK J., 1971, "Antoine Vapor Pressure Constants of Pure Compounds", Praha, Academia.
- WHITEHEAD, B. D., 1977, "The Crystallization and Drying of Polyethylene Terephthalate", *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development*, v.16, pp 341-346.
- WU, D., CHEN, F., LI, R. SHI, Y., 1997, "Reactions Kinetics and Simulations for Solid-State Polymerization of Poly(ethylene terephthalate)", v. 30, pp. 6737-6742.
- YOON, K. H., KWON, M. H., JEON, M. H., PARK, O. O., 1993, "Diffusion of Ethylene Glycol in Solid State Poly(ethylene terephthalate)", *Polymer Journal*, v. 25, pp. 219.
- ZHI-LIAN, T., GAO, Q., NAN-XUN, HUANG, SIRONI, C., 1995, "Solid-State Polycondensation of Poly(ethylene terephthalate) – Kinetics and Mechanism", *Journal of Applied Polymer Science*, v. 57, n. 4, pp. 473-485.

# **8** PARTE V - O REATOR HETEROGÊNIO NÃO-ADIABÁTICO DA SSP

## **Modelo Dinâmico do Reator Industrial de Leito Deslizante**

---

---

Este capítulo apresenta uma revisão bibliográfica sobre a modelagem dinâmica da policondensação. Apresentam-se a modelagem do reator industrial, a estimação de parâmetros de transferência de massa a partir dos dados industriais e a simulações do reator.

---

## 8.1 Revisão Bibliográfica

Ao contrário do número extensivo de modelos de partícula que têm sido propostos para o PET, foram encontrados apenas quatro modelos (CHOI *et al.*, 2001; MALLON e RAY, 1998b; ALGERI e ROVAGLIO, 2004; LUCAS *et al.*, 2007) para o reator da SSP. Entretanto apenas o trabalho de MALLON e RAY (1998b) refere-se à rota de Transesterificação, um dos focos de estudo desta tese.

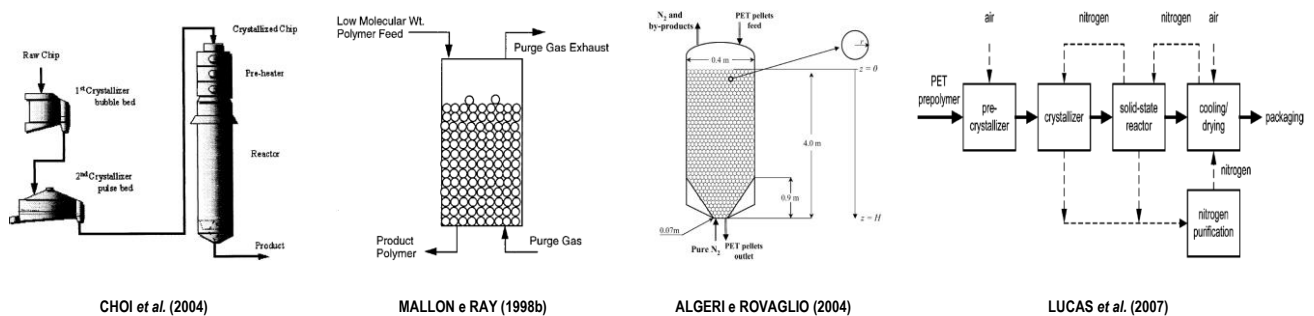


Figura 8.1 Modelos de reatores dinâmicos da SSP (exceto o CHOI *et al.* (2004) que é estático)

CHOI *et al.* (2001) realizaram uma modelagem *plug-flow* não-isotérmica da SSP em estado estacionário. Isto é, simularam um único chip percorrendo o reator ao longo de um tempo de residência. Representaram os balanços de energia das fases sólida e gasosa, porém de forma simplificada, desprezando o perfil térmico intrapartícula, a troca de calor envolvida no transporte de massa de voláteis da superfície da partícula para a fase gasosa, as contribuições de energia devido ao efeito de dispersão axial etc. Independente disso, após estimação de parâmetros de cristalização, usando dados de LIN (1983), obtiveram bom acordo na validação da cristalinidade ao longo da SSP. MALLON e RAY (1998b) por sua vez, expandiram o modelo de partícula de MALLON e RAY (1998a) para o reator transiente. E, através de simulações, concluíram entre outras coisas que no balanço de energia a temperatura de entrada é determinante sobre o perfil térmico axial, seguido pelo efeito de vaporização de voláteis, sendo o calor de cristalização de PET bem menos importante. Esses trabalhos consideraram operação adiabática no reator. Todos os modelos da Figura 8.1 admitem que o calor de reação é virtualmente zero.

ALGERI e ROVAGLIO (2004) utilizaram o modelo de dispersão axial não-isotérmico proposto originalmente para a SSP do nylon 6,6 (YAO *et al.*, 2001, YAO e McAULEY, 2001, YAO *et al.*, 2003), que apresenta um formalismo teórico rigoroso das equações de balanços de massa e energia das fase sólida e gasosa, baseado em hipóteses clássicas de transferência de massa e calor. Consideraram inclusive, a variação de concentração e temperatura em função da mudança de porosidade e da área transversal do

leito deslizante de partículas. Este modelo apresentou bom acordo com dados empíricos de viscosidade intrínseca de JABARIN e LOFGREN (1986). LUCAS *et al.* (2007) por sua vez, representaram estritamente os balanços de massa, mas modelaram o reator, o pré-cristalizador, o cristalizador e a operação de secagem. Por simplificação, cada operação foi descrita em termos de modelos CSTR's em série. Na etapa de reação, incluíram a cinética e a difusão de partícula para cada CSTR. E, assim como todos os modelos da Tabela 3.1 da SSP, assumiram difusão do tipo Fick (i.e. transferência de massa devido ao gradiente de concentração), hipótese que introduz a coordenada radial no modelo. Porém, tal qual YAO *et al.* (2003) e ROVAGLIO *et al.* (2004), apresentaram um segundo modelo reduzido que, através de um coeficiente de transferência de massa convectiva global com base na Teoria do Filme, a coordenada raio da partícula foi eliminada. De acordo com LUCAS *et al.* (2007), mesmo re-estimando parâmetros, em geral, o modelo a parâmetros distribuídos apresentou melhor capacidade de predição dos dados de planta do que o modelo simplificado. Porém, publicaram apenas os parâmetros re-estimados de difusão no sólido. Todos esses modelos pecam em relação à cinética intrínseca de reação, pois usam os parâmetros cinéticos reportados por RAVINDRANATH e MASHELKAR (1984g) ou KANG (1998), que não gozam de qualquer respaldo estatístico de confiabilidade. Em particular, nos trabalhos de ALGERI e ROVAGLIO (2004) e LUCAS *et al.* (2007), as concentrações efetivas são calculadas a partir da cristalinidade (Equação 3.1). Porém, neste último trabalho, os autores constataram que, a inclusão da cinética de cristalização praticamente não mudou a capacidade de predição do modelo. Nesta tese, a cristalinidade não foi usada nem para estimativa das concentrações nem dos coeficientes de difusão. Rigorosamente, modelos sempre podem ser aperfeiçoados, à exemplo da analogia empírica de Chilton-Colburn que, embora seja a analogia mais largamente aplicada, não é válida para todos os casos (BIRD *et al.*, 1960). Deste modo, melhorias são propostas abaixo, tais como a inclusão do balanço de energia da camisa, a rejeição da hipótese da analogia de Chilton-Colburn, a rejeição da hipótese de difusividades moleculares idênticas ao coeficiente de dispersão axial mássico da fase gasosa. Além disso, foi realizada a estimativa de parâmetros de transporte de massa e energia especificamente para o reator estudado.

## 8.2 Modelagem do Reator Industrial

Nesta tese foi desenvolvido um modelo do reator de leito deslizante heterogêneo que opera em regime transiente sob condições não-adiabáticas (Tabelas 8.1 a 8.5), cujas hipóteses simplificadoras são:

- Simetria cilíndrica da partícula;
- Base cônica do reator aproximadamente cilíndrica;
- Porosidade do leito aproximadamente constante na direção axial;
- Difusividades dos componentes voláteis dependem exclusivamente da temperatura;
- Existência de resistência à transferência de massa na superfície da partícula;

- Difusão unidirecional em estado transiente do tipo Fick;
- Volume específico parcial independente da composição;
- Não há mudanças de volume da mistura;
- Ordem e molecularidade das reações idênticas;
- Reação de transesterificação entre monômeros é desprezível na SSP;
- Presença residual de oligômeros cíclicos;
- Difusividade do EG terminal nas cadeias igual à difusividade do EG livre;
- Constantes cinéticas dependentes exclusivamente da temperatura;
- Integridade da partícula mantida durante a reação (i.e raio e densidade da partícula são constantes);
- Não há transporte radial mássico nem de energia no reator;
- Resistência à condução no tubo negligenciável;
- Líquido da camisa incompressível sem dissipações viscosas de energia

Para reduzir o esforço computacional, a derivada parcial da área da seção transversal devido à base cônica do reator foi eliminada dos balanços de massa e energia da fase gasosa. E, em lugar do cone real utilizou-se um cilindro fictício de volume equivalente. Deste modo, o reator real cuja altura do cone e do cilindro é de 4,4m e 20,595m, respectivamente, foi representado por um cilindro de 23,235m.

