



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
ENG07053 - TRABALHO DE DIPLOMAÇÃO EM ENGENHARIA
QUÍMICA



Modelagem cinética da copolimerização de etileno com a utilização de catalisador híbrido Ziegler- Natta/Metaloceno

Autora: Patrícia Cofferi

Orientador: Prof. Dr. Nilo Sérgio Medeiros Cardozo

Co-orientadores: Adriano Fisch e Márcia Lacerda Miranda

Sumário

Resumo	v
Lista de Figuras	vi
Lista de Tabelas	vii
Lista de Símbolos	viii
Lista de Abreviaturas e Siglas	xi
1 Introdução	1
2 Fundamentos Teóricos e Revisão Bibliográfica	2
2.1 Polietileno	2
2.1.1 Ramificações em PEBDL	2
2.1.2 Distribuição de massa molar	3
2.1.3 Distribuição de composição química	4
2.2 Catalisadores utilizados na produção de PEBDL	4
2.3 Reação de Polimerização por Coordenação	5
2.4 Modelos para a polimerização de etileno em processos <i>slurry</i>	5
3 Materiais e Métodos	8
3.1 Modelagem cinética e avaliação de parâmetros moleculares e de desempenho do catalisador	8
3.1.1 Cinética de Copolimerização	8
3.1.2 Balanço populacional	10
3.1.3 Avaliação das massas molares médias	13
3.1.4 Avaliação do desempenho do catalisador	13
3.1.5 Distribuição de composição química	14
3.2 Descrição do equilíbrio líquido-vapor	14
3.2.1 Obtenção das relações de Equilíbrio Termodinâmico	16
3.2.2 Obtenção das condições iniciais de equilíbrio líquido-vapor	16
3.3 Implementação do Modelo	17
3.4 Estimação de parâmetros cinéticos	17
3.5 Experimental	18
3.5.1 Materiais	18
3.5.2 Síntese dos polímeros	19
3.5.3 Caracterização dos polímeros	20
4 Resultados	20
4.1 Análise dos dados experimentais disponíveis	20
4.2 Cálculos de Equilíbrio Termodinâmico	22
4.2.1 Relações de Equilíbrio Termodinâmico	22
4.2.2 Condições iniciais de equilíbrio líquido-vapor	24
4.3 Testes preliminares com o modelo	25
4.4 Testes iniciais para estimação dos parâmetros cinéticos do modelo	31
4.4.1 Normalização das variáveis do modelo	31
4.4.2 Estimação de parâmetros	32

5 Conclusões e Sugestões para Trabalhos Futuros	34
Referências	35
Apêndice A	38
Apêndice B	45

Agradecimentos

Agradeço primeiramente a Deus por todas as oportunidades que surgiram até hoje em meu caminho.

Agradeço aos meus pais, Carlos e Maria Loreni, pelo incentivo e apoio que sempre me deram. Agradeço por sempre terem me deixado livre para fazer minhas próprias escolhas e por terem sempre me apoiado nestas.

Agradeço a minha irmã Paola, pela amizade e por sempre me incentivar a correr atrás dos meus sonhos.

Agradeço ao meu namorado Guilherme por todo o apoio que sempre me deu, por sempre acreditar em mim e me incentivar em todas as minhas escolhas. Por ter se feito presente em todos os momentos, inclusive neste último ano. Por não ter permitido que a distância fosse empecilho para estar sempre ao meu lado.

Agradeço aos amigos, por não permitirem que o tempo nos afastasse, por tornarem este caminho mais fácil e mais alegre. Em especial a minha amiga Bruna por ter compartilhado cada momento dessa jornada.

Agradeço ao meu orientador, Professor Nilo pelos ensinamentos, pelo apoio na confecção deste trabalho e pela paciência com que me mostrou os caminhos que deveria seguir para a confecção deste. Por ser exemplo e demonstrar que ainda existem pessoas que amam o que fazem.

Agradeço aos meus co-orientadores Adriano Fisch, pela sugestão do modelo a ser desenvolvido e pela paciência e ajuda na implementação deste, e a Márcia Lacerda Miranda pela disponibilização das amostras, apoio com os ensaios realizados e pelos ensinamentos na área de Catálise. Agradeço também aos meus colegas da Braskem pelo apoio e pelas ideias trocadas no desenvolvimento deste trabalho.

Agradeço ainda ao IFSul, ao Lapol, a Maxiquim, a Cya Rubber e a Braskem pelas oportunidades e ensinamentos que me proporcionaram neste período.

Resumo

O aumento na demanda de polietileno de baixa densidade linear (PEBDL) e a grande versatilidade deste material tem sido o responsável pelo grande número de estudos na área. Modelos matemáticos que descrevam o comportamento dos processos de polimerização e possam prever as propriedades finais destes materiais são de suma importância para acelerar e facilitar estes desenvolvimentos. Desta forma, neste trabalho foi proposto o desenvolvimento de um modelo para a copolimerização de etileno com 1-hexeno utilizando um catalisador híbrido de Ziegler-Natta e metaloceno. A reação foi realizada em sistema para multirreações em um processo de polimerização em lama (*slurry*). A modelagem desenvolvida abrange o equilíbrio líquido-vapor; a transferência de massa entre a fase líquida e vapor; o balanço de massa dos reagentes e considera a formação de macromônmeros e formação de ramificações de cadeia longa (LCB). O modelo apresentou potencial para descrever o comportamento dinâmico da atividade do catalisador, da incorporação de comonômero, formação de LCB e distribuição de massa molar.

Lista de Figuras

- Figura 2.1:** Estrutura dos diferentes tipos de polietileno (PEAD- Polietileno de alta densidade, PEBDL- Polietileno de baixa densidade linear e PEBD- Polietileno de baixa densidade). Fonte: adaptado de Soares e McKenna, 2007..... 2
- Figura 4.1:** Variação do comportamento dinâmico da atividade com o aumento da quantidade de comonômero adicionada. (a) 85°C (b) 75°C (c) 65°C..... 21
- Figura 4.2:** Variação das massas molares médias (a) em número (b) em massa, com a variação da quantidade de comonômero adicionada..... 21
- Figura 4.3:** (a) Variação do teor de incorporação do 1-hexeno com o aumento do teor adicionado deste e com o aumento da temperatura. (b) Variação do número de LCB formado com a variação da temperatura. 22
- Figura 4.4:** Qualidade de predição de K_j a partir da Equação 3.74 para (a) eteno, (b) hexeno, (c) hidrogênio e (d) heptano. A linha pontilhada representa a bissetriz. 23
- Figura 4.5:** Qualidade de predição de Z a partir da Equação 3.75 A linha pontilhada representa a bissetriz. 24
- Figura 4.6:** Modificação no comportamento da atividade com a modificação dos parâmetros da literatura. A condição utilizada na simulação foi a apresentada para a amostra 8512 nas Tabelas 4.3 e 4.4. 27
- Figura 4.7:** Modificação nos valores obtidos com a modificação dos parâmetros da literatura (parâmetros iniciais) para: (a) incorporação de comonômero (b) massa molar média em número. A condição utilizada na simulação foi a apresentada para a amostra 8512 nas Tabelas 4.3 e 4.4. 28
- Figura 4.8:** Modificação da tendência apresentada pela atividade com a modificação dos parâmetros apresentados na literatura. A condição utilizada na simulação foi a apresentada para a amostra 8512 nas Tabelas 4.3 e 4.4..... 28
- Figura 4.9:** Efeito dinâmico apresentado pela atividade (a) com a variação da temperatura (85,75 e 65°C) (b) com a variação da pressão de monômero adicionada (6,07; 6,357 e 6,480 bar)..... 29
- Figura 4.10:** Variação da atividade e da fração de comonômero incorporado com a variação da quantidade de comonômero adicionada..... 30
- Figura 4.11:** Variação do comportamento dinâmico do número de LCB formado com o aumento da temperatura (65, 75 e 85°C). 30
- Figura 4.12:** Variação do comportamento dinâmico da distribuição de massa molar com a variação da temperatura (a) 65°C e (b) 85°C..... 31

Lista de Tabelas

Tabela 2.1: Resumo dos principais modelos para copolimerização de etileno em reação na fase slurry encontrados na literatura.	7
Tabela 3.1: Mecanismo de reação proposto	9
Tabela 3.2: Parâmetros para a equação de Rackett para estimação do volume molar v_n . 16	
Tabela 3.3: Parâmetros a estimar	18
Tabela 3.4: Condições de reação utilizadas para obtenção das amostras avaliadas	19
Tabela 4.1: Parâmetros estimados na Equação 3.74 para etileno, 1-hexeno, hidrogênio e heptano.	22
Tabela 4.2: Parâmetros estimados para a Equação 3.75	24
Tabela 4.3: Condições iniciais de pressão parcial dos componentes para as diferentes condições de reação apresentadas na Tabela 3.4.....	25
Tabela 4.6: Parâmetros cinéticos modificados de acordo aos resultados nos primeiros testes com o modelo.	29

Lista de Símbolos

\bar{M}_n - Massa molar média em número

\bar{M}_w - Massa molar média em massa

M_i - Massa molar

PD -Polidispersão

x_i -Fração molar

w_i - Fração mássica

$CpTiCl_3$ - Cyclopentadienyttitanium(IV) trichloride

T_m - Temperatura de fusão

RPM- Rotação por minuto

S_p^i - Número de mols do sítio potencial

S_a^i - Número de mols do sítio ativado

S_H^i - Número de mols do sítio hidrogenado

S_d^i - Número de mols do sítio desativado

A - Número de mols do ativador

I - Número de mols de impurezas

H - Número de mols de hidrogênio

M - Número de mols de monômero

C - Número de mols de comonômero

L_n^i - Número de mols de cadeias em crescimento de tamanho n em sítios do tipo i

L_n^- - Números de mols de cadeias de macromonômero de tamanho n em sítios do tipo i

D_n - Números de mols de cadeias de polímero morto de tamanho n em sítios do tipo i

$n_{j_{\text{Reator}}}$ - Número total de mols do componente j no reator

n_{j_L} e n_{j_V} - Números de mols do componente j nas fases líquido e vapor

F_j - Taxa de transferência molar por unidade de volume de líquido do componente j entre as fases líquida e vapor.

R_j - Taxa de reação do componente j

k_{Φ}^i - Constantes cinéticas das reações envolvidas

$k_{o\phi}$ - Constantes pré-exponenciais

E_{ϕ}^i - Energias de ativação

V_L - Volume médio de reação

(KA)- Coeficiente volumétrico de transferência de massa

[j] - Concentração do componente j

[j]* - Concentração de equilíbrio de j na fase líquida

μ_{θ}^i - Momento de ordem θ para cadeias em crescimento (polímero vivo)

ω_{θ}^i - Momentos de polímero morto

τ_{θ}^i - Cadeias do macromonômero

a - Atividade catalítica

ρ - Produtividade do catalisador

Ti - Titânio

f_j - Fração molar do componente j

M_j - Massa molar do componente j

C_j - Concentração do componente j

K_j - Constante de equilíbrio para o componente j

$f_{j,L}$ e $f_{j,V}$ - Fração molar de j na fase líquida e vapor

γ_j - Coeficiente de atividade de j

ϕ_j - Coeficiente de fugacidade de

\mathcal{H}_j - Constante de Henry de j

$P_{j,sat}$ - Pressão de saturação de j

P - Pressão absoluta do sistema

p_j - Pressão parcial do componente j

v_j - Volume molar do componente do componente j

V - Volume total do reator

T_{cj} - Temperatura crítica

T_r - Temperatura reduzida

T - Temperatura

P_{cj} - Pressão crítica

Z_{RAj} - Constante de Rackett para o componente j

K_j - Constantes de equilíbrio termodinâmico

Z - Fator de compressibilidade da fase gasosa

$b_{1j}, b_{1j}, b_{3j}, c_1$ e c_{2j} - Parâmetros destes modelos empíricos.

sm_θ - Média da distribuição de Energia de ativação de θ

sig_θ - Largura da distribuição de Energia de ativação de θ

Lista de Abreviaturas e Siglas

BHT- Di-terc-butil metil fenol

CSTR- Reator contínuo de tanque agitado.

DCB- Dicloro-benzeno

DMM- Distribuição de Massa Molar

EOS - Equação de estado

GPC - Cromatografia de Permeação em Gel

LCB - Long Chain Branched (Ramificações de cadeias longas)

NRTL - The non-random two-liquid model

PEAD -Polietileno de alta densidade

PEBDL - Polietileno de baixa densidade linear

PEBD - Polietileno de baixa densidade

PEEK- Poli(éter-éter-cetona)

RMN- Ressonância Magnética Nuclear

SCB- Short Chain Branched (Ramificações de cadeias curtas)

1 Introdução

Os diferentes tipos de polietileno existentes são distinguidos por sua densidade e pelas ramificações de sua cadeia polimérica. O polietileno de baixa densidade linear (PEBDL) é produzido com a incorporação de uma pequena quantidade de uma α -olefina em sua cadeia de polietileno, sendo assim considerado um copolímero. Este é um dos tipos mais versáteis de polietileno, sendo amplamente utilizado na confecção de filmes industriais (filmes *stretch*), embalagens plásticas mais resistentes, revestimentos de fios, entre outras aplicações. Segundo dados do Instituto Ceresana (2015) as receitas globais geradas com este polímero em 2013 somaram cerca de 40 Bilhões de dólares e estima-se que este valor aumente 3,9% ao ano até 2021.

A família dos catalisadores metalocênicos permite produzir poliolefinas com propriedades mecânicas e óticas superiores aos produzidos com catalisadores Ziegler-Natta, pois este tipo de catalisador possui principalmente um único tipo de centro ativo, sendo mais acessível as α -olefinas e permitindo assim uma distribuição de comonômero e massas molares mais homogêneas. No entanto, esta distribuição estreita reduz a processabilidade da resina, o que torna interessante do ponto de vista industrial um pequeno alargamento dessa distribuição, o que pode ser obtido com a mistura de diferentes tipos de catalisadores. Alguns trabalhos como o de Forte *et al.*(2003) sugerem que a utilização de um catalisador híbrido de Ziegler-Natta/metaloceno permite obter um polímero com melhores propriedades, como com uma maior taxa de incorporação de comonômero e formação de cadeias de ramificação longa (LCB) por exemplo.

Novos desenvolvimentos na área de catálise para polimerização de olefinas e modificações nos processos de produção de polímeros demandam muito tempo e dinheiro. Desta forma, a modelagem das reações se faz uma ferramenta útil para reduzir os custos e facilitar a análise de novos processos e assim impulsionar novos desenvolvimentos. Sendo que, uma descrição adequada do processo de polimerização, que descreva as propriedades físicas do polímero, permite superar várias limitações dos novos desenvolvimentos como: disponibilidade de planta e material; grande quantidade de material fora de especificação para disposição; possibilidade de avaliação somente de um pequeno grupo de variáveis.

Muitos modelos para polimerização de olefinas no processo em lama (*slurry*) têm sido desenvolvidos, o catalisador utilizado influencia principalmente nos mecanismos de reação abordados nestes modelos e nas principais propriedades avaliadas. Modelos utilizando catalisadores Ziegler-Natta estão focados na análise da distribuição de massa molar e propriedades físicas como índice de fluidez e densidade, já os desenvolvimentos com catalisadores metalocênicos, além destas propriedades, estão também focados no estudo da incorporação de comonômero. Não foram encontrados na literatura modelos cinéticos desenvolvidos para catalisadores híbridos de duas espécies diferentes de catalisadores.