**TABELA 8.1 Balanço de Energia da Camisa**

BALANÇO TÉRMICO DA CAMISA	EQUAÇÃO
$\frac{\partial T^c}{\partial t}(z, t) = \mathcal{G}^c \frac{\partial T^c}{\partial z} + \frac{he_{GC}}{\rho^c Cp^c} (T^c - T^g)$	8.1

**TABELA 8.2 Balanços da Fase Sólida**

BALANÇO DE MASSA DA FASE SÓLIDA	EQUAÇÃO
<p><b>Voláteis</b></p> $\frac{\partial C_i^s}{\partial t}(z, r, t) = D_{i/s} \left( \frac{\partial^2 C_i^s}{\partial r^2} + \frac{\gamma}{r} \frac{\partial C_i^s}{\partial r} \right) + \mathfrak{R}_i - \mathcal{G}^s \frac{\partial C_i^s}{\partial z} + D_m^s \frac{\partial^2 C_i^s}{\partial z^2} \mapsto i = eg, w, a$	8.2
<p><b>Não-Voláteis</b></p> $\frac{\partial C_i^s}{\partial t}(z, r, t) = \mathfrak{R}_i - \mathcal{G}^s \frac{\partial C_i^s}{\partial z} + D_m^s \frac{\partial^2 C_i^s}{\partial z^2} \mapsto i = z, e_h, e_c, e_v, e_{deg}$	8.3
BALANÇO DE ENERGIA DA FASE SÓLIDA	
$\frac{\partial T^s}{\partial t}(z, r, t) = \frac{K^s}{\rho^s Cp^s} \left( \frac{\partial^2 T^s}{\partial r^2} + \frac{\gamma}{r} \frac{\partial T^s}{\partial r} \right) + \frac{(-\Delta H_c)}{\rho^s Cp^s} \mathfrak{R}_c - \mathcal{G}^s \frac{\partial T^s}{\partial z} + D_h^s \frac{\partial^2 T^s}{\partial z^2}$	8.4



**TABELA 8.3 Balanços da Fase Gás**

BALANÇO DE MASSA DA FASE GÁS	EQUAÇÃO
$\frac{\partial C_i^G}{\partial t}(z, t) = \mathcal{G}^G \frac{\partial C_i^G}{\partial z} + D_m^G \frac{\partial^2 C_i^G}{\partial z^2} + hm_i(C_i^S _{r=r_o} - C_i^G) \frac{3(1-\varepsilon)}{\varepsilon R} \therefore \begin{cases} i = eg, w, a \\ R = 1, 8m \end{cases}$	8.5
BALANÇO DE ENERGIA DA FASE GÁS	
$\begin{aligned} \frac{\partial T^G}{\partial t}(z, t) &= he_{GS}(T^S _{r=r_o} - T^G) \frac{3(1-\varepsilon)}{\varepsilon R} - \frac{he_{GS}}{\rho^G Cp^G} (T^G - T^C) \frac{2\Lambda \sqrt{a_c \pi}}{\varepsilon a_c R \rho^G Cp^G} \\ &+ \mathcal{G}^G \frac{\partial T^G}{\partial z} + \frac{K^G}{\rho^G Cp^G} \frac{\partial^2 T^G}{\partial z^2} + \sum_{i=1}^3 \frac{hm_i Cv_i^G}{\rho^G Cp^G} (C_i^S _{r=r_o} - C_i^G) (T^S _{r=r_o} - T^G) \frac{3(1-\varepsilon)}{\varepsilon R} \\ &\mapsto i = eg, w, a \end{aligned}$	8.6

**TABELA 8.4 Condições de Contorno da Partícula**

CONDIÇÕES DE CONTORNO DE CONCENTRAÇÃO	EQUAÇÃO
<p><b>Concentrações no Centro</b></p> $-D_{i/S} \frac{\partial C_i^S}{\partial r}(z, 0, t) = 0 \mapsto i = eg, w, a$	8.7
<p><b>Concentrações na Superfície</b></p> $-D_{i/S} \frac{\partial C_i^S(z, r_o, t)}{\partial r} = hm_i(C_i^S _{r=r_o} - C_i^G) \mapsto i = eg, w, a$	8.8
<p><b>Temperatura no Centro</b></p> $-\frac{K^S}{\rho^S Cp^S \mathcal{G}^S} \frac{\partial T^S}{\partial r}(z, 0, t) = 0$	8.9
<p><b>Temperatura na Superfície</b></p> $-\frac{\partial T^S}{\partial r}(z, r_{sup}, t) = -\frac{he_{GS}}{K^S} (T^S _{r=r_{sup}} - T^G) - \sum_{i=1}^3 \frac{hm_i \Delta H_{v_i}}{K^S} (C_i^S _{r=r_{sup}} - C_i^G) \mapsto i = eg, w, a$	8.10

As condições de contorno de Danckwerts (DANCKWERTS, 1953) foram adotadas para simular as concentrações e temperaturas na entrada e saída do reator, sendo que para o instante inicial, admitiram-se perfis planos destas variáveis ao longo do raio da partícula e da direção axial do reator. Além das relações constitutivas e propriedades físicas listadas nas Tabelas 3.6 e 3.7, a modelagem deste capítulo requer adicionalmente os dados na Tabelas 8.6 e 8.7. Por convenção, adotou-se a posição  $z = 0$  para a entrada de PET e  $z = H$  para a entrada de  $N_2$ .

TABELA 8.5 Condições de Contorno do Reator

CONDIÇÕES DE CONTORNO DE CONCENTRAÇÃO DA FASE DENSA NO REATOR	EQUAÇÃO
<b>Concentrações de Entrada da Fase Densa</b>	
$C_{a\text{alimentação}}^s(t) = C_i^s(0^+, r, t) - \frac{D_m^s}{\mathcal{G}^s} \frac{\partial C_i^s(0^+, r, t)}{\partial z}$	8.11
<b>Concentrações de Saída da Fase Densa</b>	
$-\frac{D_m^s}{\mathcal{G}^s} \frac{\partial C_i^s}{\partial z}(H^-, r, t) = 0$	8.12
<b>Temperatura de Entrada da Fase Densa</b>	
$T_{a\text{alimentação}}^s(t) = T^s(0^+, r, t) - \frac{K^s}{\rho^s \mathcal{G}^s C_p^s} \frac{\partial T^s}{\partial z}(0^+, r, t)$	8.13
<b>Temperatura de Saída da Fase Densa</b>	
$-\frac{K^s}{\rho^s \mathcal{G}^s C_p^s} \frac{\partial T^s}{\partial z}(H^-, r, t) = 0$	8.14
CONDIÇÕES DE CONTORNO DE CONCENTRAÇÃO DA FASE FLUIDA NO REATOR	
<b>Concentrações de Entrada da Fase Fluida</b>	
$C_{a\text{alimentação}}^G(t) = C_i^G(H^-, t) - \frac{D_{i/G}}{\mathcal{G}^G} \frac{\partial C_i^G}{\partial z}(H^-, t) \mapsto i = eg, w, a$	8.15
<b>Concentrações de Saída da Fase Fluida</b>	
$-\frac{D_m^G}{\mathcal{G}^G} \frac{\partial C_i^G}{\partial z}(0^+, t) = 0 \therefore i = eg, w, a$	8.16
<b>Temperatura de Entrada da Fase Fluida</b>	
$T_{a\text{alimentação}}^G(t) = T^G(H^-, t) - \frac{K^G}{\rho^G C_p^G \mathcal{G}^G} \frac{\partial T^G}{\partial z}(H^-, t)$	8.17
<b>Temperatura de Saída da Fase Fluida</b>	
$\frac{K^G}{\rho^G \mathcal{G}^G C_p^G} \frac{\partial T^G}{\partial z}(0^+, t) = 0$	8.18
CONDIÇÕES DE CONTORNO DE CONCENTRAÇÃO DO FLUIDO DA JAQUETA DO REATOR	
<b>Temperatura de Entrada do Fluido de Aquecimento</b>	
$T_{a\text{alimentação}}^c(t) = T^c(H^-, t) - \frac{K^c}{\rho^c \mathcal{G}^c C_p^c} \frac{\partial T^c}{\partial z}(H^-, t)$	8.19
<b>Temperatura de Saída do Fluido de Aquecimento</b>	
$\frac{K^c}{\rho^c \mathcal{G}^c C_p^c} \frac{\partial T^c}{\partial z}(0^+, t) = 0$	8.20

TABELA 8.6 Relações Constitutivas

RELAÇÕES CONSTITUTIVAS	REFERÊNCIA	EQUAÇÃO
<p><b>Coefficientes de Dispersão Axial Mássico da Fase Sólida</b></p> $D_m^s (m^2 s^{-1}) = \frac{H \mathcal{G}^s}{(1 - \varepsilon) Re Sc} \therefore \overline{Sc} = 527087$	Esta Tese	8.21
<p><b>Coefficiente de Transferência de Calor Gás-Sólido</b></p> $he_{gs} = \frac{J_h \rho^g \mathcal{G}^g Cp^g}{Pr^{0,67}} \therefore J_h \neq J_m$	BIRD <i>et al.</i> (1960)	8.22
<p><b>Coefficiente de Transferência de Calor Gás-Camisa</b></p> $he_{gc} = \frac{m^g Cp^g (T^g _{z=0} - T^g _{z=H})}{\pi DH (T^c _{z=H} - T^g _{z=0}) - (T^c _{z=H} - T^g _{z=H})} \ln \left( \frac{ T^c _{z=H} - T^g _{z=0} }{ T^c _{z=H} - T^g _{z=H} } \right) \therefore \begin{cases} m^g = 1900 Kgh^{-1} \\ H = 23, 235m \\ D = 0, 378m \end{cases}$	BIRD <i>et al.</i> (1960)	8.23

TABELA 8.7 Propriedades Físicas

PROPRIEDADES FÍSICAS	REF. - MODELO	REF. - DADOS	EQUAÇÃO
<p><b>Difusividade de Cada Espécie Volátil no Nitrogênio</b></p> $D_{i/N_2} (m^2 s^{-1}) = \frac{\Phi_i T (K)^{1,75}}{P (atm)} \left\{ \Phi_{eg} = 5, 62424 \times 10^{-10}, \Phi_w = 1, 25607 \times 10^{-9}, \Phi_{aa} = 6, 41401 \times 10^{-10} \right.$	REID <i>et al.</i> (1989)	FULLER <i>et al.</i> (1966)	8.24
<p><b>Condutividade Térmica do PET e do N<sub>2</sub></b></p> $\lambda_{PET} (Wm^{-1} K^{-1}) = -6, 3 \times 10^{-6} T^2 + 0, 00371433T - 0, 36066115 \therefore T \in [293, 373] K$ $\lambda_{N_2} (Wm^{-1} K^{-1}) = 2, 33728 \times 10^{-4} T^{0,819890} \therefore T \in [100, 1000] K$	Esta Tese	LOPES <i>et al.</i> (2004), INCROPERA (2003)	8.25
<p><b>Massa Específica do Dowtherm</b></p> $\rho_{dowtherm} (Kgm^{-3}) = -0, 920T + 1342, 152545 \therefore T \in [443, 493] K$	Esta Tese	BRASKEM	8.26
<p><b>Capacidade Calorífica do Nitrogênio</b></p> $Cp_{N_2} (JKg^{-1} K^{-1}) = 1091, 793 - 0, 19935T + 2, 13011 \times 10^{-4} T^2 - 3, 20853 \times 10^{-8} T^3 - 1, 67483 \times 10^{-12} T^4$	INCROPERA (2003)	INCROPERA (2003)	8.27
<p><b>Capacidade Calorífica do Dowtherm</b></p> $Cp_{dowtherm} (JKg^{-1} K^{-1}) = 2, 823647T + 740, 665893 \therefore T \in [443, 493] K$	Esta Tese	BRASKEM	8.28
<p><b>Capacidade Calorífica do PET</b></p> $Cp_{PET} (JKg^{-1} K^{-1}) = 3, 887500T + 6, 529375 \therefore T \in [293, 333] K$	Esta Tese	LOPES <i>et al.</i> (2001)	8.29
<p><b>Capacidade Calorífica dos Voláteis</b></p> $Cp_{eg} (JKg^{-1} K^{-1}) = 471, 41538 + 4, 64334T - 3, 62183 \times 10^{-4} T^2 - 1, 19096 \times 10^{-8} T^3$ $Cp_{aa} (JKg^{-1} K^{-1}) = 351, 2500 + 3, 28409T - 9, 82955 \times 10^{-4} T^2 - 9, 05341 \times 10^{-8} T^3$ $Cp_w (JKg^{-1} K^{-1}) = 1880, 8870 - 0, 2847T + 5, 91994 \times 10^{-4} T^2 + 2, 34764 \times 10^{-7} T^3 + 3, 50751 \times 10^{-3} T^4$	WARK (1983)	NASA SP-273 (1971)	8.30
<p><b>Entalpia de Vaporização dos Voláteis</b></p> $\Delta H_{vw} (Jmol^{-1}) = -0, 18672940T^2 + 106, 26064409T + 26441, 27679355 \therefore T \in [453, 503] K$ $\Delta H_{veg} (Jmol^{-1}) = 53534 \left[ \frac{645 - T(K)}{174, 6} \right]^{4, 175258 \times 10^{-4} T(K) - 7, 35959 \times 10^{-2}}, \Delta H_{va} (Jmol^{-1}) = 0$	Esta Tese MALAGONI <i>et al.</i> (2005)	WAGNER e KRETZSCHMAR (2008), MEYRA <i>et al.</i> (2004)	8.31
<p><b>Entalpia de Cristalização do PET</b></p> $\Delta H_{C_{PET}} (J.Kg^{-1}) = 19620$	MALLON e RAY (1998a)	MALLON e RAY (1998a)	8.32

### 8.3 Resolução Numérica do Modelo do Reator

A técnica de diferenças finitas é uma técnica numérica de discretização que pode ser utilizada para resolver problemas de valor de contorno ou de valor inicial envolvendo equações diferenciais ordinárias ou parciais (PINTO e LAGE, 2000). Esta técnica foi aplicada ao modelo proposto para discretizar a coordenada axial do reator de polimerização; isto é, para transformar os termos diferenciais convectivos e de dispersão em termos algébricos. Foi então gerada uma malha uniforme no domínio da variável independente  $z$ . O método consiste em aproximar as derivadas de primeira e segunda ordem, respectivamente, segundo as Equações 8.33 e 8.34 (Tabela 8.8). Estas aproximações podem ser obtidas por expansão em série de Taylor, sendo denominadas “Aproximação por Diferenças para Trás”.

TABELA 8.8 Derivadas Discretizadas por Diferenças Finitas para Trás	EQUAÇÃO
$\frac{\partial Y_n}{\partial z} = \frac{Y_n - Y_{n-1}}{\Delta z}$	8.33
$\frac{\partial^2 Y_n}{\partial z^2} = \frac{Y_{n+1} - 2Y_n + Y_{n-1}}{(\Delta z)^2}$	8.34

### 8.4 Identificação de Processo

O comportamento da planta estudada é mostrado nas Figuras 8.2-8.7, em que nota-se que a proposta da operação é elevar a produção de polímero gradualmente (Figura 8.2) sem alterar a especificação de propriedades finais (i.e. trabalhar com um único tipo de lote), desde que o perfil térmico na saída do reator é praticamente constante ao longo do tempo (Figura 8.7). O nível é a única variável do reator em malha fechada. A razão mássica da vazão de alimentação  $N_2$ :PET é de 0,41, enquanto a temperatura de alimentação da jaqueta é fixada em 196°C, diminuindo em cerca de 1°C ao longo do reator. Conforme expectativa, a temperatura do reator diminui do topo em direção a base (Figura 8.7). Esta estratégia de operação leva a um incremento na viscosidade intrínseca em torno de 0,18dL.g<sup>-1</sup> (Figura 7.8) e teor de acetaldeído inferior a 1ppm. Porém, esse incremento de viscosidade intrínseca é considerado baixo, de modo que a simulação/otimização da planta a partir do modelo desenvolvido acima é fundamental para diagnóstico de pontos de operação melhores. Então, para aumentar a confiabilidade do modelo, procedeu-se à estimação de parâmetros de transporte no item 8.5 diretamente a partir dos dados industriais, para que reflitam exatamente os fenômenos de transferência da planta.