Tendo como motivação os fatores acima citados, o objetivo principal do presente trabalho foi desenvolver e implementar um modelo para descrição do processo de copolimerização de etileno com 1-hexeno utilizando um catalisador

híbrido de Ziegler-Natta e metaloceno, em processo semi-batelada em fase *slurry*, com a finalidade de prever o comportamento dinâmico da atividade do catalisador, da incorporação de comonômero, formação de LCB e distribuição de massa molar. Sendo que, neste são apresentadas as etapas iniciais de desenvolvimento do modelo, como a implementação, análises e testes preliminares para avaliar as tendências apresentadas pelo modelo e a possibilidade de estimação dos parâmetros cinéticos.

2 Fundamentos Teóricos e Revisão Bibliográfica

2.1 Polietileno

O polietileno tem suas propriedades relacionadas diretamente com sua distribuição de massa molar e a configuração de suas cadeias, que podem apresentar tanto insaturações como ramificações. A existência destas últimas modificam propriedades do polímero, como a cristalinidade, empacotamento e densidade. Assim, um dos fatores principais na diferenciação da ampla gama de polietilenos encontrados no mercado é exatamente a arquitetura molecular do polímero com relação às ramificações presentes em sua cadeia. (Fisch, 2004; Soares e McKenna, 2007). Na Figura 2.1 verificam-se as principais diferenças quanto à estrutura das ramificações nos diferentes tipos de polietilenos.

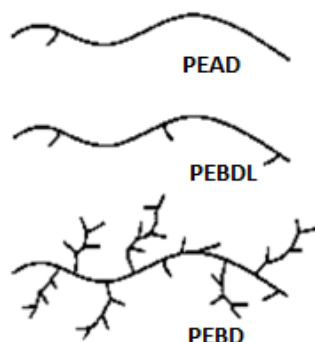


Figura 2.1: Estrutura dos diferentes tipos de polietileno (PEAD- Polietileno de alta densidade, PEBDL- Polietileno de baixa densidade linear e PEBD- Polietileno de baixa densidade). Fonte: adaptado de Soares e McKenna, 2007.

2.1.1 Ramificações em PEBDL

O PEBDL é um copolímero que tem suas propriedades modificadas com a incorporação de uma pequena quantidade de uma α -olefina, como buteno ou hexeno, formando-se um polímero de cadeia linear ligado a grupos alquil. Esta adição de comonômero é responsável pela redução de densidade com relação ao polietileno de alta densidade (PEAD), que também apresenta cadeia linear. A massa específica do PEBDL está na faixa de $0,90\text{-}0,94\text{ g/cm}^3$, enquanto a do PEAD está entre $0,94\text{-}0,97\text{ g/cm}^3$ (Forte *et al.* 2003; Fisch, 2004).

A natureza das ramificações presentes no PEBDL está diretamente relacionada com o tipo de α -olefina utilizada, sendo que a distribuição destas na cadeia polimérica depende principalmente da reatividade do comonômero e das

características do centro ativo do catalisador utilizado na polimerização (Forte *et al.*, 2003).

As ramificações podem ser classificadas quanto ao seu comprimento como ramificações de cadeias curtas (SCBs) ou como ramificações de cadeias longas (LCBs). As SCBs são definidas como ramificações com até 40 carbonos e as LCBs são as ramificações que possuem massa molar superior ao dobro da massa molar de entrelaçamento, o que corresponde a, aproximadamente, 180 carbonos para o polietileno (Villar *et al.*, 2001). A existência de uma pequena quantidade de ramificações de cadeias longas permite uma melhora no processamento deste material (Soares *et al.*, 2003).

As condições de polimerização, especialmente o catalisador utilizado, apresentam grande influência na formação de ramificações de cadeias longas. Copolimerizações realizadas com o uso de catalisadores metalocênicos apresentam uma maior quantidade de LCBs quando comparadas às realizadas com catalisadores do tipo Ziegler-Natta (Silva, 2014).

2.1.2 Distribuição de massa molar

A massa molar influencia diretamente grande parte das propriedades mecânicas dos polímeros, sendo assim, o controle desta apresenta grande importância na síntese e aplicação destes. Como o polímero é uma mistura de moléculas com diferentes massas molares, o conhecimento de dados a respeito da sua distribuição de massa molar (DMM) é fundamental tanto na produção do polímero como na análise ou previsão de suas propriedades finais.

Costumeiramente, a informação sobre a DMM é expressa utilizando um conjunto de diferentes médias definidas com base no conceito de momentos de distribuição (Fisch, 2004), de modo que cada média subsequente dá cada vez mais peso às cadeias de maior massa molar. As médias mais comumente usadas são a massa molar média em número (\bar{M}_n) e a massa molar média em massa (\bar{M}_w), definidas como:

$$\bar{M}_n = \sum x_i M_i \quad (2.1)$$

$$\bar{M}_w = \sum w_i M_i \quad (2.2)$$

onde x_i e w_i são, respectivamente, as frações molar e mássica das cadeias de tamanho i , cuja massa molar é M_i .

Com estas duas massas molares médias define-se o índice de polidispersão, dado por:

$$PD = \frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n} \quad (2.3)$$

o qual é utilizado como indicador da largura da DMM, sendo que quanto maior o valor de PD , maior a largura da curva. Para polímeros sintetizados por metalocenos a distribuição de massa molar é estreita e o valor de PD é próximo de 2. Com catalisadores Ziegler-Natta são obtidas distribuições mais largas, onde a PD apresenta valores típicos entre 4 e 10 (Santos *et al.*, 2008).

2.1.3 Distribuição de composição química

A distribuição de composição química descreve como se distribui a fração de comonômero no polímero, sendo uma das mais importantes distribuições microestruturais, com significativa influência nas propriedades dos polímeros (Soares e McKenna, 2007). O teor de copolímero incorporado e a presença de ramificações nos polímeros interferem diretamente na estrutura cristalina destes, alterando suas propriedades térmicas e mecânicas.

2.2 Catalisadores utilizados na produção de PEBDL

Os dois principais tipos de catalisadores utilizados na produção de PEBDL são os catalisadores Ziegler-Natta e metalocênicos. Os primeiros apresentam sítios ativos com diferentes reatividades, originando produtos com ampla distribuição de massa molar, teor e distribuição de comonômero ao longo da cadeia polimérica. Os catalisadores metalocênicos, por sua vez, possuem geralmente uma única espécie de centro de coordenação bem definido, levando à produção de poliolefinas com alto teor de comonômero incorporado e distribuições estreitas de comonômero e massa molar (Quental, Hanamoto e Felisberti, 2005).

Os catalisadores metalocênicos originam polímeros com melhores propriedades óticas e mecânicas, no entanto, o estreitamento da distribuição de massa molar produzido por este catalisador reduz a processabilidade da resina, o que torna interessante do ponto de vista industrial um pequeno alargamento dessa distribuição (Santos *et al.*, 2008).

Santos *et al.* (2008) avaliaram diversas técnicas para melhoria das propriedades de processamento e alargamento da distribuição de massa molecular (DMM) de polímeros sintetizados com catalisadores metalocênicos. Entre estas técnicas destacam-se atualmente a mistura de polímeros com diferentes DMM, a utilização de reatores em série operando em diferentes condições e a utilização de catalisador heterogêneo formado por dois diferentes metalocenos ou um híbrido de metaloceno/Ziegler-Natta. Os autores ressaltam que esta última alternativa tem se mostrado a melhor opção se considerados aspectos econômicos, de operação e de homogeneização do polímero obtido.

Forte *et al.* (2002) propuseram que as propriedades do PEBDL produzido com um catalisador Ziegler-Natta podem ser melhoradas sintetizando este com um certo teor de um catalisador metalocênico, obtendo assim melhoras nas propriedades do polímero sem a redução nas propriedades reológicas características de polímeros obtidos com catalisadores metalocênicos. Os autores estudaram a influência dos parâmetros de reação nas propriedades químicas e físicas de PEBDL obtidos através de um catalisador híbrido formado por um catalisador Ziegler-Natta de 4ª geração e um metaloceno ($CpTiCl_3$). Foi verificado que um aumento no teor de metaloceno permitiu um aumento no teor de incorporação de 1-buteno na cadeia polimérica, influenciando no grau de cristalinidade do polímero e na sua temperatura de fusão (T_m).

2.3 Reação de Polimerização por Coordenação

Na polimerização por coordenação, onde as espécies ativas são os centros ativos presentes no catalisador, a adição do monômero durante a etapa de crescimento da cadeia é diretamente influenciada pelo catalisador. Assim, o catalisador influencia diretamente as reações de propagação, terminação e transferência (Kiparissides, 1996; Fisch, 2004).

Além do tipo de catalisador, outro aspecto importante é o tipo de meio reacional utilizado na polimerização. Quanto ao meio reacional, os processos podem ser classificados como: Lama (*Slurry*), Solução Massa (Bulk) e Fase Gás. No processo *slurry*, o qual é abordado no presente trabalho, o eteno é polimerizado em um solvente (fase líquida) que contém o polímero em crescimento (fase sólida) mantido em suspensão, além dos gases dissolvidos. A vantagem deste processo é o excelente controle da temperatura, enquanto suas desvantagens incluem o inchamento do polímero e a consequente redução da atividade.

A modelagem deste tipo de processo é complexa, pois envolve a avaliação do equilíbrio entre as fases líquido e vapor, dos processos de transferência de massa envolvendo a partícula do polímero e da cinética das reações envolvidas na polimerização (Fisch, 2004).

2.4 Modelos para a polimerização de etileno em processos *slurry*

A polimerização catalítica de olefinas na fase *Slurry* tem sido extensivamente estudada nas últimas décadas. Uvarov e Tsevetkova (1974), Lepski e Inkov (1977) e Ferrero e Chiovetta (1990) desenvolveram modelos matemáticos para a simulação da polimerização catalítica de olefinas na fase *slurry* em reatores de Loop. Estes assumiram que um reator Loop pode ser modelado como um CSTR ideal.

Li *et al.* (1996) modelaram em um sistema *slurry* o equilíbrio líquido-vapor envolvendo eteno e hidrogênio em hexano, na presença de sólidos para avaliar a influência deste último na solubilidade e transferência de massa gás-líquido. Seus resultados demonstraram que para condições de pressão de 2-55 bar, temperatura de 313-353 K e velocidade de agitação de 400-600 RPM a solubilidade pode ser modelada segundo a lei de Henry e não é afetada pela presença de sólidos.

Ha *et al.* (2001) investigaram a polimerização de etileno na fase *slurry* em um reator semi-batelada. O modelo proposto por estes autores descreve a fase gás, a fase líquida (incluindo as bolhas de gás dissolvidas neste) e as partículas sólidas de polímero contidas no reator, avaliando o efeito da concentração de hidrogênio e do tamanho inicial das partículas na reação de polimerização.

Fisch (2004) propôs um modelo para a polimerização de etileno em processo *slurry* que abrange um modelo de troca térmica, modelo termodinâmico, transferência de massa gás-líquido e um modelo cinético. O modelo se mostrou satisfatório para a predição das características reais do processo, sendo útil para avaliar o mecanismo reacional envolvido.

Fontes e Mendes (2005) desenvolveram um modelo para a simulação de reatores contínuos para polimerização catalítica de etileno na fase *slurry*. Os autores adotaram um mecanismo que inclui a iniciação, propagação, desativação

de primeira ordem e as etapas de transferência de cadeia e consideraram a existência de dois tipos de sítios ativos, cada um com suas próprias constantes cinéticas. O modelo se mostrou capaz de prever as taxas de produção e as massas molares média em número e em massa do polímero final. De forma semelhante, Neto *et al.* (2005) desenvolveram um modelo matemático para simular o comportamento dinâmico da copolimerização de etileno com 1-buteno em um reator industrial na fase *slurry*. O modelo se mostrou hábil para descrever a evolução dinâmica das massas molares médias, teor de comonômero, média dos tamanhos de partículas, índice de fluidez e densidade do produto final.

Meng *et al.* (2013) propuseram um modelo matemático para simular o comportamento em estado estacionário da polimerização industrial de etileno na fase *slurry* em um sistema multiestágios de reatores CSTR. O modelo desenvolvido considerou cinco tipos de sítios presentes no catalisador, descrevendo o comportamento cinético para cada um destes. Os autores estudaram a influência das condições de operação (i.e., taxas de entrada de catalisador, hidrogênio e comonômero) na estrutura molecular e propriedades do polietileno (i.e., \bar{M}_n , \bar{M}_w , PD , índice de fluidez e densidade).

Os autores Fontes e Mendes (2005), Neto *et al.* (2005) e Meng *et al.* (2013) utilizaram a Lei de Henry para prever o equilíbrio líquido-vapor para o monômero, comonômero e hidrogênio e a Lei de Raoult para o solvente.

Exceto pelo trabalho de Neto *et al.* (2005), que utiliza um catalisador Philips, os trabalhos discutidos nos parágrafos anteriores consideraram catalisadores do tipo Ziegler-Natta nas polimerizações realizadas.

Como a utilização industrial de catalisadores metalocênicos heterogêneos é ainda recente se comparada a dos catalisadores Ziegler-Natta, um número menor de modelos para a reação em fase *slurry* utilizando este tipo de catalisador foi encontrado na literatura.

Soares (2003) comenta e avalia modelos e técnicas desenvolvidas na década de 1990 para polimerização de etileno com catalisadores metalocênicos, o autor enfatiza que os modelos procuram descrever o mecanismo de formação de ramificações de cadeia longas e cadeias curtas e os efeitos destas nas propriedades dos polímeros.

Kröner *et al.* (2007) estudaram o comportamento cinético de catalisadores metalocênicos suportados na copolimerização de etileno com 1-hexeno em um processo *slurry*. Os autores desenvolveram um modelo para prever o perfil de atividade do catalisador, teor de comonômero incorporado e distribuição de massa molar. O mecanismo considerado incluiu as etapas de ativação, desativação, propagação e reações de transferência para o cocatalisador, por β eliminação e para o hidrogênio.

Soares e Mehdiabadi (2009) propuseram uma metodologia para determinar os parâmetros cinéticos da polimerização de etileno com a mistura de dois catalisadores metalocênicos diferentes e estudar as diferenças de mecanismos entre estes dois catalisadores.

Na Tabela 2.1 podemos verificar um resumo dos principais modelos abordados nesta revisão. A análise dos trabalhos mencionados na presente seção mostra que existem muitas diferenças entre os diferentes modelos propostos, sendo que não

foi encontrado na literatura um trabalho que faça uma análise comparativa extensiva entre tais modelos. Além disso, a maioria dos modelos apresentados não foi aplicada a um conjunto grande de sistemas catalíticos, tornando-se difícil fazer qualquer inferência sobre a sua generalidade em termos de aplicabilidade a diferentes tipos de catalisadores. Sendo assim, no panorama atual, ainda se faz necessário fazer a modelagem específica para cada sistema catalítico em consideração. Isto é especialmente verdade no caso de um sistema catalítico híbrido, como o considerado no presente trabalho, visto que não foram encontrados na literatura trabalhos envolvendo a modelagem de qualquer tipo de sistema catalítico envolvendo a combinação de catalisadores Ziegler-Natta com catalisadores metalocênicos.