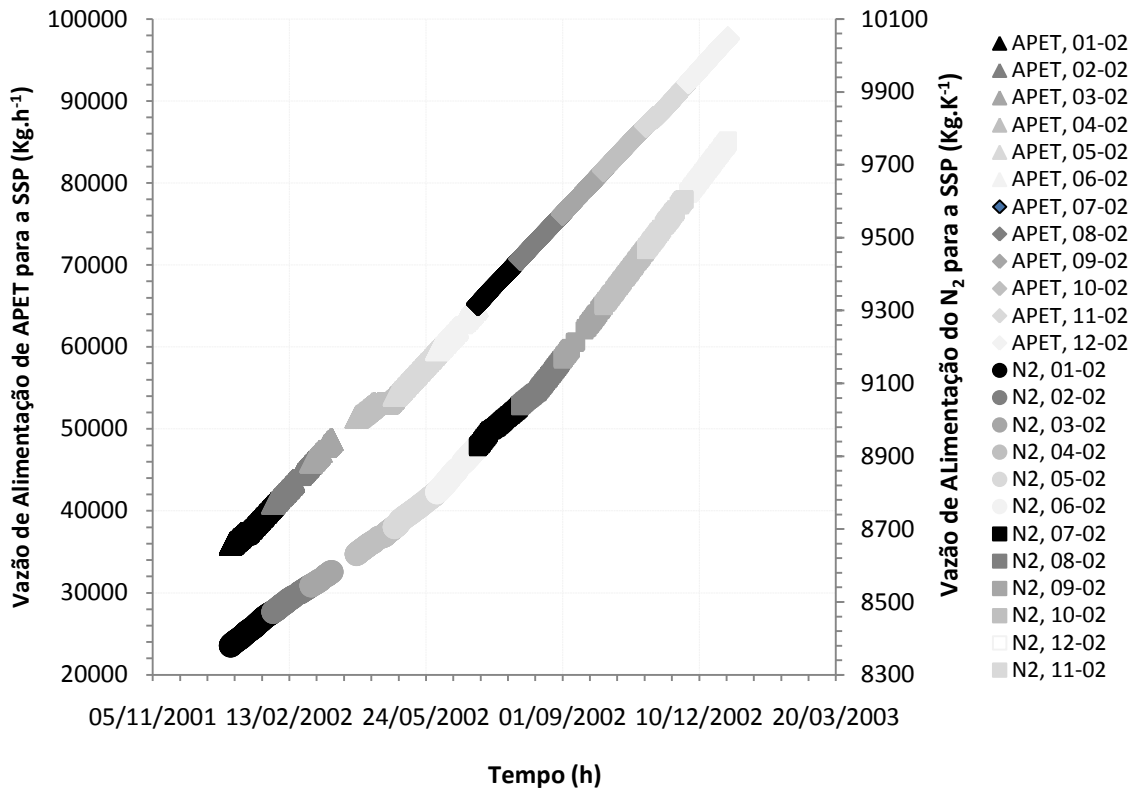


Figura 8.2 Elevação da carga de alimentação de APET e nitrogênio na SSP em 2002

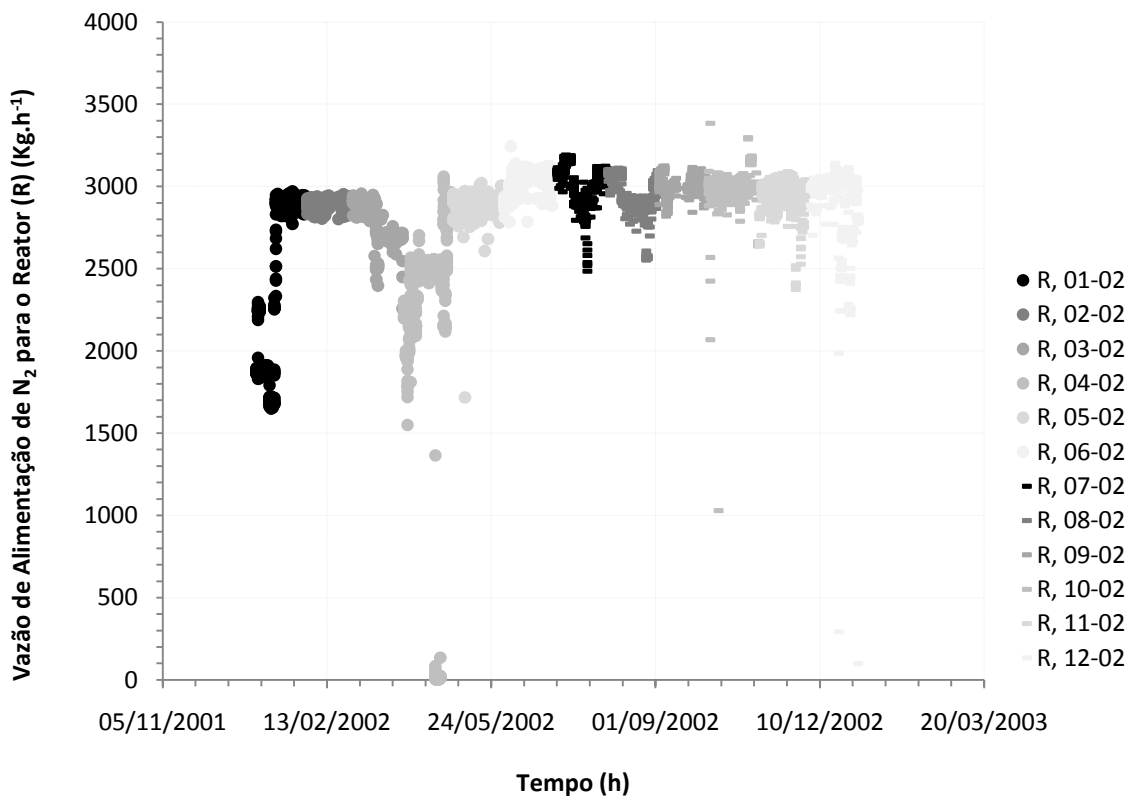


Figura 8.3 Vazão de alimentação de nitrogênio para o reator em 2002

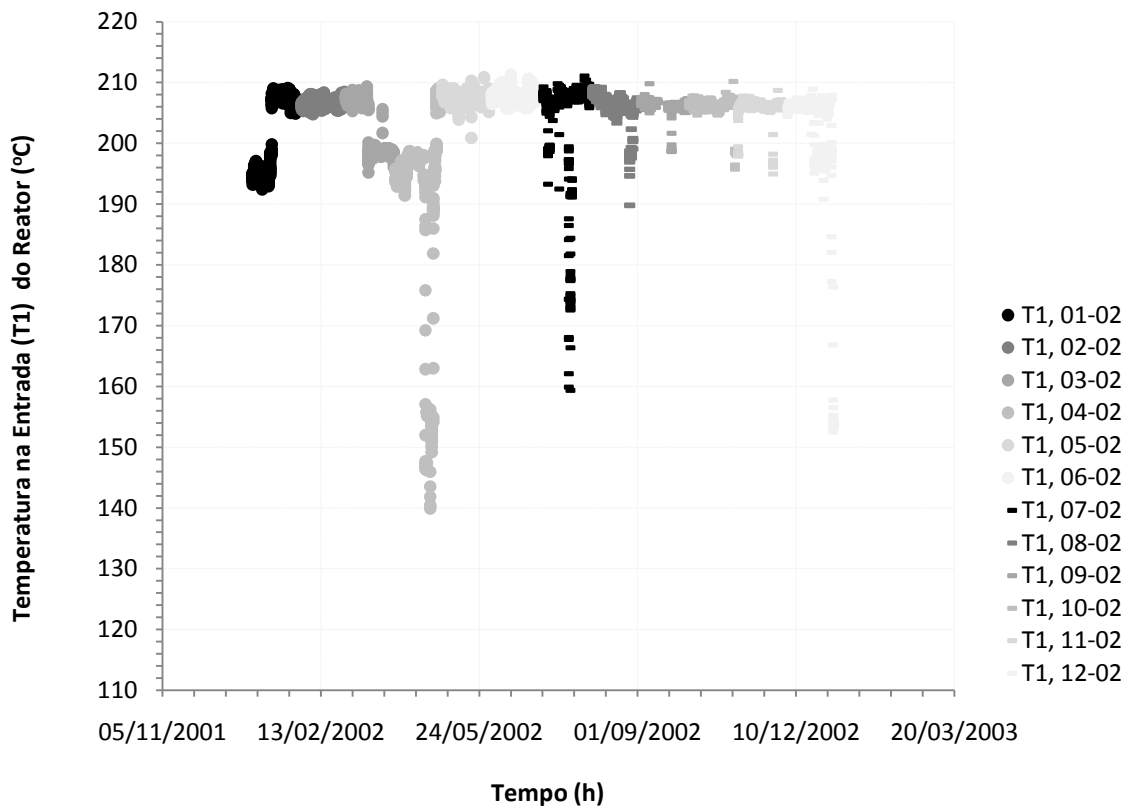


Figura 8.4 Temperatura na entrada do reator em 2002

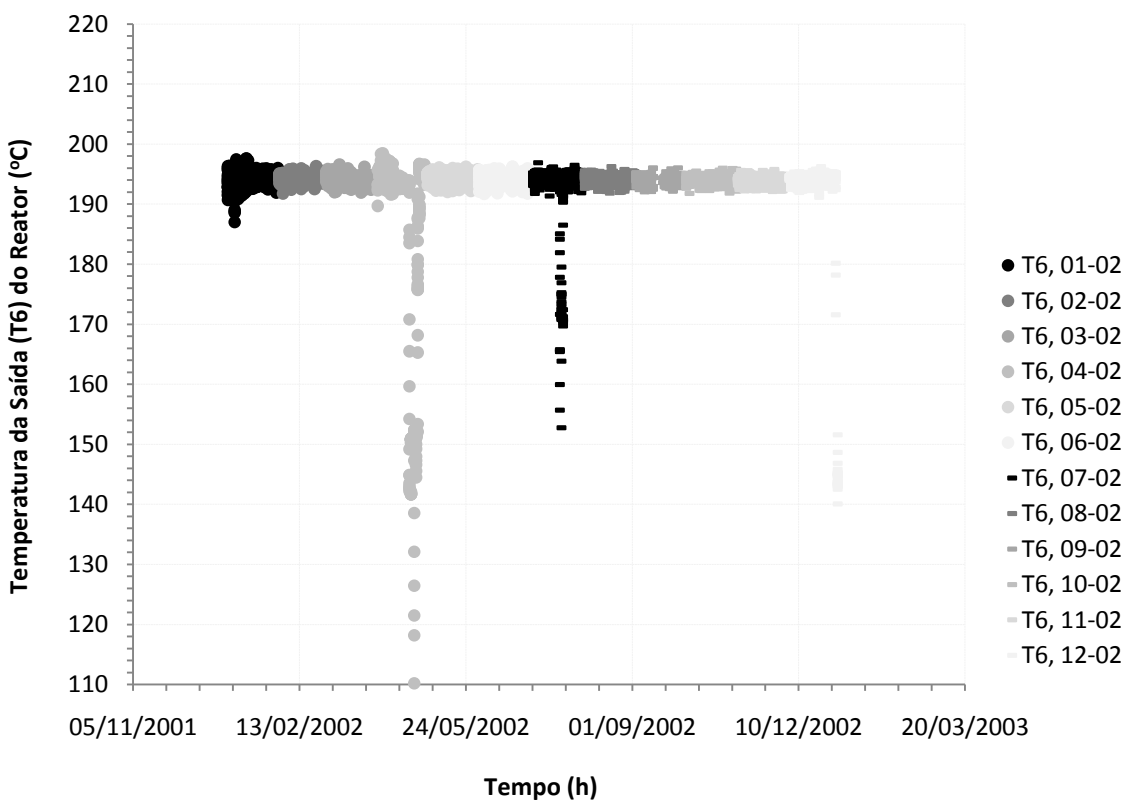


Figura 8.5 Temperatura na saída do reator em 2002

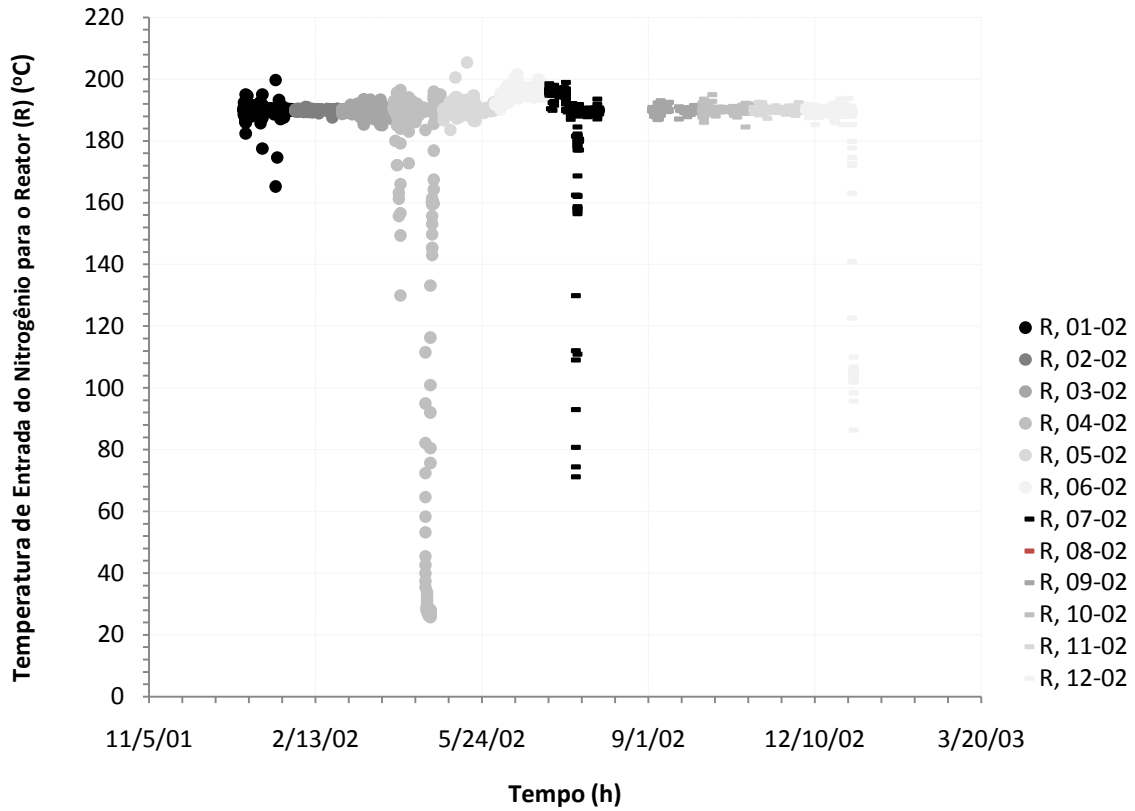


Figura 8.6 Temperatura de alimentação do nitrogênio para o reator em 2002

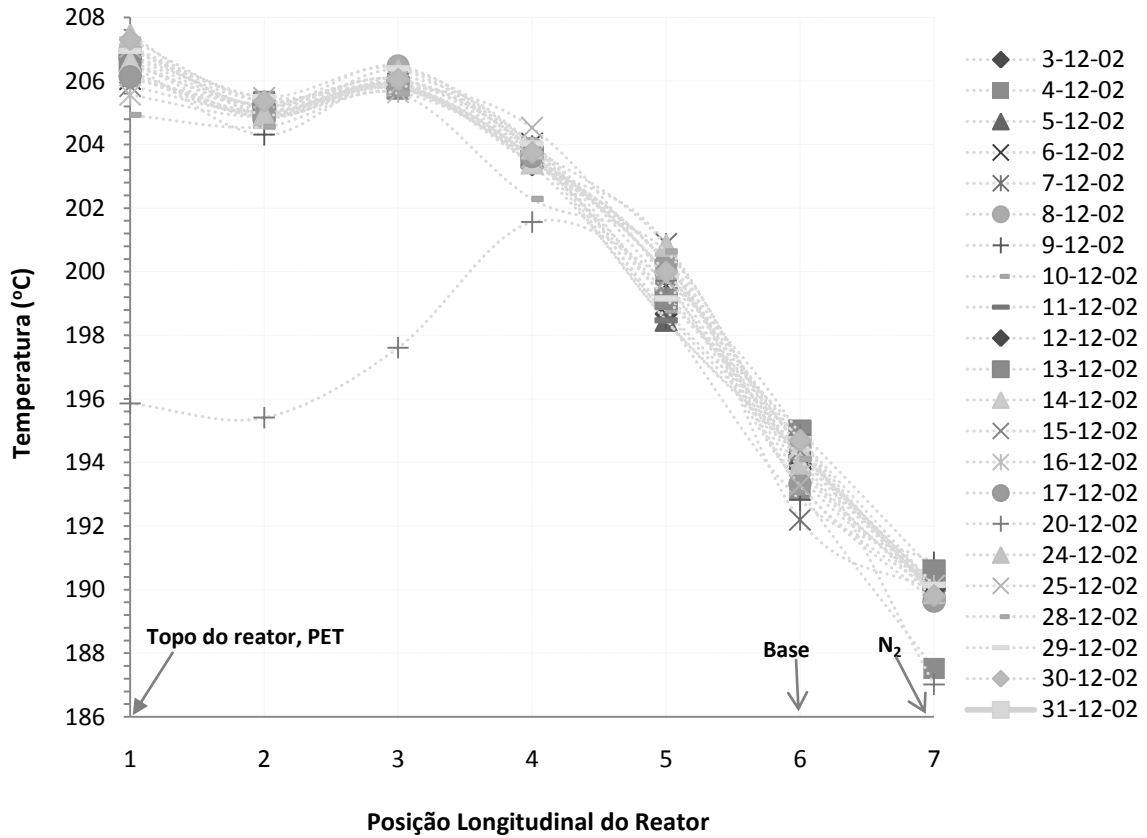


Figura 8.7 Perfil axial de temperaturas do reator em dezembro de 2002

## 8.5 Estimação de Parâmetros

### 8.5.1 Estratégia Global de Estimação de Parâmetros

A estratégia global, análoga à usada para o PET (Capítulo 3), consistiu em estimar os parâmetros de transferência de massa e energia do reator (Tabela 8.11) pelo ajuste das cinco temperaturas monitoradas ao longo do seu comprimento. Além das concentrações, as variáveis de processo utilizadas como entrada de informação foram as temperaturas e as vazões de alimentação do PET,  $N_2$  e Dowtherm. Os