Tabela 2.1: Resumo dos principais modelos para copolimerização de etileno em reação na fase slurry encontrados na literatura.

<i>Ziegler-Natta</i>		<i>Metaloceno</i>	
Modelos se limitam a avaliar:		Modelos avaliam também:	
Li et al -1996	Avaliam o equilíbrio Líquido-vapor.	Soares -2003	Descrição do mecanismo de formação de LCB.
Ha et al - 2001	Efeito do hidrogênio e tamanho inicial de partícula.	Kröner et al - 2007	Perfil de atividade, incorporação de comonômero e distribuição de massa molar.
Fisch-2004	Predição de variáveis do processo como as pressões e temperaturas.	Soares e Mehdiabadi-2009	Metodologia para determinar os parâmetros cinéticos para a mistura de dois catalisadores metalocênicos diferentes.
Fontes e Mendes - 2005	Desempenho catalisador e distribuição de massa molar.		
Meng et al - 2013	Estrutura molecular e propriedades do polietileno .		

3 Materiais e Métodos

3.1 Modelagem cinética e avaliação de parâmetros moleculares e de desempenho do catalisador

A reação de copolimerização estudada ocorre na fase *slurry* e em um processo de semi-batelada dinâmico. O modelo desenvolvido abrange: a transferência entre as fases líquida e vapor, o equilíbrio líquido-vapor, o mecanismo cinético envolvido, a dinâmica do balanço de massa entre os reagentes e predição da arquitetura do polímero. Com relação a este último ponto, considera-se a geração de macromônmeros e a reinserção destes na cadeia polimérica para a formação de LCBs. Com base em uma análise preliminar das curvas de distribuição de massa molar de algumas amostras, foi considerada a existência de dois sítios distintos no sistema catalítico, como se fosse um sítio relacionado ao catalisador Ziegler-Natta e outro ao metaloceno.

A partir dos resultados obtidos por Li *et al.* (1996), considerou-se que, para as condições de reação estudadas, pode-se assumir um comportamento pseudo-homogêneo, isto é, os efeitos das partículas de polímeros sobre a cinética e a transferência de massa foram negligenciados. Considerou-se também um sistema isotérmico.

Na continuação são detalhadas as estratégias adotadas com relação a cada um dos aspectos envolvidos no modelo utilizado.

3.1.1 Cinética de Copolimerização

O mecanismo de reação considerado é semelhante ao proposto por Fisch (2009) e é apresentado na Tabela 3.1.

Tabela 3.1: Mecanismo de reação proposto

Reação	Taxa da reação	Equação
Ativação	$S_p^i + A \xrightarrow{k_a^i} S_a^i$	$R_a^i = k_a^i [S_p^i] [A]$ (3.1)
Primeira Inserção de monômero	$S_a^i + M \xrightarrow{k_{pM}^i} L_1^i$	$R_{pM}^i = k_{pM}^i [S_a^i] [M]$ (3.2)
Primeira Inserção de Hidrogênio	$S_H^i + M \xrightarrow{k_{HpM}^i} L_1^i$	$R_{HpM}^i = k_{HpM}^i [S_H^i] [M]$ (3.3)
Propagação do Monômero	$L_{n-1}^i + M \xrightarrow{k_{pM}^i} L_n^i$ $L_n^i + M \xrightarrow{k_{pM}^i} L_{n+1}^i$	$R_{pMa}^i = k_{pM}^i [M] \sum_{n=2}^{\infty} [L_{n-1}^i]$ $R_{pMb}^i = k_{pM}^i [M] \sum_{n=1}^{\infty} [L_n^i]$ (3.4)
Propagação do Comonômero	$L_{n-2}^i + C \xrightarrow{k_{pC}^i} L_n^i$ $L_n^i + C \xrightarrow{k_{pC}^i} L_{n+2}^i$	$R_{pCa}^i = k_{pC}^i [C] \sum_{n=3}^{\infty} [L_{n-2}^i]$ $R_{pCb}^i = k_{pC}^i [C] \sum_{n=1}^{\infty} [L_n^i]$ (3.5)
Formação de LCB	$L_{n-m}^i + L_m^{\bar{=}} \xrightarrow{k_{pLCB}^i} L_n^i$ $L_n^i + L_m^{\bar{=}} \xrightarrow{k_{pLCB}^i} L_{n+m}^i$	$R_{pLCBa}^i = k_{pLCB}^i \sum_{n=2}^{\infty} \sum_{m=1}^{\infty} [L_{n-m}^i] [L_m^{\bar{=}}]$ $R_{pLCBb}^i = k_{pLCB}^i \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=1}^{\infty} [L_n^i] [L_m^{\bar{=}}]$ (3.6)
Transferência por Hidrogênio	$L_n^i + H \xrightarrow{k_{tH}^i} D_n + S_H^i$	$R_{tH}^i = k_{tH}^i [H] \sum_{n=1}^{\infty} [L_n^i]$ (3.7)
Transferência por β Eliminação	$L_n^i \xrightarrow{k_{t\beta}^i} L_n^{\bar{=}} + S_H^i$	$R_{t\beta}^i = k_{t\beta}^i \sum_{n=1}^{\infty} [L_n^i]$ (3.8)
Transferência para o Monômero	$L_n^i + M \xrightarrow{k_{tM}^i} L_n^{\bar{=}} + S_a^i$	$R_{tM}^i = k_{tM}^i [M] \sum_{n=1}^{\infty} [L_n^i]$ (3.9)
Desativação por Impurezas	$S_p^i + I \xrightarrow{k_{dI}^i} S_d^i$	$R_{dI}^i = k_{dI}^i [S_p^i] [I]$ (3.10)
	$S_a^i + I \xrightarrow{k_{dI}^i} S_d^i$	$R_{dI}^i = k_{dI}^i [S_a^i] [I]$ (3.11)
Desativação por Hidrogênio	$S_H^i + I \xrightarrow{k_{dI}^i} S_d^i$	$R_{dI}^i = k_{dI}^i [S_H^i] [I]$ (3.12)
Desativação por Alquilação	$S_a^i + A \xrightarrow{k_{dAI}^i} S_d^i$	$R_{dAI}^i = k_{dAI}^i [S_a^i] [A]$ (3.13)
	$S_H^i + A \xrightarrow{k_{dAI}^i} S_d^i$	$R_{dAI}^i = k_{dAI}^i [S_H^i] [A]$ (3.14)
	$S_a^i + H \xrightarrow{k_H^i} S_H^i$	$R_H^i = k_H^i [S_a^i] [H]$ (3.15)
Terminação por Impureza	$L_n^i + I \xrightarrow{k_{dI}^i} D_n + S_d^i$	$R_{dI}^i = k_{dI}^i [I] \sum_{n=1}^{\infty} [L_n^i]$ (3.16)
Eliminação de Impurezas pelo alquil	$I + A \xrightarrow{k_S} IA$	$R_S^i = k_S [I] [A]$ (3.17)

As variáveis envolvidas nas equações da Tabela 3.1 têm os seguintes significados:

- S^i representa o número de mols de um determinado estado (p, a, H e d) dos sítios do tipo i , sendo que p, a, H e d indicam, respectivamente, sítios potenciais (ou seja, ainda não ativados), sítios ativos, sítios resultantes da transferência por hidrogênio (que dão origem a novas cadeias em crescimento) e sítios desativados;

- A, I, H, M e C são os números de mols de ativador (trietilamina) impureza, hidrogênio, monômero e comonômero, respectivamente;

- L_n^i representa o número de mols de cadeias em crescimento de tamanho n (ou seja, o número de unidades de etileno na cadeia de polímero) em sítios do tipo i ;

- D_n^i e $L_{\bar{n}}^i$ representam, respectivamente, os números de mols de cadeias de polímero morto e de macromonômero de tamanho n em sítios do tipo i .

- k_{Φ}^i são as constantes cinéticas das reações envolvidas, sendo que o subíndice Φ é utilizado para especificar a reação considerada, conforme indicado na própria Tabela 3.1.

Para descrever a dependência da cinética com a temperatura foi utilizada a equação de Arrhenius para cada uma das equações descritas na Tabela 3.1, de acordo com:

$$k_{\Phi}^i = k_{o\Phi} \text{EXP} \left[\frac{-E_{\Phi}^i}{R \left(\frac{-1}{T_{ref}} + \frac{1}{T} \right)} \right] \quad (3.18)$$

de modo que $k_{o\Phi}$ e E_{Φ}^i representam, respectivamente, as constantes pré-exponenciais e as energias de ativação, sendo o subíndice Φ é variado nos valores definidos na Tabela 3.1.

No mecanismo apresentado na Tabela 3.1 estão presentes reações para a incorporação de comonômeros (Equação 3.5) e macromonômeros (Equação 3.6), sendo este último gerado por um mecanismo *in situ* (Hamielec e Soares, 1996). Em uma primeira aproximação, foi assumido que o mecanismo de inserção do monômero, comonômero e do macromonômero são independentes da unidade previamente adicionada à cadeia do polímero. Quanto à geração de polímero com LCB, assume-se que o macromonômero é reinserido na cadeia de polímero em crescimento somente no mesmo sítio de sua geração (Hahn *et al*, 2000).

3.1.2 Balanço populacional

O balanço de massa para componente j (que pode representar o monômero, comonômero, hidrogênio, solvente, impurezas, momentos de distribuição para as cadeias dos polímeros ou os sítios catalíticos) em uma reação no processo *slurry* dinâmico em semi-batelada pode ser descrito da seguinte forma:

$$n_{j \text{ Reator}} = n_{jL} + n_{jV} \quad (3.19)$$

$$\frac{d n_{jL}}{dt} = -F_j V_L + R_j V_L \quad (3.20)$$

$$\frac{d n_{jV}}{dt} = F_j V_L + Q_j \quad (3.21)$$

onde $n_{j_{\text{Reator}}}$ é o número total de mols do componente j no reator; n_{jL} e n_{jV} são os números de mols do componente j nas fases líquido e vapor, respectivamente; F_j é a taxa de transferência molar por unidade de volume de líquido do componente j entre as fases líquida e vapor, R_j é a taxa de reação do componente j , V_L é o volume médio de reação e Q_j é a taxa de molar de alimentação do componente j ao reator. A taxa de transferência F_j foi avaliada pela equação:

$$F_j = (KA)([j] - [j]^*) \quad (3.22)$$

onde (KA) é o coeficiente volumétrico de transferência de massa e $[j]^*$ é a concentração de equilíbrio de j na fase líquida (Li *et al.*,1996).

O balanço populacional para as moléculas de polímeros resulta em um sistema com infinitas reações, devido ao fato de o crescimento de cadeias de polímero ter natureza aleatória gerando uma distribuição de tamanhos de cadeia. Para reduzir este sistema é utilizado o conceito de momento de distribuição que é definido conforme a equação:

$$\mu_{\theta}^i = \sum_{n=1}^{\infty} [n^{\theta} L_n^i] \quad (3.23)$$

onde μ_{θ}^i é o momento de ordem θ para cadeias em crescimento (polímero vivo) em sítios do tipo i , e L_n^i representa o número de mols de cadeias em crescimento de tamanho n (ou seja, o número de unidades de etileno na cadeia de polímero) no sítio i . Expressões análogas devem ser definidas para os momentos de polímero morto (ω_{θ}^i) e de cadeias do macromonômero (τ_{θ}^i) (Fisch, 2004):

$$\omega_{\theta}^i = \sum_{n=1}^{\infty} [n^{\theta} D_n^i] \quad (3.24)$$

$$\tau_{\theta}^i = \sum_{n=1}^{\infty} [n^{\theta} L_{\bar{n}}^i] \quad (3.25)$$

onde D_n^i e $L_{\bar{n}}^i$ representam, respectivamente, os números de mols de cadeias de polímero morto e de macromonômero de tamanho n em sítios do tipo i .

A distribuição completa de comprimentos de cadeia é descrita utilizando um número infinito de ordens para cada uma das espécies consideradas; no entanto, para obter as médias da massa molar \bar{M}_n e \bar{M}_w se faz necessário calcular somente os primeiros três momentos, ou seja, os de ordem zero, um e dois.

Com base nas equações do esquema cinético descrito na Tabela 3.1, as taxas de reação (R^i) para os momentos de polímero em crescimento em sítios do tipo i são as seguintes:

$$R_{\mu_0}^i = k_{pM}^i [S_a^i] [M] + k_{HpM}^i [S_H^i] [M] - k_{tH}^i [H] [\mu_0^i] - k_{t\beta}^i [\mu_0^i] - k_{tM}^i [M] [\mu_0^i] - k_{dI}^i [I] [\mu_0^i] \quad (3.26)$$

$$R_{\mu_1}^i = [S_a^i][M] + k_{H_{pM}}^i [S_H^i][M] + k_{pM}^i [M][\mu_0^i] + 2k_{pC}^i [C][\mu_0^i] + k_{pLCB}^i [\mu_0^i][\tau_1^i] - k_{tH}^i [H][\mu_1^i] - k_{t\beta}^i [\mu_1^i] - k_{tM}^i [M][\mu_1^i] - k_{dI}^i [I][\mu_1^i] \quad (3.27)$$

$$R_{\mu_2}^i = k_{pM}^i [S_a^i][M] + k_{H_{pM}}^i [S_H^i][M] + 2k_{pM}^i [M][\mu_1^i] + k_{pM}^i [M][\mu_0^i] + 4k_{pC}^i [C][\mu_1^i] + 4k_{pC}^i [C][\mu_0^i] + 2k_{pLCB}^i [\mu_1^i][\tau_1^i] + k_{pLCB}^i [\mu_0^i][\tau_2^i] - k_{tH}^i [H][\mu_2^i] - k_{t\beta}^i [\mu_2^i] - k_{tM}^i [M][\mu_2^i] - k_{dI}^i [I][\mu_2^i] \quad (3.28)$$

As taxas de reação dos momentos relacionados ao polímero morto e ao macromonômero são dadas por:

$$R_{\omega_\theta}^i = k_{tH}^i [H][\mu_\theta^i] + k_{dI}^i [I][\mu_\theta^i]; \quad \theta = 0,1,2 \quad (3.29)$$

$$R_{\tau_\theta}^i = k_{tM}^i [M][\mu_\theta^i] + k_{t\beta}^i [\mu_\theta^i] - k_{pLCB}^i [\mu_0^i][\tau_\theta^i]; \quad \theta = 0,1,2 \quad (3.30)$$

As taxas de reação para os sítios catalíticos potenciais, ativados, hidrogenados e desativados são dadas, respectivamente, por:

$$R_{S_p}^i = -k_a^i [S_p^i][A] - k_{dI}^i [S_p^i][I] \quad (3.31)$$

$$R_{S_a}^i = k_a^i [S_p^i][A] + k_{tM}^i [M][\mu_0^i] - k_{pM}^i [S_a^i][M] - k_{dI}^i [S_p^i][I] - k_{dAI}^i [S_a^i][A] - k_H^i [S_a^i][H] \quad (3.32)$$

$$R_{S_H}^i = k_{tH}^i [H][\mu_0^i] + k_{t\beta}^i [\mu_0^i] + k_H^i [S_a^i][H] - k_{H_{pM}}^i [S_H^i][M] - k_{dI}^i [S_H^i][I] - k_{dAI}^i [S_H^i][A] \quad (3.33)$$

$$R_{S_d}^i = k_{dI}^i [S_p^i][I] + k_{dI}^i [S_a^i][I] + k_{dI}^i [S_H^i][I] + k_{dAI}^i [S_a^i][A] + k_{dAI}^i [S_H^i][A] + k_{dI}^i [I][\mu_0^i] \quad (3.34)$$

Finalmente, as taxas de reação para monômero, comonômero, hidrogênio, impurezas e cocatalisador, são expressas, respectivamente, como:

$$R_M^i = -k_{pM}^i [S_a^i][M] - k_{H_{pM}}^i [S_H^i][M] - k_{pM}^i [M][\mu_0^i] - k_{tM}^i [M][\mu_0^i] \quad (3.35)$$

$$R_C^i = -k_{pC}^i [C][\mu_0^i] \quad (3.36)$$

$$R_H^i = -k_{tH}^i [H][\mu_0^i] - k_H^i [S_a^i][H] \quad (3.37)$$

$$R_I^i = -k_{dI}^i [S_p^i][I] - k_{dI}^i [S_a^i][I] - k_{dI}^i [S_H^i][I] - k_{dI}^i [I][\mu_0^i] - k_s^i [I][A] \quad (3.38)$$

$$R_A^i = -k_a^i [S_p^i][A] - k_s^i [I][A] \quad (3.39)$$

3.1.3 Avaliação das massas molares médias

As massas molares médias e os índices de polidispersão, por sítio e globais, foram avaliados conforme as equações abaixo:

$$\bar{M}_n^i = M_M \frac{\mu_1^i + \tau_1^i + \omega_1^i}{\mu_0^i + \tau_0^i + \omega_0^i} \quad (3.40)$$

$$\bar{M}_n = M_M \frac{\sum_{i=1}^{ns} \mu_1^i + \sum_{i=1}^{ns} \tau_1^i + \sum_{i=1}^{ns} \omega_1^i}{\sum_{i=1}^{ns} \mu_0^i + \sum_{i=1}^{ns} \tau_0^i + \sum_{i=1}^{ns} \omega_0^i} \quad (3.41)$$

$$\bar{M}_w^i = M_M \frac{\mu_2^i + \tau_2^i + \omega_2^i}{\mu_1^i + \tau_1^i + \omega_1^i} \quad (3.42)$$

$$\bar{M}_w = M_M \frac{\sum_{i=1}^{ns} \mu_2^i + \sum_{i=1}^{ns} \tau_2^i + \sum_{i=1}^{ns} \omega_2^i}{\sum_{i=1}^{ns} \mu_1^i + \sum_{i=1}^{ns} \tau_1^i + \sum_{i=1}^{ns} \omega_1^i} \quad (3.43)$$

$$PD^i = \frac{\bar{M}_w^i}{\bar{M}_n^i} \quad (3.44)$$

$$PD = \frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n} \quad (3.45)$$

onde \bar{M}_n^i e \bar{M}_w^i são as massas molares médias, em número e em massa, respectivamente, para sítios do tipo i , M_M é a massa molar do eteno e ns é o número de tipos de sítios considerado, o qual conforme, descrito anteriormente foi 2.

3.1.4 Avaliação do desempenho do catalisador

Como parâmetros para avaliação do desempenho do catalisador foram utilizadas a atividade catalítica (a), dada em massa de polímero por mol de Ti, e a produtividade (p), que é dada em massa de polímero por massa de catalisador. Estes parâmetros foram calculados de acordo às seguintes expressões:

$$\frac{da}{dt} = \frac{R_M M_M + R_C M_C}{[S_p]_{t=0}} \quad (3.46)$$

$$p = a \frac{f_{Ti}}{M_{Ti}} \quad (3.47)$$

onde R_M e R_C são respectivamente as taxas de reação para o monômero e para o comonômero, M_M e M_C e M_{Ti} são as massas molares do monômero, comonômero e Ti, respectivamente, $[S_p]_{t=0}$ é a concentração de Ti no início da polimerização e f_{Ti} é a fração molar de Ti no catalisador.

As taxas globais R_M e R_C foram avaliadas a partir das taxas por sítio como:

$$R_M = \sum_{i=1}^{ns} R_M^i \quad (3.48)$$

$$R_C = \sum_{i=1}^{ns} R_C^i \quad (3.49)$$

3.1.5 Distribuição de composição química

A distribuição de composição química (DCQ) é usualmente avaliada pelos teores de comonômero incorporados (f_{SCB}) e de cadeias longas LCBs (f_{LCB}), expressos em fração mássica. A massa molar média das cadeias longas incorporadas (M_{LCB}) também é estimada, assim como a frequência média de incorporação de ramificações, avaliada como o número de SCBs (n_{SCB}) ou LCBs (n_{LCB}) para cada 1000 etenos inseridos (Soares e Mckenna, 2007).

$$f_{SCB}^i = \frac{M_C \int_0^t R_C^i dt}{M_M \int_0^t R_M^i dt + M_C \int_0^t R_C^i dt} \quad (3.50)$$

$$f_{SCB} = \frac{M_C \int_0^t R_C dt}{M_M \int_0^t R_M dt + M_C \int_0^t R_C dt} \quad (3.51)$$

$$f_{LCB}^i = \frac{M_{LCB} \int_0^t R_{LCB}^i dt}{M_M \int_0^t R_M^i dt + M_C \int_0^t R_C^i dt} \quad (3.52)$$

$$f_{LCB} = \frac{M_{LCB} \int_0^t R_{LCB} dt}{M_M \int_0^t R_M dt + M_C \int_0^t R_C dt} \quad (3.53)$$

$$M_{LCB} = M_M \frac{\sum_{i=1}^{ns} \tau_2^i}{\sum_{i=1}^{ns} \tau_1^i} \quad (3.54)$$

$$R_{LCB}^i = k_{pLCB}^i [\mu_0^i] [\tau_0^i] \quad (3.55)$$

$$R_{LCB} = \sum_{i=1}^{ns} R_{LCB}^i \quad (3.56)$$

$$\frac{1}{V_L} \frac{dC_E}{dt} = R_M \quad (3.57)$$

$$\frac{1}{V_L} \frac{dC_{SCB}}{dt} = R_C \quad (3.58)$$

$$\frac{1}{V_L} \frac{dC_{LCB}}{dt} = R_{LCB} \quad (3.59)$$

$$n_{SCB} = 10^3 \frac{C_{SCB}}{C_E} \quad (3.60)$$

$$n_{LCB} = 10^3 \frac{C_{LCB}}{C_E} \quad (3.61)$$

3.2 Descrição do equilíbrio líquido-vapor

O equilíbrio líquido-vapor para os componentes de uma copolimerização de etileno em reator *slurry* pode ser modelado utilizando método $\gamma\text{-}\phi$ para monômero, comonômero e solvente e a lei de Henry para o hidrogênio (Riazi e Mansoori 1992; Fisch, 2004).

A constante de equilíbrio para o componente j (K_j) é calculada segundo a Equação:

$$K_j = \frac{f_{j,V}}{f_{j,L}} = \frac{\gamma_j P_{j,sat}}{\phi_j P}, \text{ para eteno, hexeno e heptano} \quad (3.62)$$

$$K_j = \frac{f_{j,V}}{f_{j,L}} = \frac{\mathcal{H}_j}{P}, \text{ para hidrogênio} \quad (3.63)$$

onde, $f_{j,L}$ e $f_{j,V}$ são a fração molar de j na fase líquida e vapor, respectivamente; γ_j é o coeficiente de atividade de j ; ϕ_j é o coeficiente de fugacidade de j ; \mathcal{H}_j é a constante de Henry de j ; $P_{j,sat}$ é a pressão de saturação de j ; P é a pressão absoluta do sistema.

As frações molares podem ser definidas como:

$$f_{L,j} = \frac{n_{j,L}}{\sum_j n_{j,L}} \quad (3.64)$$

$$f_{V,j} = \frac{n_{j,V}}{\sum_j n_{j,V}} \quad (3.65)$$

onde $n_{j,L}$ e $n_{j,V}$ são o número de mols de j no líquido e no vapor, respectivamente. Para manter a consistência do modelo é necessário definir:

$$\sum_j f_{L,j} = 1 \quad (3.66)$$

$$\sum_j f_{V,j} = 1 \quad (3.67)$$

A pressão do reator P pode ser calculada a partir das pressões parciais dos componentes (p_j), conforme as equações:

$$P = \sum_{j=1} p_j \quad (3.68)$$

$$p_j = \frac{n_{j,V} Z R T}{V_V} \quad (3.69)$$

onde Z é o fator de compressibilidade, R é a constante dos gases ideais e T é a temperatura absoluta.

Os volumes das fases líquido e vapor foram calculados de acordo com as seguintes equações:

$$V = V_L + V_V \quad (3.70)$$

$$V_L = \sum_{j=1}^{nc} n_{j,L} v_j \quad (3.71)$$

onde v_j é o volume molar do componente j , V_L e V_V são o volume da fase líquida e vapor, respectivamente. V é o volume total do reator.

O volume molar v_n foi estimado pelo método modificado de Rackett (Reid, Prausnitz e Poling, 1987), conforme equação:

$$v_j \cdot 10^6 = \frac{R T_{c,j}}{P_{c,j}} Z_{RA,j}^{1+(1-T_r)^{2/7}} \quad [\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}] \quad (3.72)$$

onde $T_{c,j}$ e $P_{c,j}$ são a temperatura crítica (K) e a pressão crítica (bar) do componente j , $Z_{RA,j}$ é uma constante única para o componente j e T_r é a temperatura reduzida, sendo:

$$T_r = \frac{T}{T_{c,j}} \quad (3.73)$$

3.2.1 Obtenção das relações de Equilíbrio Termodinâmico

Para facilitar a convergência numérica do modelo durante a simulação e estimação dos parâmetros cinéticos, as constantes de equilíbrio termodinâmico (K_j) para hidrogênio, eteno, 1-hexeno e n-heptano, assim como o fator de compressibilidade da fase gasosa (Z), foram aproximados pelas seguintes funções empíricas (Fisch, 2004):

$$K_j = \frac{b_{1j} + b_{2j}T + b_{3j}T^2}{P}, \text{ P em bar e T em } ^\circ\text{C} \quad (3.74)$$

$$Z = c_1 + \frac{P}{T} \sum_{j=1}^n \frac{c_{2j}}{e^{f_{j,V}}}, \text{ P em bar e T em } ^\circ\text{C} \quad (3.75)$$

onde b_{1j} , b_{2j} , b_{3j} , c_1 e c_{2j} são os parâmetros destes modelos empíricos.

Para a estimação destes parâmetros utilizou-se para cada substância um total de 1905 pontos obtidos de simulações de um vaso de destilação instantânea (vaso *flash*) no ASPEN PLUS V7.2, utilizando diferentes composições globais para o sistema. Os modelos termodinâmicos escolhidos foram NRTL para atividade, devido a sua boa representação de misturas de moléculas de tamanhos e formas diferentes, como é o caso do eteno e do heptano. O modelo de Redlich-Kwong foi utilizado para a fugacidade devido à sua boa capacidade preditiva para hidrocarbonetos e por estar disponível no ASPEN PLUS para implementação em conjunto com um componente avaliado pela equação de Henry.

3.2.2 Obtenção das condições iniciais de equilíbrio líquido-vapor

Para obtenção das condições iniciais de equilíbrio líquido-vapor utilizadas no modelo, como pressões parciais e números de mols totais dos componentes, foram utilizadas as relações descritas na Seção 3.2.

Os parâmetros para a equação do volume molar, Equação 3.72, para cada componente foram obtidos na literatura e são apresentados na Tabela 3.2.

Tabela 3.2: Parâmetros para a equação de Rackett para estimação do volume molar v_n .

Componente	T_c (K)	P_c (bar)	Z_{RA}	Fonte
n-heptano	540,3	27,4	0,2604	Riazi e Mansoori (1992)
Eteno	282,4	50,4	0,2815	Reid <i>et al</i> (1987)
1-hexeno	504,03	31,4	0,2660	Danesh (1998)
Hidrogênio	33,2	13,0	0,3060	Reid <i>et al</i> (1987)

As pressões parciais dos componentes líquidos na fase vapor foram obtidas a partir dos diagramas de pressão por composição gerados no software ASPEN PLUS V7.2 para a mistura de n-heptano e 1-hexeno na temperatura de reação.

Como todos os componentes exceto o monômero foram adicionados ao reator na temperatura ambiente e então levados à temperatura de reação, foi necessário avaliar a variação na pressão sofrida pelo hidrogênio em função do aumento de temperatura, esta variação foi avaliada através da relação de Avogrado para os gases ideais. A pressão parcial do monômero foi considerada como a pressão

restante no sistema, subtraindo-se as pressões dos demais componentes da pressão total.

3.3 Implementação do Modelo

As equações referentes à modelagem descrita nas Seções 3.1 e 3.2 foram implementadas no programa gPROMS versão 3.3.1, o qual dispõe de pacotes para estimação de parâmetros e análise estatística dos resultados. O código resultante é apresentado no Apêndice A. As simulações e estimações de parâmetros foram realizadas em um computador Dell Inspiron 14R, com memória RAM de 8GB e processador Intel core i5.

3.4 Estimação de parâmetros cinéticos

Com os balanços de massa e o equilíbrio líquido-vapor equacionados, a representação e análise do sistema real requer ainda a estimação das constantes cinéticas presentes nas Equações 3.1 – 3.17 (Tabela 3.1). A Tabela 3.3 apresenta a lista dos 32 ($12+10i$ sendo i o número de sítios) parâmetros que se considerou passível de estimação a partir dos dados experimentais disponíveis.