parâmetros de transporte estimados foram o fator de Chilton-Colburn mássico e de energia bem como os coeficientes de dispersão axial de energia da fase sólida e de massa da fase gasosa.

### 8.5.2 Análise de Convergência

O erro relativo de integração do modelo do reator é função do número de pontos de colocação no raio e de discretização da cota  $z$  ( $nz$ ). Então, fixou-se o número de pontos de colocação em 4 (Capítulo 3) e selecionou-se arbitrariamente a cota  $z = H$  para análise de convergência. De acordo com a Figura 8.8, um número relativamente baixo de número de pontos de discretização em  $z$  leva à convergência.

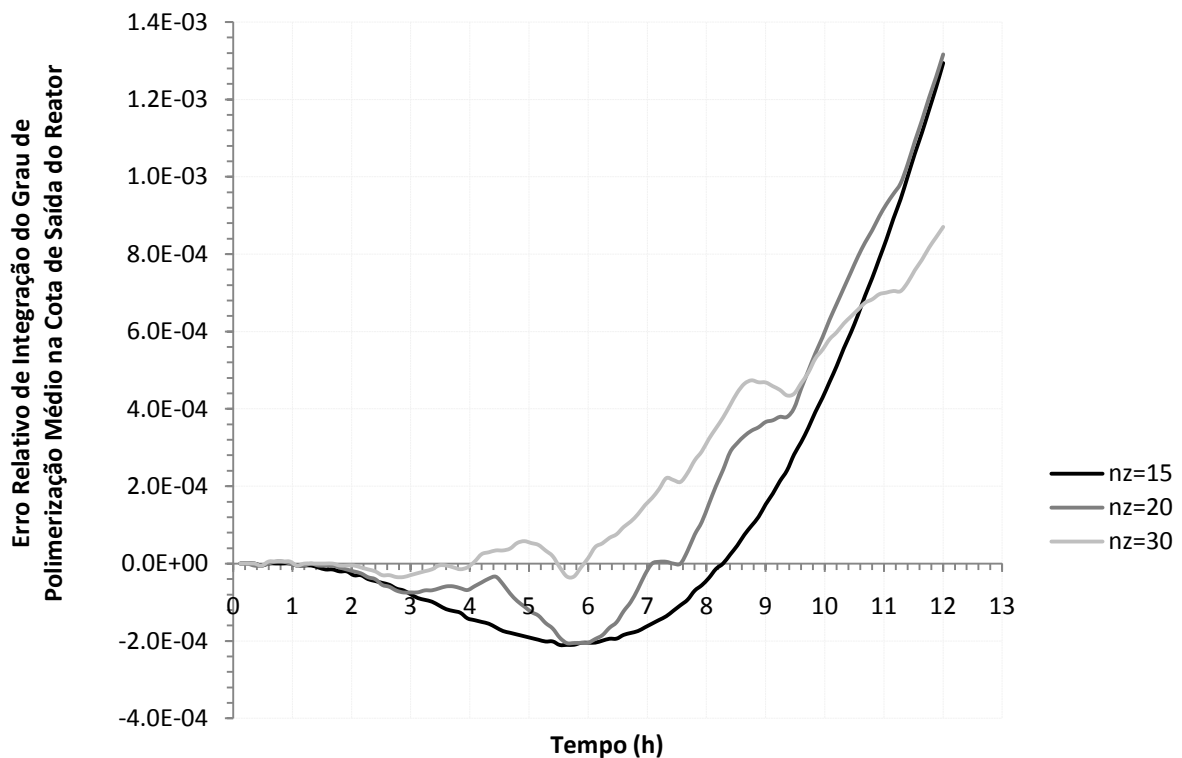


Figura 8.8 Convergência numérica do modelo do reator estimado



### 8.5.3 Análise Estatística de Modelos

O modelo apresenta alto grau de ajuste (Figura 8.9), embora não possa ser considerado perfeito (Tabela 8.11). Os parâmetros são todos significativos e independentes em sua maioria (Tabelas 8.10 e 8.11).

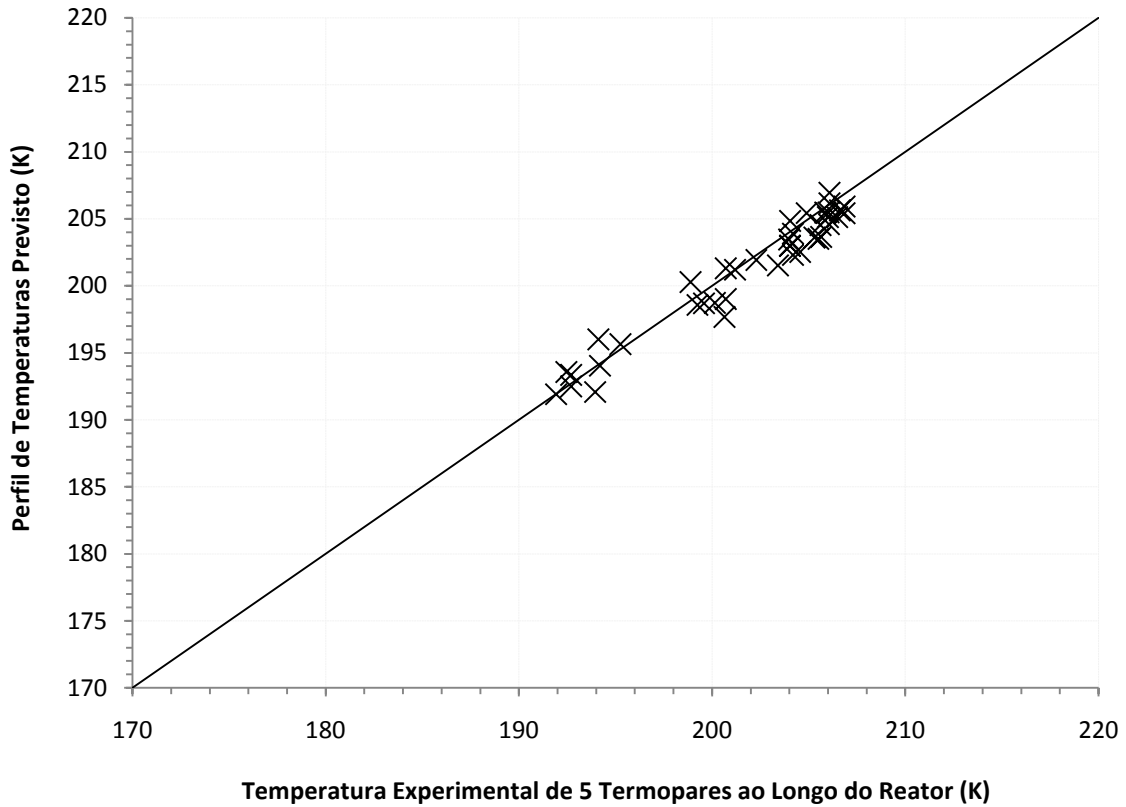


Figura 8.9 Perfil térmico do reator previsto e experimental para estimação dos parâmetros de transporte