Tabela 3.3: Parâmetros a estimar

Parâmetros	Usado no cálculo de	Reações	Equações
k_{opM}	k_{pM}^i	Primeira inserção de monômero e Propagação do monômero	3.1 e 3.4
k_{oHpM}	k_{HpM}^i	Primeira inserção de hidrogênio	3.2
k_{opC}	k_{pC}^i	Propagação do comonômero	3.5
k_{opLCB}	k_{pLCB}^i	Formação de LCB	3.6
k_{otH}	k_{tH}^i	Transferência por hidrogênio	3.7
$k_{ot\beta}$	$k_{t\beta}^i$	Transferência por β eliminação	3.8
k_{otM}	k_{tM}^i	Transferência para o monômero	3.9
k_{odI}	k_{dI}^i	Desativação por impurezas e Terminação por impureza	3.10, 3.11, 3.12 e 3.16
k_{odAl}	k_{dAl}^i	Desativação por alquilação	3.13, 3.14 e 3.15
k_{oH}	k_H^i	Desativação por hidrogenação	3.16
k_{oS}	k_s	Eliminação de impurezas pelo alquil	3.17
E_{pM}^i	k_{pM}^i	Primeira inserção de monômero e Propagação do monômero	3.1 e 3.4
E_{HpM}^i	k_{HpM}^i	Primeira inserção de hidrogênio	3.2
E_{pC}^i	k_{pC}^i	Propagação do comonômero	3.5
E_{pLCB}^i	k_{pLCB}^i	Formação de LCB	3.6
E_{tH}^i	k_{tH}^i	Transferência por hidrogênio	3.7
$E_{t\beta}^i$	$k_{t\beta}^i$	Transferência por β eliminação	3.8
E_{tM}^i	k_{tM}^i	Transferência para o monômero	3.9
E_{dI}^i	k_{dI}^i	Desativação por impurezas e terminação por impureza	3.10, 3.11, 3.12 e 3.16
E_{dAl}^i	k_{dAl}^i	Desativação por alquilação	3.13, 3.14 e 3.15
E_H^i	k_H^i	Desativação por hidrogenação	3.16
E_{oS}	k_s	Eliminação de Impurezas pelo alquil	3.17

Observa-se que na Tabela 3.3 não foram incluídos os parâmetros referentes à reação de ativação, devido à falta de dados experimentais relacionados à ativação para a estimativa. Desta forma, para este parâmetro foi utilizada a seguinte relação empírica:

$$k_a^i = 1000 \cdot k_{pM}^i \quad (3.76)$$

3.5 Experimental

3.5.1 Materiais

Os materiais utilizados para a obtenção dos polímeros avaliados foram um catalisador heterogêneo híbrido de Ziegler-Natta da quarta geração e metaloceno ($CpTiCl_3$), cedido pela Braskem, este catalisador possui uma razão de ZN/Metaloceno igual a dois.

3.5.2 Síntese dos polímeros

As polimerizações pelo processo *slurry* foram realizadas na plataforma Freeslate PPR48 disponível no Departamento de Ciência Química da Universidade Federico II de Nápoles (Itália), por profissionais pertencentes à equipe do referido laboratório, por intermédio da empresa Braskem. A plataforma utilizada contém 48 reatores de volume interno de 16 mL arranjados em uma matriz 6 × 8.

Antes da execução das sínteses, os módulos foram sujeitos a ciclos de aquecimento e purga durante 8 h a 90°C com fluxo intermitente de N₂ seco, para remover contaminantes e resíduos deixados por experimentos anteriores. Os reatores são compostos por *vials* descartáveis de vidro pré-pesados e pás de agitação descartáveis em PEEK.

Em seguida, os reatores foram carregados com quantidades apropriadas de solvente e de 1-hexeno (conforme a Tabela 3.4); os módulos foram pressurizados com 1 bar de H₂, termostatizados na temperatura desejada e levados a pressão total de 8,3 bar com eteno. Neste momento, a sequência de injeção de catalisador foi iniciada; o volume total de líquido de fase líquida em cada célula foi de 5,0 mL. Cada reator foi mantido sob agitação a 800 RPM à temperatura e pressão constantes, com alimentação contínua de etileno até um consumo de 150 psi, ou um tempo de reação de 60 minutos, e depois se extinguiu por um excesso de pressurização de ar seco.

Tabela 3.4: Condições de reação utilizadas para obtenção das amostras avaliadas

<i>Amostra</i>	<i>Temperatura (°C)</i>	<i>Massa Catalisador (mg)</i>	<i>Volume de 1-hexeno (µL)</i>
6500	65	0,250	0,0
6530	65	0,200	300,0
6560	65	0,200	600,0
6590	65	0,200	900,0
6512	65	0,150	1200,0
7500	75	0,150	0,0
7530	75	0,200	300,0
7560	75	0,150	600,0
7590	75	0,150	900,0
7512	75	0,200	1200,0
8500	85	0,150	0,0
8530	85	0,150	300,0
8560	85	0,200	600,0
8590	85	0,150	900,0
8512	85	0,150	1200,0

Solvente heptano
Pressão Total 150 psi
P(H₂)= 15 psi
Cocatalisador TEA (3mM)

A nomenclatura das amostras foi definida como sendo os dois primeiros dígitos referentes à temperatura de reação e os dígitos finais referentes aos dois primeiros dígitos do teor de comonômero adicionado.

3.5.3 Caracterização dos polímeros

Os dados de distribuição de massa molar (\bar{M}_n , \bar{M}_w e PD) foram obtidos em um Freeslate Rapid GPC, equipado com detector IR4 da Polymer Char, e utilizando um conjunto de 2 colunas de 10 μm do tipo mixed-bed Agilent PLgel. As soluções dos polímeros foram preparadas dissolvendo uma quantidade previamente pesada de polímero em um volume de DCB/BHT até atingir uma concentração de 0,40 mg/mL; após 2 h a 150°C sob agitação suave para assegurar completa dissolução, as amostras foram roboticamente injetadas no sistema a 145°C, a uma vazão de 1,0 mL/min. O equipamento foi calibrado com 10 amostras de poliestireno monodispersos (M_n entre 1,3 e 3700 KDa). Estes ensaios também foram realizados no Departamento de Ciência Química da Universidade Federico II de Nápoles (Itália), por profissionais do referido laboratório.

Os dados de incorporação de comonômero e de formação de LCB foram obtidos através de espectros de RMN de ^{13}C . Estes, por sua vez, foram registrados com um espectrômetro Bruker Avance 400 III equipado com um Cryoprobe de alta temperatura de 5 mm, e um trocador de amostras robótico com carrossel pré-aquecido. As amostras (20-30 mg) foram dissolvidas a 120°C em tetracloroetano-1,2-d₂ (0,6 mL), adicionando BHT como estabilizante a uma concentração de 0,40 mg/mL, e carregado no carrossel na mesma temperatura. As condições de operação foram: pulso de 45°; tempo de aquisição de 2,7 s; *delay* de relaxamento de 5,0 s; 400-1000 transientes. Estas medidas foram realizadas nos laboratórios do Centro de Tecnologia e Inovação da Braskem, na unidade de Triunfo, por profissionais da Braskem.

4 Resultados

4.1 Análise dos dados experimentais disponíveis

Na Figura 4.1 apresentam-se os resultados dinâmicos de atividade do catalisador obtidos nos experimentos descritos na Tabela 3.4. Verifica-se que ocorre um aumento da atividade com o aumento da adição de comonômero, sendo que este é mais acentuado na temperatura de 65°C, como se pode perceber na Figura 4.1 (c). Pode-se observar que, para todas as temperaturas, a dinâmica da atividade do catalisador na síntese do homopolímero (amostras T00, sendo T as respectivas temperaturas de teste) apresentou um comportamento significativamente diferente daquele observado nas reações de copolimerização. Além disso, observa-se também que o efeito da temperatura é complexo, afetando tanto as diferenças de atividade entre reações de homo e copolimerização, como o formato das curvas de atividade, principalmente no caso das copolimerizações.

Estes aspectos são positivos em termos de potencial dos dados disponíveis para a estimativa dos parâmetros cinéticos do sistema.

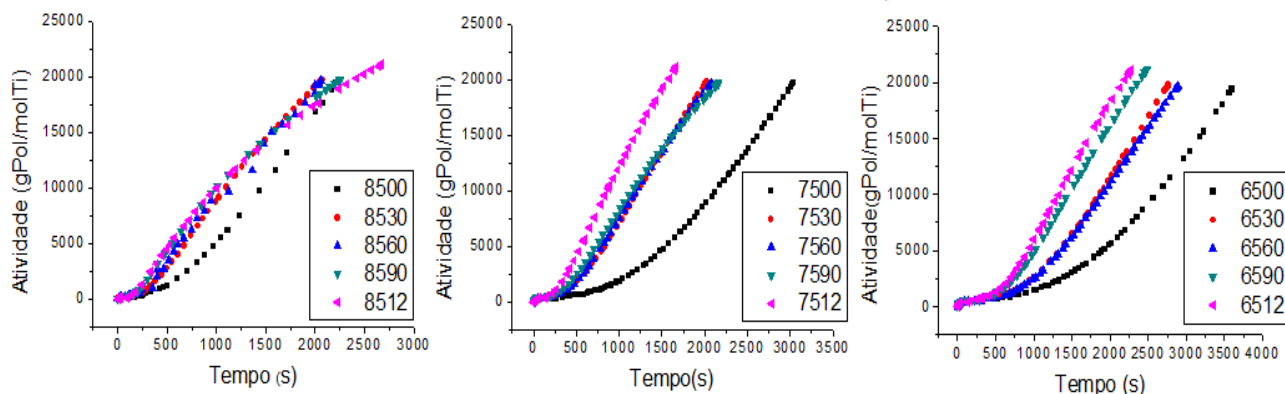


Figura 4.1: Variação do comportamento dinâmico da atividade com o aumento da quantidade de comonômero adicionada. (a) 85°C (b) 75°C (c) 65°C

Na Figura 4.2 são apresentadas as massas molares médias finais obtidas em cada experimento em função do teor de comonômero adicionado para as três temperaturas de reação avaliadas. Pode-se verificar também que o aumento na temperatura reduz significativamente a massa molar.

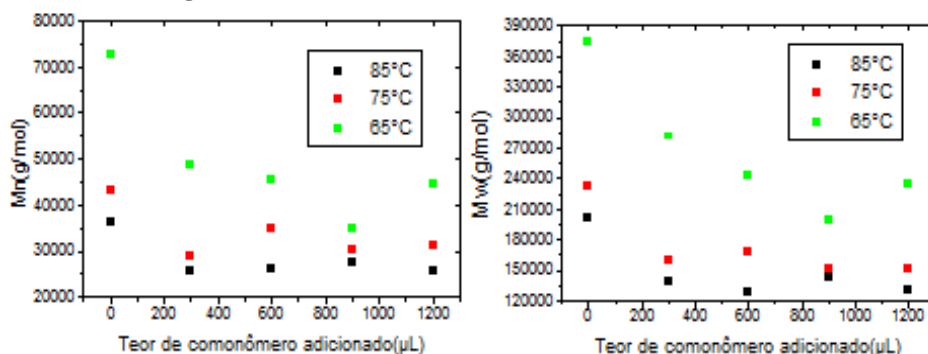


Figura 4.2: Variação das massas molares médias (a) em número (b) em massa, com a variação da quantidade de comonômero adicionada.

Na Figura 4.3 apresentam-se os dados de incorporação de comonômero e de LCB para as três temperaturas de reação utilizadas. A Figura 4.3 (a) mostra a influência do teor de comonômero adicionado na fração incorporada deste na cadeia do polímero, indicando que tanto o aumento no teor de 1-hexeno como o aumento da temperatura de reação produzem aumento da fração de monômero incorporada. Na Figura 4.3 (b) verifica-se que no caso do homopolímero um aumento na temperatura provoca um aumento da quantidade de LCBs formadas. Para os copolímeros não foi possível avaliar o número de LCBs por RMN devido à sobreposição do pico de LCB com o pico característico da incorporação do hexeno.

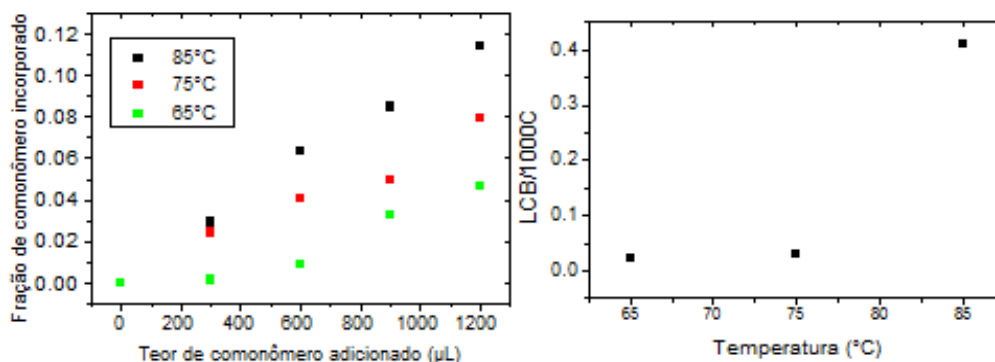


Figura 4.3: (a) Variação do teor de incorporação do 1-hexeno com o aumento do teor adicionado deste e com o aumento da temperatura. (b) Variação do número de LCB formado com a variação da temperatura.

4.2 Cálculos de Equilíbrio Termodinâmico

4.2.1 Relações de Equilíbrio Termodinâmico

Os resultados da estimação de parâmetros para a equação das constantes de equilíbrio, Equação 3.74, é apresentada na Tabela 4.1, juntamente com os respectivos parâmetros de correlações R^2 .

Tabela 4.1: Parâmetros estimados na Equação 3.74 para etileno, 1-hexeno, hidrogênio e heptano.

Componentes	Parâmetros			R^2
	b_1 (bar)	b_2 (bar. $^{\circ}\text{C}^{-1}$)	b_3 (bar. $^{\circ}\text{C}^{-2}$)	
Etileno	21,5556	0,3410	-0,0005	0,9995
Hexeno	0,5545	-0,0178	0,0004	0,9986
Hidrogênio	1,66E+03	-8,4000	0,0189	0,9999
Heptano	0,3064	-0,0118	0,002	0,9982

Na Figura 4.4 Os valores de K_j calculados a partir dos parâmetros apresentados na Tabela 4.1 são comparados com os dados obtidos do modelo implementado no ASPEN Plus V7.2 Verifica-se que a qualidade dos dados preditos é aceitável para a utilização no modelo de copolimerização. Os valores do parâmetro de correlação apresentados na Tabela 4.1 corroboram para o resultado da Figura 4.4.

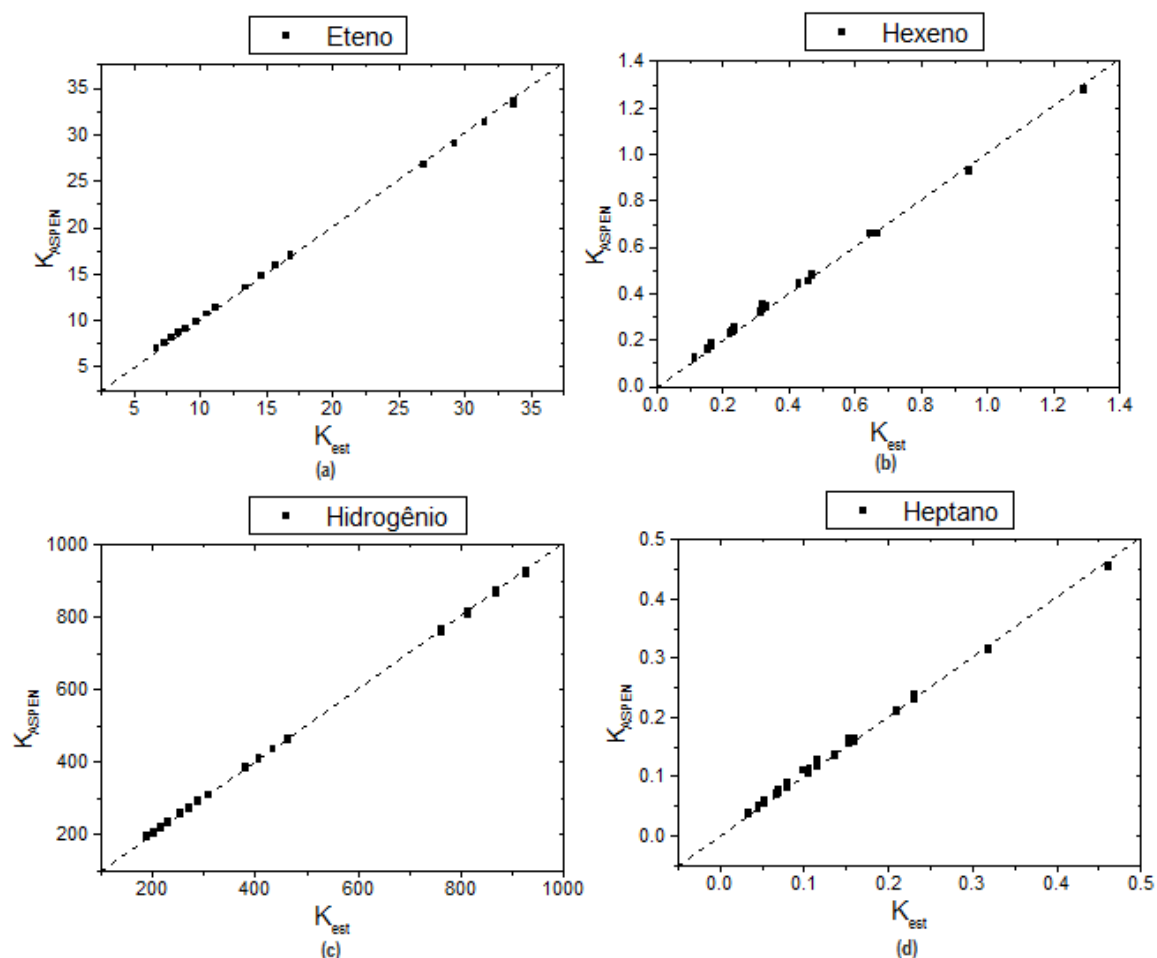
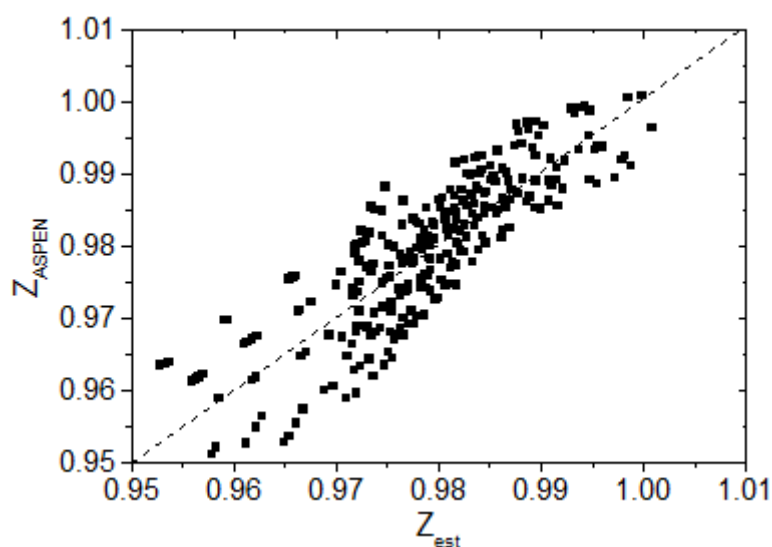


Figura 4.4: Qualidade de predição de K_j a partir da Equação 3.74 para (a) eteno, (b) hexeno, (c) hidrogênio e (d) heptano. A linha pontilhada representa a bissetriz.

Igualmente, a estimação de parâmetros para a correlação de Z , Equação 3.75, é apresentada na Tabela 4.2, assim como o R^2 para os dados de regressão. O valor de R^2 foi inferior ao obtido para a estimação de K_j , no entanto como o erro apresentado é menor que 2%, a correlação proposta pode ser utilizada no modelo de copolimerização. Adicionalmente aos dados de regressão, pode-se verificar na Figura 4.5 uma comparação com os valores obtidos do ASPEN. É possível verificar que os altos desvios na regressão estão alocados, principalmente, nas extremidades da região de interesse.

Tabela 4.2: Parâmetros estimados para a Equação 3.75

<i>Parâmetro</i>	<i>Valor</i>
c_1	0,9844
c_{2Eteno} (°C.bar ⁻¹)	-0,7505
$c_{2Hexeno}$ (°C.bar ⁻¹)	0,3415
$c_{2Hidrogênio}$ (°C.bar ⁻¹)	-1,42E+00
$c_{2Heptano}$ (°C.bar ⁻¹)	1,1304
R ²	0,9041
Erro	<2%

**Figura 4.5:** Qualidade de predição de Z a partir da Equação 3.75 A linha pontilhada representa a bissetriz.

4.2.2 Condições iniciais de equilíbrio líquido-vapor

As condições iniciais calculadas a partir das relações de equilíbrio líquido-vapor, das equações de equilíbrio termodinâmico estimadas e dos diagramas de pressão por composição da mistura no líquido são apresentados nas Tabelas 4.3 e 4.4. A tabela detalhada com os valores utilizados no cálculo, assim como os diagramas da mistura 1-hexano e n-heptano nas temperaturas de 65, 75 e 85°C encontram-se no Apêndice B.

Tabela 4.3: Condições iniciais de pressão parcial dos componentes para as diferentes condições de reação apresentadas na Tabela 3.4.

Amostra	Pressão Total (bar)	Pressões Parciais (bar)			
		H ₂ (H)	C ₂ H ₄ (M)	C ₆ H ₁₂ (C)	C ₇ H ₁₆ (S)
6500	8,3	1,134	6,677	0,000	0,489
7500	8,3	1,168	6,434	0,000	0,698
8500	8,3	1,201	6,428	0,000	0,671
6530	8,3	1,134	6,616	0,076	0,474
7530	8,3	1,168	6,353	0,104	0,675
8530	8,3	1,201	6,355	0,095	0,649
6560	8,3	1,134	6,526	0,195	0,445
7560	8,3	1,168	6,195	0,318	0,619
8560	8,3	1,201	6,249	0,241	0,609
6590	8,3	1,134	6,468	0,275	0,423
7590	8,3	1,168	6,157	0,372	0,603
8590	8,3	1,201	6,179	0,340	0,580
6512	8,3	1,134	6,410	0,356	0,400
7512	8,3	1,168	6,080	0,481	0,571
8512	8,3	1,201	6,076	0,490	0,533

Tabela 4.4: Condições iniciais para o número de mols totais dos componentes para as diversas amostras obtidas.

Amostra	Número de mols total			
	H ₂ (H)	C ₂ H ₄ (M)	C ₆ H ₁₂ (C)	C ₇ H ₁₆ (S)
6500	4,97x10 ⁻⁴	8,54 x10 ⁻³	0,00	2,67 x10 ⁻²
7500	4,99 x10 ⁻⁴	7,73 x10 ⁻³	0,00	2,69 x10 ⁻²
8500	5,00 x10 ⁻⁴	7,28 x10 ⁻³	0,00	2,68 x10 ⁻²
6530	4,97 x10 ⁻⁴	8,46 x10 ⁻³	2,58 x10 ⁻³	2,42 x10 ⁻²
7530	5,00x10 ⁻⁴	7,64 x10 ⁻³	2,56 x10 ⁻³	2,45 x10 ⁻²
8530	5,00 x10 ⁻⁴	7,20 x10 ⁻³	1,76 x10 ⁻³	2,51 x10 ⁻²
6560	4,97 x10 ⁻⁴	8,35 x10 ⁻³	6,57 x10 ⁻³	2,03 x10 ⁻²
7560	5,00 x10 ⁻⁴	7,45 x10 ⁻³	7,85 x10 ⁻³	1,94 x10 ⁻²
8560	5,00 x10 ⁻⁴	7,08 x10 ⁻³	4,48 x10 ⁻³	2,25 x10 ⁻²
6590	4,97 x10 ⁻⁴	8,27 x10 ⁻³	9,28 x10 ⁻³	1,77 x10 ⁻²
7590	5,00 x10 ⁻⁴	7,41 x10 ⁻³	9,19 x10 ⁻³	1,81 x10 ⁻²
8590	5,00 x10 ⁻⁴	7,01 x10 ⁻³	6,32 x10 ⁻³	2,08 x10 ⁻²
6512	4,98 x10 ⁻⁴	8,20 x10 ⁻³	1,20E-02	1,50 x10 ⁻²
7512	5,00 x10 ⁻⁴	7,31 x10 ⁻³	1,19E-02	1,55 x10 ⁻²
8512	5,01 x10 ⁻⁴	6,89 x10 ⁻³	9,12 x10 ⁻³	1,81 x10 ⁻²

4.3 Testes preliminares com o modelo

Os primeiros testes realizados consistiram em fazer simulações com o conjunto de parâmetros cinéticos apresentado na Tabela 4.5, estimado por Fisch (2009) para um sistema catalítico formado por um catalisador metalocênico. Estes testes foram utilizados para testar o código implementado com relação a erros básicos de

programação e para obter dados que confirmassem quantitativamente a necessidade de estimar parâmetros cinéticos específicos para o sistema catalítico em estudo. As condições iniciais de equilíbrio líquido-vapor utilizadas foram os valores calculados para a amostra 8512, conforme as Tabelas 4.3 e 4.4, para esta amostra a polimerização foi realizada a 85°C e teor de comonômero adicionado foi de 1200 µL, conforme descrito na Tabela 3.4.

Tabela 4.5: Parâmetros cinéticos utilizados nos primeiros testes com o modelo.

Fonte: Fisch (2009)

Reação	k_o ($cm^3 \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$)	Sítio 1	Sítio 2
		E_0 (bar.cm ³)	
k_{pM}	$2,00 \times 10^5$	$7,98 \times 10^4$	$7,93 \times 10^4$
k_{HpM}	$2,00 \times 10^4$	$2,42 \times 10^3$	$3,99 \times 10^3$
k_{pC}	$2,00 \times 10^3$	$3,99 \times 10^6$	$2,42 \times 10^6$
k_{pLCB}	$1,00 \times 10^2$	$4,84 \times 10^5$	$7,98 \times 10^5$
k_{tH}	$5,00 \times 10^3$	$4,84 \times 10^5$	$7,98 \times 10^5$
$k_{t\beta}$	$5,00 \times 10^{-2}$	$3,63 \times 10^5$	$5,98 \times 10^5$
k_{tM}	$5,00 \times 10^{-3}$	$3,63 \times 10^5$	$5,98 \times 10^5$
k_{dI}	$1,00 \times 10^4$	$2,42 \times 10^3$	$3,99 \times 10^3$
k_{dAl}	$1,00 \times 10^2$	$1,21 \times 10^5$	$1,99 \times 10^5$
k_H	$1,00 \times 10^{-1}$	$2,44 \times 10^5$	$4,02 \times 10^5$
k_s	$1,00 \times 10^4$	$1,21 \times 10^5$	

Assim, foi possível rodar as simulações sem erro, indicando que a inexistência de erros críticos no código implementado. No entanto, observa-se que as predições de atividade do catalisador obtidas com os parâmetros da Tabela 4.5 foram até duas ordens de magnitude maior que os experimentais. Como a reação que apresenta maior influência sobre o valor da atividade é a propagação do monômero, foram realizadas modificações na constante pré-exponencial referente a esta reação até um valor adequado de atividade ser obtido. O novo valor definido para o parâmetro foi de $3,50 \times 10^3$. O resultado desta modificação pode ser avaliado na Figura 4.6, onde são apresentados os comportamentos dinâmicos da atividade obtidos com os parâmetros apresentados na Tabela 4.5, com o parâmetro modificado e com os dados experimentais.

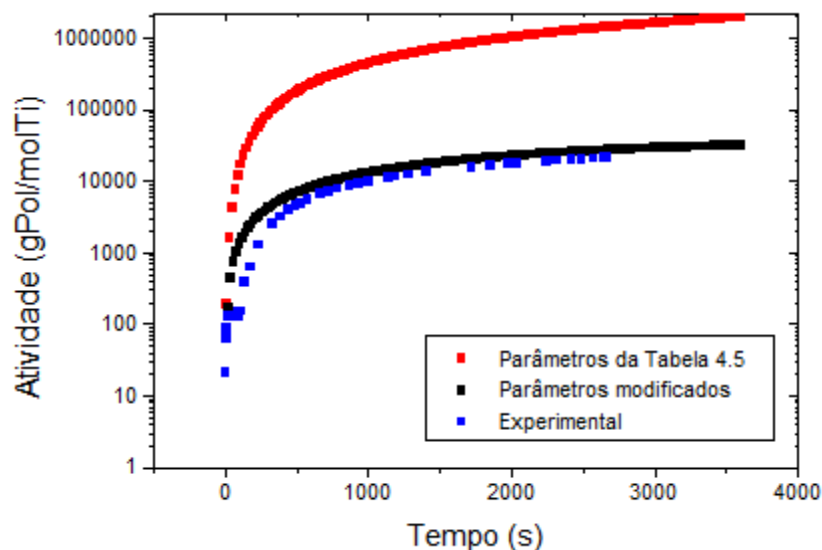


Figura 4.6: Modificação no comportamento da atividade com a modificação dos parâmetros da literatura. A condição utilizada na simulação foi a apresentada para a amostra 8512 nas Tabelas 4.3 e 4.4.

Avaliando o comportamento dinâmico de fração incorporada de comonômero gerado pelo modelo com os parâmetros da Tabela 4.5, verificou-se que este se aproximava de zero, comportamento não apresentado para a amostra experimental na mesma condição de operação. Sendo a reação de propagação do comonômero a reação com maior influência sobre esta variável, foram avaliados novos valores para a constante pré-exponencial de propagação desta reação. Um valor adequado de fração incorporada de comonômero foi obtido utilizando-se uma constante de $2,50 \times 10^{10}$. Os comportamentos acima descritos podem ser verificados na Figura 4.7 (a).

De forma similar, foi verificado que o resultado apresentado pela simulação com os parâmetros da literatura para a distribuição de massa molar foi significativamente maior que os valores reais obtidos. Para o ajuste deste dado foram alterados os valores das constantes pré-exponenciais das reações de transferência por hidrogênio, por β eliminação e para o monômero, visto que as reações de transferência possuem grande influência nos valores de massa molar média obtidos. Os valores finais assumidos para as constantes de transferência por hidrogênio, por β eliminação e para o monômero foram $2,50 \times 10^3$, $6,00 \times 10^{-2}$ e $5,00 \times 10^2$, respectivamente. Os resultados do comportamento dinâmico da massa molar média em número (\bar{M}_n) obtidos com as simulações com os parâmetros da Tabela 4.5, com os parâmetros modificados e os dados experimentais podem ser encontrados na Figura 4.7 (b).