Tabela 8.9 Estimação de Parâmetros de Transporte de Massa e Energia

	PARÂMETRO ESTIMADO	LIMITE INFERIOR	LIMITE SUPERIOR	DESVIO PADRÃO
$J_m = \Omega_m \text{Re}^{-0,482767}$				
$\Omega_m$	51,2236	46,85497	55,59223	1,45621
$J_h = \Omega_h \text{Re}^{-0,482767}$				
$\Omega_h$	$1,0245 \times 10^{-7}$	$2,98500 \times 10^{-8}$	$1,75050 \times 10^{-7}$	$2,42000 \times 10^{-8}$
$D_h^s = \Omega_{h1} D_m^s$				
$\Omega_{h1}$	$4,0000 \times 10^8$	$2,49837 \times 10^8$	$3,50163 \times 10^8$	$1,67210 \times 10^7$
$D_m^G = \Omega_{m1} (D_{i/G})^{\Omega_{m2}} (g^G)^{\Omega_{m3}}$				
$\Omega_{m1}$	$1,61958 \times 10^6$	$1,31943 \times 10^6$	$1,91961 \times 10^6$	$1,00030 \times 10^5$
$\Omega_{m2}$	0,99978	0,946204	1,05336	0,0261548
$\Omega_{m3}$	1,10279	1,07151	1,13407	0,0152698

**Tabela 8.10 Matriz de Correlação de Parâmetros Transporte de Massa e Energia**

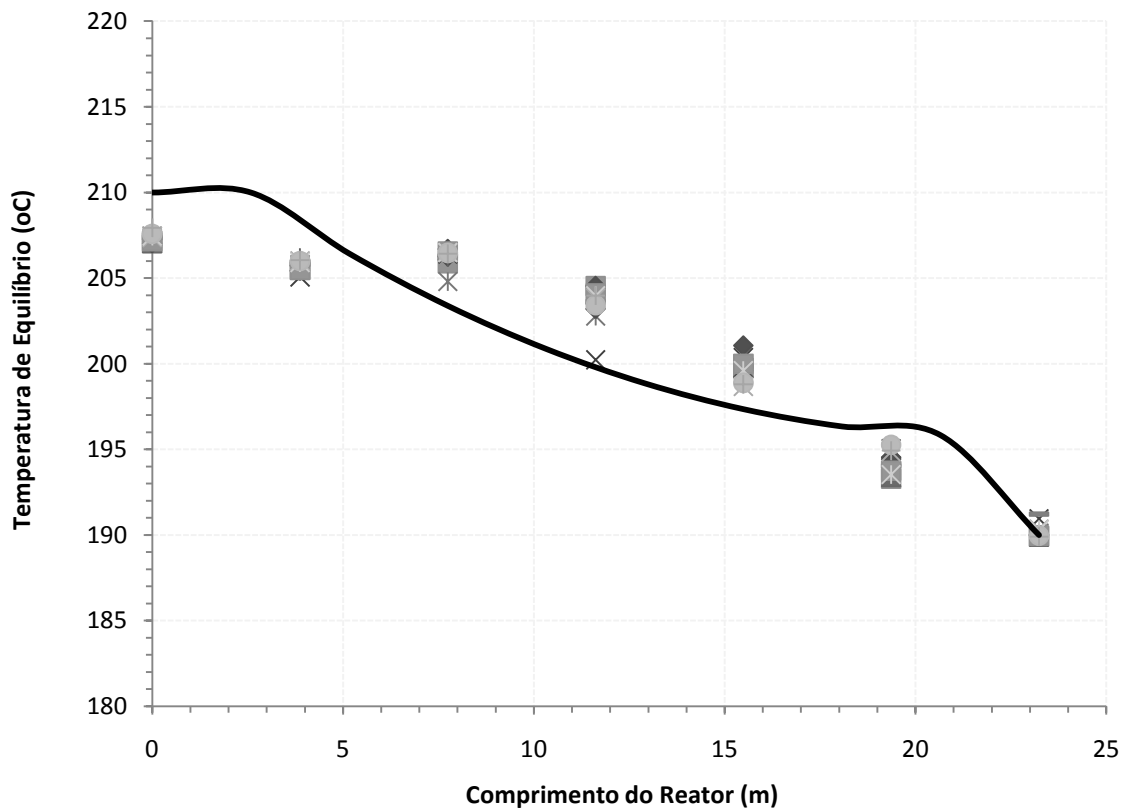
	$\Omega_m$	$\Omega_h$	$\Omega_{h1}$	$\Omega_{m1}$	$\Omega_{m2}$	$\Omega_{m3}$
$\Omega_m$	1,0	0,90	1,00	0,44	0,59	-0,31
$\Omega_h$		1,0	0,94	-0,27	0,34	1,00
$\Omega_{h1}$			1,0	1,00	-0,01	-0,15
$\Omega_{m1}$				1,0	0,62	0,54
$\Omega_{m2}$					1,0	0,21
$\Omega_{m3}$						1,0

**TABELA 8.11 Avaliação da Hipótese do Modelo Perfeito para o Reator**

	$NE$	$NY$	$NP$	$DF$	$\chi^2_{\min} _{95\%}$	$\chi^2_{\max} _{95\%}$	$F_{ob}$	$\hat{\sigma}_y^2$	$\sigma_y^2$	$\rho_{pred-exp}$
PET	8	5	6	34	19,8062	51,9660	336,724	9,904	1,00	0,97

### 8.6 Validação do Modelo do Reator

O modelo é capaz de prever bem o perfil de temperaturas do reator monitorado na planta (Figura 8.10).



**Figura 8.10** Validação do modelo do reator através do perfil térmico ao longo da direção axial

## 8.7 Simulação do Reator

A Figura 8.11 mostra o comportamento dinâmico do grau de polimerização médio ao longo do comprimento do reator, em que o incremento dessa propriedade previsto pelo modelo do reator é em torno de 34 unidades durante a SSP. Este resultado teórico é 100% idêntico ao resultado observado diretamente a partir dos dados de planta, citado na Figura 7.8 (Capítulo 7), onde é mostrado que o ganho experimental jaz entre 30-35 unidades para um ganho médio de viscosidade intrínseca de  $0,18\text{dL}\cdot\text{g}^{-1}$ . O resultado de simulação exibido abaixo foi calculado utilizando como condições iniciais as concentrações das espécies presentes no APET descritas na Tabela 3.12 (Capítulo 3) e as médias das temperaturas apresentadas nas Figuras 8.3 e 8.6.

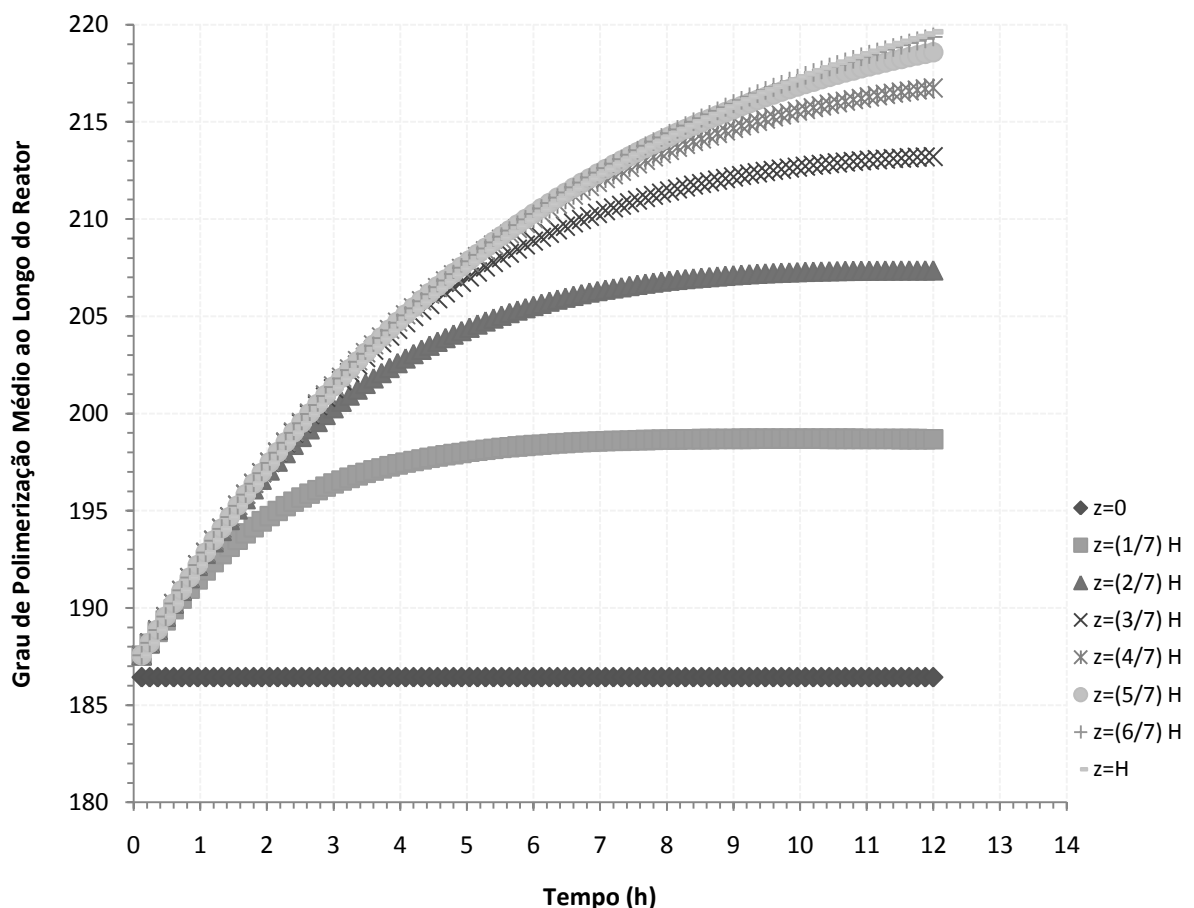


Figura 8.11 Grau de polimerização médio ao longo da direção axial do reator na SSP

## 8.8 Considerações Gerais

Neste capítulo foi apresentado um modelo para o reator industrial de leito deslizante da rota de Transesterificação que, em conjunto com os modelos elaborados nos capítulos anteriores é capaz de simular o processo inteiro da SSP de PET da planta estudada.

Em relação ao reator de polimerização, o modelo proposto por MALLON e RAY (1998b) foi o único encontrado para essa rota sintética. Contudo, nesta tese foram incorporadas modificações relevantes, tais como uso de cinética efetiva, parâmetros de equilíbrio estimados a partir de dados de PET em vez de compostos análogos, incorporação de erros experimentais na etapa de estimação de parâmetros, inclusão do balanço de energia da camisa, representação do coeficiente de dispersão axial mássico da fase gasosa em termos da difusividade molecular e da própria velocidade da fase gasosa, rejeição da hipótese da analogia de Chilton-Colburn etc.

Essas modificações estruturais realizadas conferem ao modelo proposto maior confiabilidade para a previsão dos fenômenos cinéticos, de equilíbrio e transporte. Não obstante, o modelo do reator mostrou muito satisfatória capacidade de predição não apenas na etapa de estimação, mas também durante a validação do perfil de temperaturas ao longo da direção axial do reator assim como durante a simulação do grau de polimerização característico do processo.

## 8.9 Notação Matemática

SÍMBOLOS LATINOS		SÍMBOLOS GREGOS	
$C_i^j$	Concentração da espécie $i$ na fase $j$	$\Gamma_j$	Taxa líquida por reação
$D_{i/S}$	Coefficiente de difusão da espécie $i$ no PET	$\mathfrak{R}_i$	Taxa líquida por espécie
$D_{i/G}$	Coefficiente de difusão da espécie $i$ na fase gás	$\mathfrak{R}_c$	Taxa de cristalização
$D_m$	Coefficiente de dispersão axial mássico	$\gamma$	Geometria da partícula
$D_e$	Coefficiente de dispersão axial de energia	$\Omega$	Parâmetro do Fator de Colburn
$K^j$	Condutividade térmica da fase $j$	$\rho_i^j$	Massa específica da espécie $i$ na fase $j$
$Cp_i^j$	Capacidade calorífica à pressão constante da espécie $i$ da fase $j$	$\Lambda$	Fator de forma
$\overline{Cp_i^j}$	Capacidade calorífica média à pressão constante da espécie $i$ da fase $j$	$\Delta H_{v_i}$	Entalpia de vaporização
$Cv_i^j$	Capacidade calorífica à volume constante da espécie $i$ da fase $j$	$\Delta H_c$	Entalpia de cristalização
$r$	Coordenada radial da partícula	$\varepsilon$	Porosidade do leito
$R$	Raio do reator	$\Phi$	Parâmetro de difusidade no $N_2$
$z$	Coordenada axial do reator	$g^j$	Velocidade da fase $j$
$\dot{m}$	Vazão da fase gasosa	$\lambda_i$	Condutividade Térmica da espécie $i$
$a_c$	Área da seção transversal do reator	$\rho$	Fator de Correlação de Pearson
$hm_i$	Coefficiente de transporte de massa da espécie $i$	$\chi^2$	Função <i>Chi</i> -Quadrado
$he_{GS}$	Coefficiente de transporte de energia na interface gás-sólido	$\hat{\sigma}_y^2$	Covariância de predição do modelo
$he_{GC}$	Coefficiente de transporte de energia na interface gás-camisa	$\sigma_y^2$	Covariância experimental
<b>Pr</b>	Número de Prantdl		
<b>Re</b>	Número de Reynolds		
$\overline{Sc}$	Número de Schmith médio		
$J_m$	Fator de Colburn para transporte de massa	$i$	Índice de espécie
$J_h$	Fator de Colburn para transporte de energia	$j$	Índice de fase
$\overline{Xn}$	Grau de polimerização médio	$m$	Índice de quantidade de dados
$F_{ob}$	Função Objetivo	$n$	Índice de quantidade de dados
$T^j$	Temperatura da fase $j$	sup	Superfície
$T_{ref}$	Temperatura de referência	$o$	Centro
$t$	Tempo	$0$	Condição inicial
$H$	Comprimento do reator		
$Y$	Variável de estado		
$D$	Espessura da jaqueta do reator		
$NE$	Número de experimentos		
$NY$	Número de variáveis medidas	$c$	Jaqueta
$NP$	Número de parâmetros estimados	$g$	Fase gasosa
$nz$	Número de pontos de discretização em $z$	$s$	Fase sólida

### SÍMBOLOS SUBESCRITOS

### SÍMBOLOS SOBRESCRITOS

## 8.10 Referências Bibliográficas

- ALGERI, C. ROVAGLIO, M., 2004, "Dynamic Modeling of a Poly(ethylene terephthalate) Solid-State Polymerization Reactor I: Detailed Model Development", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v.43, pp.4253-4266.
- BIRD, R. B., STEWART, W. E., & LIGHTFOOT, E. N., 1960, *Transport Phenomena*, 1 ed. New York, John Wiley and Sons.
- CHOI, J. H., CHOI, H. J., LEE, Y. R., PARK, H-J, YOON, I. S., 2001, "Non-Isothermal Modeling of Poly(ethylene terephthalate) Solid-State Polymerization Process", *6<sup>th</sup> World Congress of Chemical Engineering Science, Melbourne, Australia, 23-27 September*.
- DANCKWERTS, P. V., 1953, "Continuous Flow Systems. Distribution of Residence Times", *Chemical Engineering Science*, v. 2, n. 1, pp. 1-13.
- FULLER, E. N., SCHETTLER, P. D., GIDDINGS, J. C., 1966, "New Method for Prediction of Binary Gas-Phase Diffusion Coefficients", *Industrial & Engineering Chemistry*, v. 58, n. 5, pp.18-27.
- INCROPERA, F. P., DeWITT, D. P., 2007, *Fundamentals of Heat and Mass Transfer*. 6. ed., John Wiley and Sons.
- JABARIN, S. A., LOFGREN, E. A., 1986, "Solid-State Polymerization of Poly(ethylene terephthalate): Kinetic and Property Parameters", *Journal of Applied Polymer Science*, v. 32, pp. 5315-5335.
- KANG, C-K., 1998, "Modeling of Solid State Polymerization of Poly(ethylene terephthalate)", *Journal of Applied Polymer Science*, v. 68, pp. 837-846.
- LIN, C. C., 1983, "Rate Crystallization Poly(ethylene terephthalate) Differential Scanning Calorimeter", *Polymer Engineering and Science*, v. 23, pp. 113-116.
- LOPES, C. M. A., FELISBERTI, M. I., 2004, "Thermal Conductivity of PET/(LPDE/Al) Composites Determined by MDSC", *Polymer Testing*, v. 23, pp. 637-643.
- LUCAS, B., SEAVEY, K. C., LIU, Y. A., 2007, "Steady-State and Dynamic Modeling for New Product Design for the Solid-State Polymerization of Polyethylene Terephthalate", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 46, pp. 190-202.
- MALAGONI, R. A., ANDRADE, R. M., ALVES, E. D., Jr. FRANCO, M. R., 2005, "Behavior of the Empirical Methods for Prediction of Vaporization Enthalpy", *Fluid Phase Equilibria*, v. 236, pp. 256-260.
- MEYRA, A. G., KUZ, V. A., ZARRAGOICOECHEA, G. J., 2004, "Behavior of the Empirical Methods for Prediction of Vaporization Enthalpy", *Fluid Phase Equilibria*, v.218, pp. 205-207.
- MALLON, F. K., RAY, W. H., 1998a, "Modeling of Solid-State Polycondensation.I. Particle Models", *Journal of Applied Polymer Science*, v. 69, n.6, pp. 1233-1250.

- MALLON, F. K., RAY, W. H., 1998b, "Modeling of Solid-State Polycondensation.II. Reactor Design Issues", *Journal of Applied Polymer Science*, v. 69, n. 9, pp. 1775-1788.
- PINTO, J. C., LAGE, P. L. C., 2001, *Métodos Numéricos em Problemas de Engenharia Química*. 1ª. ed. Rio de Janeiro, e-Papers.
- RAVINDRANATH, K., MASHELKAR, R. A., 1984g, "Finishing Stages of PET Synthesis: A Comprehensive Model", *A.I.C.H.E. Journal*, v. 30, n. 3, pp. 415-422.
- REID, R. C.; PRAUSNITZ, J. M.; SHERWOOD, T. K., 1989, *The Properties of Gases and Liquids*. 5 ed. New York, McGraw-Hill.
- ROVAGLIO, M., ALGERI, C., MANCA, D., 2004, "Dynamic Modeling of a Poly(ethylene terephthalate) Solid-State Polymerization Reactor II: Model Predictive Control", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 43, pp. 4267-4277.
- WAGNER, W., KRETZSCHMAR, H-J., 2008, *International Steam Tables - Properties of Water and Steam Based on the Industrial Formulation IAPWS-IF97*. 2 ed., Springer.
- WARK, K., 1983, *Thermodynamics*. 4 ed. New York, McGraw-Hill as based on NASA SP-273,U.S. Government Printing Office, Washington, DC,1971.
- YAO, K. Z., McAULEY, K. B., BERG, D., MARCHILDON, E. K. A., 2001, "Dynamics Mathematical Model of Continuous Solid-Phase Polymerization of Nylon 6,6", *Chemical Engineering Science*, v. 56, pp. 4801-4814.
- YAO, K. Z., McAULEY, K. B., 2001, "Simulation of Continuous Solid-Phase Polymerization of Nylon 6,6 (II): Processes with Moving Bed Level and Changing Particle Properties", *Chemical Engineering Science*, v. 56, pp. 5327-5342.
- YAO, K. Z., McAULEY, K. B., MARCHILDON, E. K., 2003, "Simulation of Continuous Solid-Phase Polymerization of Nylon 6,6 (III): Simplified Model", *Journal of Applied Polymer Science*, v. 89, pp. 3701-3712.

# 9 Conclusões e Perspectivas

---

---

Este capítulo apresenta considerações gerais sobre esta tese e a SSP em âmbito geral.