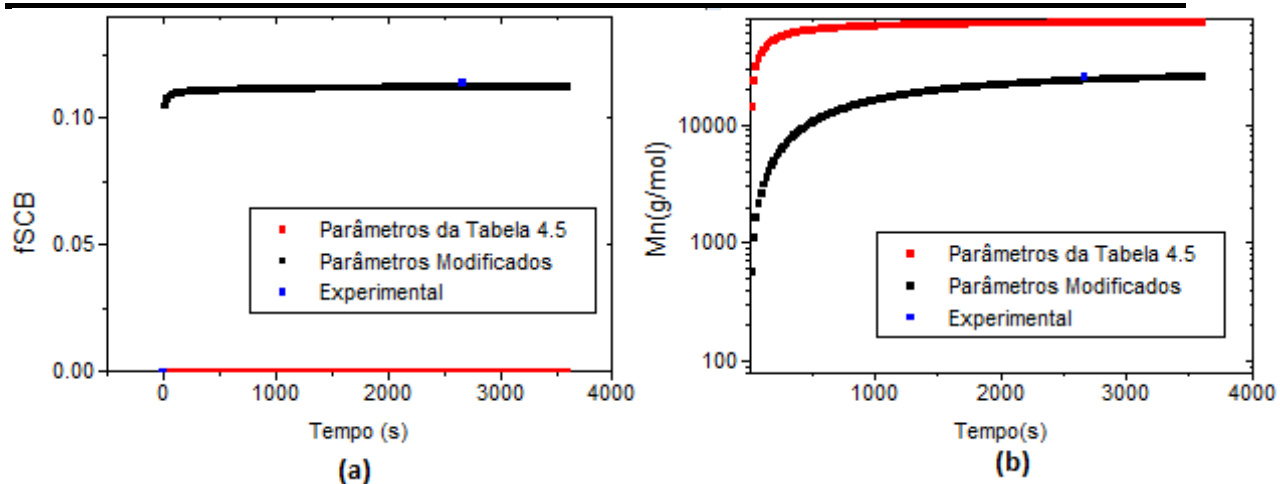


Figura 4.7: Modificação nos valores obtidos com a modificação dos parâmetros da literatura (parâmetros iniciais) para: (a) incorporação de comonômero (b) massa molar média em número. A condição utilizada na simulação foi a apresentada para a amostra 8512 nas Tabelas 4.3 e 4.4.

Finalmente as constantes de desativação por impureza e por alquilação foram ajustadas para que o comportamento da curva de atividade e de incorporação de comonômero apresentasse uma dinâmica mais similar à apresentada pelos dados experimentais. O efeito desta modificação no comportamento da atividade pode ser verificado na Figura 4.8.

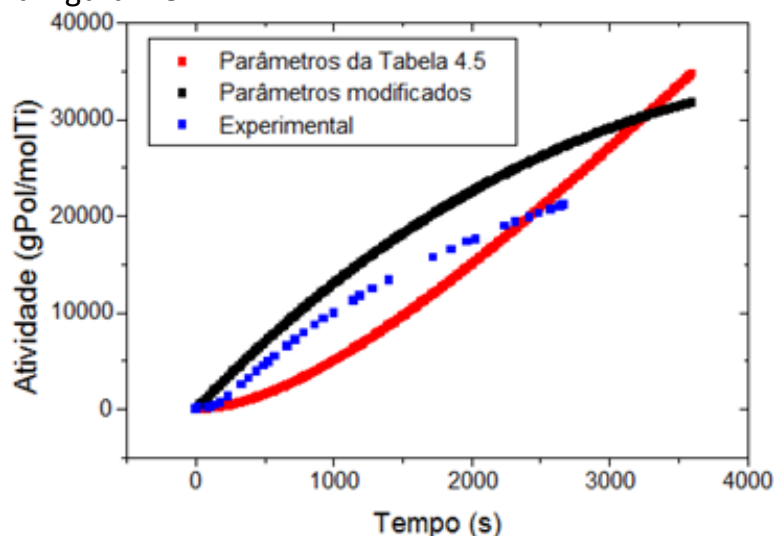


Figura 4.8: Modificação da tendência apresentada pela atividade com a modificação dos parâmetros apresentados na literatura. A condição utilizada na simulação foi a apresentada para a amostra 8512 nas Tabelas 4.3 e 4.4.

Os parâmetros obtidos após as análises iniciais do modelo são apresentados na Tabela 4.6.

Tabela 4.6: Parâmetros cinéticos modificados de acordo aos resultados nos primeiros testes com o modelo.

Reação	k_o ($\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)	Sítio 1	Sítio 2
		E_0 (bar.cm ³)	
k_{pM}	$3,50 \times 10^3$	$7,98 \times 10^4$	$7,93 \times 10^4$
k_{HpM}	$2,00 \times 10^4$	$2,42 \times 10^3$	$3,99 \times 10^3$
k_{pC}	$2,50 \times 10^{10}$	$3,99 \times 10^6$	$2,42 \times 10^6$
k_{pLCB}	$1,00 \times 10^2$	$4,84 \times 10^5$	$7,98 \times 10^5$
k_{tH}	$2,50 \times 10^3$	$4,84 \times 10^5$	$7,98 \times 10^5$
$k_{t\beta}$	$6,00 \times 10^{-2}$	$3,63 \times 10^5$	$5,98 \times 10^5$
k_{tM}	$5,00 \times 10^{-2}$	$3,63 \times 10^5$	$5,98 \times 10^5$
k_{dI}	$5,00 \times 10^5$	$2,42 \times 10^3$	$3,99 \times 10^3$
k_{dAI}	$8,00 \times 10^2$	$1,21 \times 10^5$	$1,99 \times 10^5$
k_H	$1,00 \times 10^{-1}$	$2,44 \times 10^5$	$4,02 \times 10^5$
k_s	$1,00 \times 10^4$	$1,21 \times 10^5$	

Foi realizada ainda mais uma etapa de testes antes da utilização dos valores de parâmetros da Tabela 4.6 como condição inicial para a estimação final de parâmetros utilizando o conjunto completo de dados experimentais disponíveis. Esta etapa consistiu em fazer variações nas condições de polimerização e avaliar se as tendências previstas pelo modelo eram coerentes com aquelas reportadas na literatura para sistemas similares ao estudado no presente trabalho.

O efeito dinâmico da temperatura de reação e da pressão parcial de eteno na atividade do catalisador é representado nas Figuras 4.9 (a) e (b), respectivamente. Conforme descrito por Hakim *et al* (2008) a atividade do catalisador aumenta com o aumento da temperatura e da pressão de monômero. Como se pode verificar, o comportamento descrito na literatura é semelhante ao observado para os resultados da simulação.

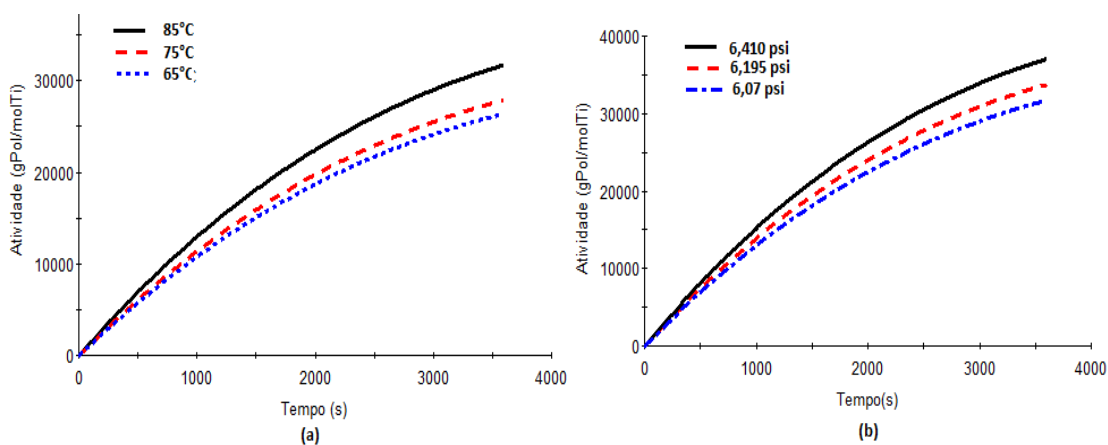


Figura 4.9: Efeito dinâmico apresentado pela atividade (a) com a variação da temperatura (85,75 e 65°C) (b) com a variação da pressão de monômero adicionada (6,07; 6,357 e 6,480 bar).

Os comportamentos da atividade e da fração de comonômero incorporado com o aumento da quantidade de 1-hexeno adicionado podem ser verificados nas Figuras 4.10 (a) e (b), respectivamente. O mesmo comportamento é verificado para a atividade, no entanto o "efeito comonômero" descrito por Fan *et al.* (2015) não foi verificado, onde um pequeno teor de comonômero adicionado provoca um grande incremento na atividade do catalisador. No entanto, observa-se que este comportamento também não foi identificado nos dados experimentais para o catalisador em questão.

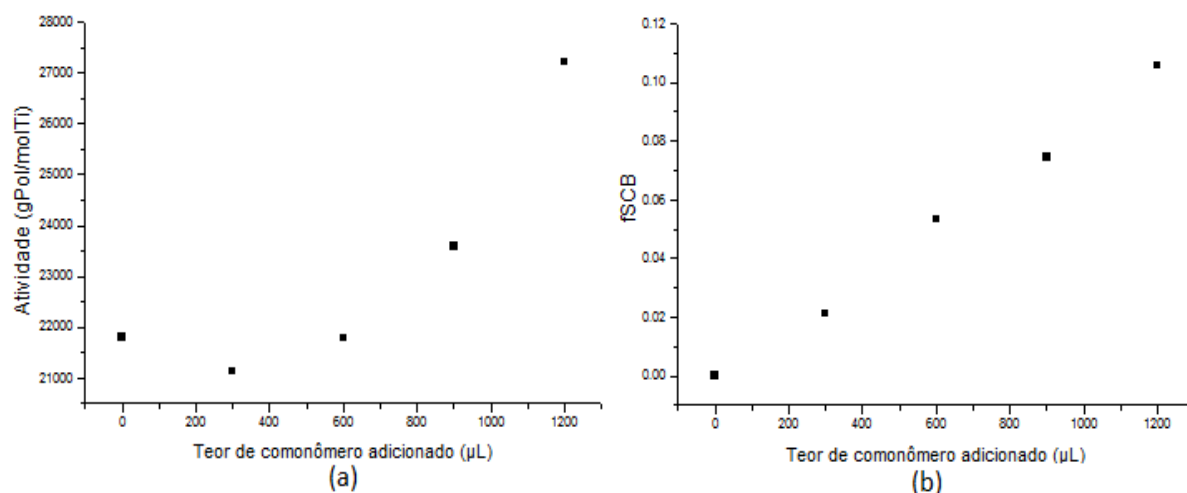


Figura 4.10: Variação da atividade e da fração de comonômero incorporado com a variação da quantidade de comonômero adicionada.

O efeito da temperatura sobre o número de LCB formado a cada 1000 quantidades de eteno é demonstrado na Figura 4.11. Observa-se que um aumento na temperatura, aumenta significativamente a formação de LCB, o que está de acordo com o descrito por Karimkhani *et al.* (2013).

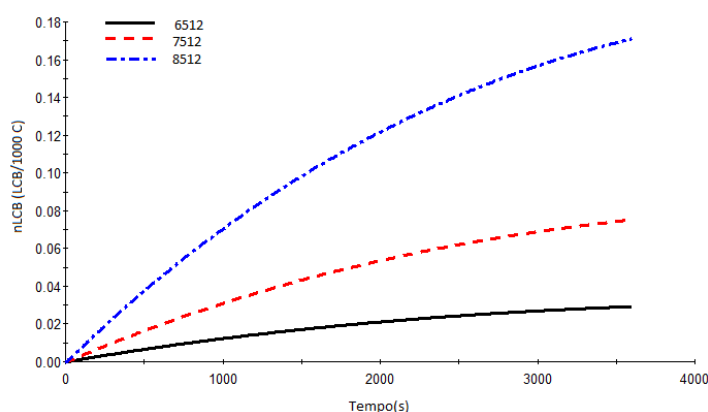


Figura 4.11: Variação do comportamento dinâmico do número de LCB formado com o aumento da temperatura (65, 75 e 85°C).

A distribuição de massa molar é avaliada pelas massas molares médias e pelo índice de polidispersão. Conforme exemplificado por Hakim *et al.* (2008) o efeito da temperatura é pronunciado sob o crescimento das cadeias, sendo que para temperaturas mais altas observa-se um decréscimo das massas molares. Este comportamento também pode ser identificado nos resultados da simulação do

modelo com os parâmetros iniciais escolhidos, como se pode observar na Figura 4.12.

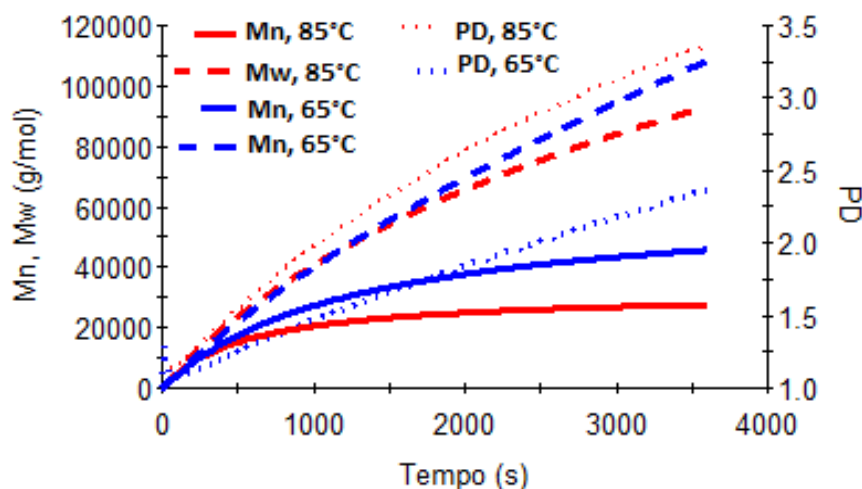


Figura 4.12: Variação do comportamento dinâmico da distribuição de massa molar com a variação da temperatura (a) 65°C e (b) 85°C.

Visto que com as condições iniciais adotadas o modelo apresenta as principais tendências descritas na literatura para a reação estudada consideramos os valores utilizados adequados para seguir para a etapa de estimação de parâmetros.

4.4 Testes iniciais para estimação dos parâmetros cinéticos do modelo

4.4.1 Normalização das variáveis do modelo

O primeiro aspecto considerado com relação à estimação de parâmetros foi o fato de que o problema em análise envolve variáveis de ordem de magnitude muito diferentes. Sabe-se que em tais condições, a estimação de parâmetros com dados não normalizados geralmente se torna difícil devido a problemas de elevado número de condicionamento das matrizes envolvidas. Os primeiros testes realizados confirmaram esta hipótese e apontaram para a necessidade de utilizar variáveis normalizadas. Assim, para facilitar a estimação dos parâmetros foi realizada a normalização dos parâmetros cinéticos e dos dados de atividade e de distribuição de massa molar, fazendo com que os valores das variáveis normalizadas ficassem em uma faixa de 0 a 1. Para isto foi criada uma nova variável para cada parâmetro e dado experimental, que representa a fração deste dado frente ao maior valor obtido para esta propriedade. Após definidas as normalizações e realizada a modificação do código para ter as equações do modelo escritas em termos das novas variáveis, foram realizados testes comparando os resultados de simulações realizadas com o código original e o código escrito em termos das variáveis normalizadas. Os resultados destes indicaram que as normalizações propostas foram adequadas, pois não houve diferença nos comportamentos dos resultados obtidos com as duas formulações.