---



## 9.1 Conclusões

Um estudo detalhado teórico e experimental sobre o processo de polimerização em estado sólido do PET e da PA 66 foi desenvolvido nesta tese, com foco na modelagem e simulação de propriedades finais de uso destes polímeros. Em particular para o PET, a modelagem da partícula desenvolvida nos Capítulos 3, 4 e 5 e complementada pela investigação experimental da fase gasosa da SSP apresentada no Capítulo 7 foi expandida para a modelagem em macro-escala descrita no Capítulo 8, na qual o reator transiente de polimerização é considerado. É importante frisar que a estrutura de modelo do reator transiente proposta para o PET também é capaz de descrever a operação equivalente para a PA 66. Os modelos desenvolvidos neste trabalho tem abrangência para descrever sistemas de policondensação em geral, incluindo poliésteres e poliamidas.

Desse modo, o ponto inicial da abordagem em macro-escala consistiu na elaboração do modelo cinético-difusional para a partícula de PET catalisada por antimônio na rota de Transesterificação (Capítulo 3). Este modelo, comparativamente aos demais modelos já existentes na literatura para esse sistema, é capaz de descrever a cinética intrínseca da SSP e constantes de equilíbrio aparentes. DUH (2001), por sua vez, também tem estimado parâmetros cinéticos efetivos, porém dentro da estrutura de um modelo puramente cinético, que não apresenta explicitamente o conjunto de reações laterais possíveis durante a SSP. O modelo proposto nesta tese é capaz, adicionalmente, de prever o comportamento da partícula em qualquer regime de operação, difusional ou não. Além de adotar condições de fronteira menos restritivas que seus antecessores para todos os voláteis envolvidos. Trata-se, possivelmente, do primeiro modelo para o PET cujos parâmetros foram simultaneamente obtidos em conjunto e levando-se em conta os erros experimentais durante o procedimento de estimação. Além disso, mostrou ótima capacidade de predição para a viscosidade intrínseca durante a validação e ótima capacidade de simular o efeito de grupos ácidos no pré-polímero e o teor de acetaldeído.

A viscosidade intrínseca e o teor de acetaldeído são propriedades de interesse associadas à aspectos reológicos e organolépticos do polímero. Por outro lado, muitas das propriedades mecânicas do polímero estão diretamente associadas à fração de regiões cristalinas, ao tipo e tamanho dos cristais, orientação das cadeias moleculares e dos cristais etc. Logo, a investigação de aspectos morfológicos, tais como o mecanismo de cristalização associado à cinética de cristalização, é fundamental para a proposição adequada de modelos de processo (Capítulo 4). Por exemplo, embora alguns trabalhos de modelagem negligenciem a cristalização primária durante a SSP, sob alegação de que essa etapa ocorre num intervalo de tempo muito curto, foi possível demonstrar através da análise dos picos de DSC que essa etapa pode ser quantitativamente relevante quando comparada à cristalização secundária mesmo em 2h

de operação. Este resultado é principalmente importante considerando que o tempo de residência médio típico em cristalizadores industriais da SSP de PET é inferior a 2h. Para a modelagem da cinética da cristalização desse processo foram utilizados os dados de planta em lugar dos dados oriundos do DSC, visando regredir um modelo mais fidedigno às peculiaridades da planta. Embora os parâmetros da correlação linear de cristalinidade máxima sejam aparentes, os modelos estimados conseguem descrever ambas as etapas de cristalização primária e secundária ao longo do tempo e temperaturas da SSP, haja vista o elevado fator de correlação entre dados teóricos e experimentais.

O Capítulo 5 fecha o ciclo das propriedades finais do PET modeladas nesta tese. Este capítulo apresentou modelos para prever as cores do PET e um estudo detalhado sobre o comportamento dinâmico dessas propriedades durante a polimerização em estado sólido do processo BRASKEM. Foi principalmente mostrado que as cores do polímero variam significativamente mesmo quando corantes não estão presentes em quantidades relevantes durante a SSP e que a principal fonte dessa variação é a cristalinidade. Obviamente, as variações de cristalinidade nessa planta foram ocasionadas principalmente pelo aumento da temperatura do processo ao longo da SSP (Capítulo 4), de modo que as cores são indiretamente correlacionadas com a variação de temperatura. As cores b e a variam de forma não-linear com o aumento da cristalinidade do polímero, em contraste com a cor L. Desde que, as concentrações de corantes são constantes dentro das condições experimentais usadas acima para a regressão dos modelos, isso permite concluir que a ocorrência de reações de degradação durante a SSP poderia ser precisamente alarmada quando os pontos de operação não pudessem ser explicados por estes modelos.

Considerando que, as motivações científicas e de caráter comercial que levaram ao estudo minucioso da fase sólida do PET durante a SSP são análogas para o nylon 66, o Capítulo 6 foi dedicado à modelagem de partícula dessa poliamida, com ênfase na predição das três propriedades finais mais importantes na indústria: grupos terminais ácidos, grupos terminais amina e viscosidade. Deste modo, modelos de partícula para o nylon 66 foram elaborados para representar reações laterais negligenciadas pelos modelos existentes para a SSP mas consistentes com evidências experimentais de diferentes trabalhos, estimar parâmetros em conjunto, levar em conta os erros de medição durante a estimação e avaliar a influência da ordem de reação. As estimativas deste capítulo foram particularmente difíceis devido ao número reduzido de graus de liberdade, associado ao elevadíssimo número de parâmetros desconhecidos. O aumento do número de parâmetros retarda grandemente as iterações do algoritmo de busca e reduz a probabilidade de alcançar convergência. Por esta razão, para avaliação da influência da ordem de reação, optou-se pela elaboração de modelos partículas com esquema cinético reduzido a partir dos dados experimentais da PA 66 (Terez). Foi possível demonstrar que tanto a cinética de terceira ou de segunda ordem para a poliamidação do nylon 66 resultam em equivalente capacidade de predição a 95% de confiança. Além disso, todos esses modelos mostraram muito satisfatório grau de ajuste não apenas durante a etapa de estimação, mas também na etapa de validação.

Uma vez que a SSP é um processo heterogêneo é fundamental avaliar quantitativamente a fase gasosa (Capítulo 7) além das propriedades da fase sólida (Capítulos 3 - 6). Deste modo, os efeitos causados pela variação do teor de água na corrente de gás inerte ao longo do tempo de SSP foram analisados com ênfase na viscosidade intrínseca. Os resultados experimentais revelaram a profunda influência do vapor de água na qualidade do produto final da SSP. Primeiramente foi mostrado que, as reações da SSP podem ser controladas pelas taxas de transferência de massa entre a superfície da partícula e a fase gasosa, quando a vazão do gás não é suficientemente alta. Além disso, foi verificado quantitativamente que a presença de pequenas quantidades de água no gás de arraste pode levar a um efeito devastador no curso da polimerização, resultando na redução da massa molar do produto final. Particularmente, os efeitos da degradação induzidos pela presença de água são maximizados quando o teor de água no gás, a temperatura e o tempo de reação aumentam. Os dados industriais da BRASKEM confirmam o impacto negativo do teor de umidade na corrente de reciclo do gás de arraste durante a operação em estado sólido de PET.

Finalmente, o estudo em separado das fases sólida (Partes II e III) e gasosa (Parte IV) realizado puderam ser reunidos em uma única representação (Parte V), apresentada no Capítulo 8, em que o modelo do reator industrial de leite deslizante em operação transiente foi desenvolvido. Esse modelo do reator proposto quando utilizado em conjunto com os modelos elaborados nos capítulos anteriores é capaz de simular o processo inteiro da SSP de PET da planta estudada.

Especificamente sobre o reator contínuo de polimerização em estado sólido, o modelo proposto por MALLON e RAY (1998) foi o único encontrado para a rota sintética de Transesterificação. Contudo, neste trabalho de tese foram incorporadas modificações relevantes, tais como uso de cinética efetiva, parâmetros de equilíbrio estimados a partir de dados de PET em vez de compostos análogos, incorporação de erros experimentais durante a etapa de estimação de parâmetros, inclusão do balanço de energia da camisa, representação do coeficiente de dispersão axial mássico da fase gasosa em termos da difusividade molecular e da própria velocidade da fase gasosa, rejeição da hipótese clássica em fenômenos de transporte da analogia de Chilton-Colburn etc. Essas modificações estruturais realizadas conferem ao modelo proposto maior confiabilidade para a previsão dos fenômenos cinéticos, de equilíbrio e transporte. Não obstante, o modelo do reator mostrou muito satisfatória capacidade de predição não apenas na etapa de estimação, mas também durante a validação do perfil de temperaturas ao longo da direção axial do reator assim como durante a simulação do grau de polimerização característico do processo.

## 9.2 Perspectivas

Levando-se em consideração a evolução do trabalho e as conclusões gerais obtidas, algumas linhas de investigação complementares poderiam ser seguidas. Dentre os quais citam-se:

- Realização de corridas experimentais com equipamentos analíticos em linha para quantificar o teor de subprodutos voláteis efluentes durante a SSP da PA 66 assim como a análise química de resíduos na matriz polimérica. Esse procedimento visa a caracterização de produtos de degradação térmica bem como outras reações laterais que embora sejam exaustivamente investigadas para a MSP, são raramente estudadas para a SSP.
- Monitoramento da cristalinidade do PET ao longo do reator de leito deslizante da SSP, haja vista que a cinética de cristalização pode não ser equivalente à observada nos cristalizadores devido à mudança de equipamento. Ou seja, mudanças de condições de operação, geometria do vaso etc.
- Reconciliação dos perfis térmicos do reator da SSP uma vez que o atrito das partículas sólidas com as paredes do vaso durante o escoamento contínuo tende a deslocar e causar avarias nos termopares dispostos ao longo do leito. Esse fato pode induzir a erros grosseiros nas leituras do perfil térmico axial.

## 9.3 Referências Bibliográficas

- DUH, B., 2001, "Reaction Kinetics for Solid-State Polymerization of Poly(ethylene terephthalate)", *Journal of Applied Polymer Science*, v. 81, n. 7, pp. 1748-1761.
- MALLON, F. K., RAY, W. H., 1998b, "Modeling of Solid-State Polycondensation. II. Reactor Design Issues", *Journal of Applied Polymer Science*, v. 69, n. 9, pp. 1775-1788.