4.4.2 Estimação de parâmetros

Foram estimadas as constantes pré-exponenciais de reação e as energias de ativação para cada sítio, para o ajuste foram utilizados os resultados experimentais de atividade, incorporação de 1-hexeno, \bar{M}_n e \bar{M}_w , os dados de incorporação de LCB não foram considerados visto que os valores de número de LCB para as amostras de copolímero, que seriam avaliadas por GPC não puderam ser avaliadas em tempo hábil.

Na Tabela 4.7 estão resumidos os testes para estimação de parâmetros realizados. Percebe-se que só foi possível obter convergência na estimação para um conjunto pequeno de parâmetros utilizando todos os dados experimentais. Além disso, o número de parâmetros que foi possível estimar dependeu do conjunto de dados e dos parâmetros que foram escolhidos para a estimação.

Tabela 4.7: Testes de estimação realizados.

Teste	Número de experimentos considerados	Parâmetros Estimados	Convergência na Estimação
1	75	32 parâmetros	Não
2	75	21 parâmetros - $k_{opM}, k_{opC}, k_{ot\beta}, k_{otM}, k_{otH}, k_{odAl}, k_{odI}, E_{HpM}^i, E_{pC}^i, E_{t\beta}^i, E_{tH}^i, E_{tM}^i, E_{dAl}^i, E_{dI}^i$	Não
3	75	12 parâmetros - $k_{opM}, k_{opC}, k_{otM}, k_{odI}, E_{HpM}^i, E_{pC}^i, E_{tH}^i, E_{dI}^i$	Não
4	75	9 parâmetros - $k_{opM}, k_{opC}, k_{odI}, E_{HpM}^i, E_{pC}^i, E_{dI}^i$	Não
5	75	6 parâmetros - $k_{opM}, k_{opC}, E_{HpM}^i, E_{pC}^i$	Sim
6	50	32 parâmetros	Não
7	50	12 parâmetros - $k_{opM}, k_{opC}, k_{otM}, k_{odI}, E_{HpM}^i, E_{pC}^i, E_{tH}^i, E_{dI}^i$	Não
8	50	9 parâmetros - $k_{opM}, k_{opC}, k_{odI}, E_{HpM}^i, E_{pC}^i, E_{dI}^i$	Não
9	50	6 parâmetros - $k_{opM}, k_{opC}, E_{HpM}^i, E_{pC}^i$	Sim
10	20	32 parâmetros	Não
11	20	12 parâmetros - $k_{opM}, k_{opC}, k_{otM}, k_{odI}, E_{HpM}^i, E_{pC}^i, E_{tH}^i, E_{dI}^i$	Não
12	20	9 parâmetros - $k_{opM}, k_{opC}, k_{odI}, E_{HpM}^i, E_{pC}^i, E_{dI}^i$	Sim
13	20	6 parâmetros - $k_{opM}, k_{opC}, E_{HpM}^i, E_{pC}^i$	Sim

Apesar de o número de graus de liberdade para a estimação ser aparentemente suficiente (em torno de 75 dados para estimação de 32 parâmetros), não foi possível estimar todos os parâmetros simultaneamente com

o conjunto de dados experimentais disponíveis. Pode-se elencar as possíveis causas como:

- complexidade e elevada não-linearidade do problema modelado;
- impossibilidade de seguir a dinâmica para \bar{M}_n , \bar{M}_w e fração de incorporação de comonômero;
- impossibilidade da medida de incorporação de LCB para os copolímeros, assim como da dinâmica de evolução desta variável para todas as amostras;
- apesar de os resultados da Seção 4.3 indicarem que as condições iniciais utilizadas na estimação eram razoáveis (no sentido de que esta possibilitou que o modelo descrevesse de forma qualitativamente correta os resultados experimentais conhecidos da literatura para a variação de algumas variáveis) este pode não ser correto, pois o modelo é complexo e envolve a avaliação de outros parâmetros, os quais não se tem informação detalhada na literatura.

Com base no que foi comentado nos parágrafos acima, sugere-se um estudo mais detalhado para escolha das condições iniciais adequadas, além da realização de uma análise de sensibilidade do modelo para avaliar os parâmetros que serão cruciais na estimação. Sugere-se ainda a adequação das análises experimentais para obtenção da dinâmica de incorporação de comonômero e da distribuição de massa molar. Metodologias para a realização destas melhorias no trabalho serão discutidas no Capítulo 5.

5 Conclusões e Sugestões para Trabalhos Futuros

Neste trabalho se propôs o desenvolvimento de um modelo para predição e análise da influência dos parâmetros cinéticos de reação sobre as propriedades finais do PEBDL sintetizado com a utilização de um catalisador híbrido de Ziegler-Natta e Metaloceno.

As etapas realizadas no desenvolvimento deste modelo incluíram a análise das equações adequadas ao modelo, à estimação das constantes termodinâmicas para o equilíbrio líquido-vapor, a análise preliminar do modelo e a estimação de parâmetros para realizar o ajuste do modelo.

O modelo foi implementado com sucesso e apresenta potencial para a predição dos dados de atividade do catalisador, distribuição de massa molar e incorporação de comonômero.

No entanto, não foi possível estimar parâmetros de qualidade para o modelo com a aproximação inicial utilizada e com o conjunto de dados experimentais disponíveis no momento.

Com base nos problemas encontrados na etapa de estimação de parâmetros e nas características do modelo em estudo, foram propostas metodologias alternativas que podem ser adotadas em uma etapa posterior da pesquisa:

- montar um banco de dados com valores de constantes cinéticas disponibilizadas na literatura para catalisadores metalocênicos e Ziegler-Natta;
- buscar neste banco de dados um conjunto de sistemas ou combinações destes que tenham características (reagentes, tipo de comonômero, características físicas e morfológicas do catalisador e etc.) similares às do sistema em estudo, a partir desta análise elaborar um conjunto mais amplo de aproximações iniciais a serem testadas na estimação de parâmetros;
- para cada uma das aproximações a ser testadas realizar uma análise de sensibilidade detalhada para determinar quais parâmetros podem ser fixados na estimação sem grande perda da capacidade de ajuste e predição do modelo;
- aumento da matriz de informação do problema por meio de medidas experimentais, tais como: avaliar um número maior de condições experimentais e realizar uma série de experimentos com diferentes tempos de reação em uma condição fixa para assim obter pontos para descrever a dinâmica de incorporação de comonômero, formação de LCB e distribuição de massa molar.

Referências

CERESENA. Market Study: Polyethylene LLDPE (2nd edition). 2015. Disponível em: <<http://www.ceresana.com/en/market-studies/plastics/polyethylene-lldpe>>

DANESH, A. Pvt and Phase Behaviour of Petroleum Reservoir Fluids. **Elsevier Science & Technology Books**.1998.

DE CAMARGO FORTE, M. M. et al. Ethylene and 1-butene copolymerization catalyzed by a Ziegler–Natta/Metallocene hybrid catalyst through a 23 factorial experimental design. **Polymer**, v. 44, n. 5, p. 1377-1384, 3// 2003. ISSN 0032-3861. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0032386102008741>>.

FISCH, A. G. Modelagem da cinética de polimerização em lama de eteno. Dissertação de Mestrado, UFRGS, 2004. Disponível em: <<http://hdl.handle.net/10183/4164>>

FISCH, A. G. Heterogeneização de metallocenos por encapsulamento em suportes funcionais. Tese de Doutorado, UFRGS, 2009. Disponível em: <<http://hdl.handle.net/10183/16478>>

FONTES, C. H.; MENDES, M. J. Analysis of an industrial continuous slurry reactor for ethylene–butene copolymerization. **Polymer**, v. 46, n. 9, p. 2922-2932, 4/15/ 2005. ISSN 0032-3861. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0032386105001801>>.

FERRERO, M. A.; CHIOVETTA, M. G. Preliminary design of a loop reactor for bulk propylene polymerization. **Polymer-Plastics Technology and Engineering**. v. 29 n. 3, p. 263-287, 1990. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:A1990DL37800004>.

HA, K. S.; YOO, K. Y., RHEE, H. K. Modeling and analysis of a slurry reactor system for heterogeneous olefin polymerization: The effects of hydrogen concentration and initial catalyst size. **Journal of Applied Polymer Science**. v.79, n.13, p.2480-2493, 2001. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:000166698200018>

HAHN, S. et al. Progress and development of catalytic Olefin Polymerization. Technology and Education Publishers, p. 33-37, 2000.

HAKIM, S., NEKOOMANESH, M., NIEAT, A. M. A. Investigating the Behaviour of a Bi-supported SiO₂/TiCl₄/THF/MgCl₂ Catalyst in Slurry Ethylene Polymerization: Activity and MolecularWeight. **Iranian Polymer Journal**. v.17, n.3, p. 209-216, 2008.

KARIMKHANI, V.; AFSHAR-TAROMI, F.; POURMAHDIAN, S.; STADLER, F. J. Revisiting the long-chain branch formation mechanism in metallocene catalyzed

polyethylenes. **Polymer Chemistry**. v.4, p.3774-3790, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1039/C3PY00319A>>

KIPARISSIDES, C. Polymerization reactor modeling: A review of recent developments and future directions. **Chemical Engineering Science**. v.51, n.10, p.1637-1659, 1996. Disponível em <<Go to ISI>://WOS:A1996UK96000007>.

KROENER, S. et al. Kinetic study of the copolymerisation of ethylene with a single site catalyst in propane slurry polymerisation. *Macromolecular Symposia*, v. 259, p. 284-294, 2007. ISSN 1022-1360. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000252693100035 >.

LI,J.; TEKIE, Z.; MIZAN, T. I.; MORSI, B. I.; MAIER, E. E.; SINGH, C. P. P. Gas-liquid mass transfer in a slurry reactor operating under olefinic polymerization process conditions. **Chemical Engineering Science**. v.51, n.4, p.549-559, 1996. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0009250995002723>>

LEPSKI, D. M.; A. M. INKOV, Mathematical Modelling of Polymerization of Propylene in Loop Reactors," *Sb. Tr. Vses. Ob'edin. Neftekhlin*, 13, 34 1977.

MEHDIABADI,S.; SOARES, J. B. P. Influence of Metallocene Type on the Order of Ethylene Polymerization and Catalyst Deactivation Rate in a Solution Reactor. **Macromolecular Symposia** v.285, p.101-114 2009. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000275554000014>

Meng,W., LI, J., CHEN, B., Li, H. Modeling and Simulation of Ethylene Polymerization in Industrial Slurry Reactor Series. **Chinese Journal of Chemical Engineering**. v.21, n.8, p.850-859, 2013. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:000324156500005>

NETO, A. G. M. et al. Modeling ethylene/1-butene copolymerizations in industrial slurry reactors. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 44, n. 8, p. 2697-2715, Apr 13 2005. ISSN 0888-5885. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000228233200033 >.

QUENTAL, A. C.; HANAMOTO, L. S.; FELISBERTI, M. I. Caracterização de polietilenos lineares de baixa densidade II: fracionamento por cristalização isotérmica a partir do estado fundido. **Polímeros**, v. 15, n. 4, p. 281-288, 2005-11 2005. ISSN 1678-5169. Disponível em: < <Go to ISI>://SCIELO:S0104-14282005000400013 >.

REID, R. C.; PRAUSNITZ, J. M.; POLING, B. E. **The Properties of Gases and Liquids**. US: McGraw-Hill, 1987.

RIAZI, M. R. e MANSOORI, G. A. An Accurate Equation of State for Hydrocarbon Systems. **Society of Petroleum Engineers**. U. of Illinois. 1992.

SANTOS, J. H. Z. dos, et al. Broadening of molecular weight distribution of polymers synthesized by metallocene-based dual-site catalysts. **Química Nova**, v.31 n. 5, p.1199-1207, 2008 .

SILVA, C. M. Estudo da formação de ramificações de cadeia longa (LCB) em PEAD para filmes produzidos com tecnologia fase gás. 2014.

SOARES, J. B. P.; HAMIELEC A. E. Copolymerization of Olefins in a Series of Continuous Stirred-Tank Slurry-Reactors Using Heterogeneous Ziegler-Natta Catalyst. 1. General Dynamic Mathematical Model, **Polym. React. Eng.**, v.153 1996b .

SOARES, J. B. P. Mathematical modeling of the long-chain branch structure of polyolefins made with two metallocene catalysts: An algebraic solution. **Macromolecular Theory and Simulations**. v.11, n.2, p.184-198, 2002. Disponível em:<<Go to ISI>://WOS:000174133100009>.

SOARES, J. P. et al. Effect of molecular weight and average comonomer content on the crystallization analysis fraction (CRYSTAF) of ethylene α -olefin copolymers. **Polymer**. v.44, p . 2393-2401, 2003.

SOARES, J. B. P.; MCKENNA T. F. L. Polyolefin Reaction Engineering. John Wiley & Sons, Inc. 2012. ISBN: 978-3-527-31710-3

UVAROV, B. A., and V. I. TSEVETKOVA, "Development of a Mathematical Model for Controlling the Yield of Propylene Polymerization in Loop Reactors," *Polim. Protsessy Appar.*, 165 1974 .

VILLAR, M. A. et al. Rheological characterization of molten ethylene- α -olefin copolymers synthesized with Et[Ind]₂ZrCl₂/MAO catalyst. **Polymer**, v. 42, n. 22, p. 9269-9279, 2001. ISSN 0032-3861.

XU,T.;YANG, H.; FU Z.; FAN, Z. Effects of comonomer on active center distribution of TCl₄/MgCl₂-AlEt₃ catalyst in ethylene/1-hexene copolymerization. **Journal of Organometallic Chemistry**, Available online 24 April 2015, ISSN 0022-328X. Disponível: em <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022328X15002387>>

Apêndice A

Neste apêndice será apresentada a descrição da implementação do modelo desenvolvido.

PARAMETER

#GENERAL

pi AS REAL #pi constant
R AS REAL #ideal gas constant
fl AS REAL #impurities molar fraction of monomer
Tref AS REAL #reference temperature

#SEMI-BATCH REACTOR

#geometric parameters
#V AS REAL #total volume of reactor

#CATALYST

#fTi AS REAL #titanium weight-fraction on catalyst
#cspo AS REAL #molar concentration of Ti on reaction medium
n AS INTEGER #number of different sites in catalyst

VARIABLE

#moments

miz, mmz, omez AS ARRAY(n) OF nmolz #zeroth order moments for live polymer chain, macromonomer and dead polymer chain

mif, mmf, omef AS ARRAY(n) OF nmolf #first order moment
mis, mms, omes AS ARRAY(n) OF nmols #second order moment
mit, mmt, omet AS ARRAY(n) OF nmolt #third order moment
fmiz AS ARRAY(n) OF adim1 #polymerizing site fraction

cmiz, cmmz, comez AS ARRAY(n) OF concz #zeroth order moments for live polymer chain, macromonomer, dead polymer chain

cmif, cmmf, comef AS ARRAY(n) OF concf #first order moment
cmis, cmms, comes AS ARRAY(n) OF concs #second order moment
cmit, cmmt, comet AS ARRAY(n) OF conct #third order moment

#SEMI-BATCH REACTOR

#FEED rates
QM, QC, QH, QI AS taxa

#MASS TRANSFER

#volumetric mass fluxes between V-L phases
FM, FC, FH, FS AS fluxo

#volumetric mass transfer coefficients

KAM, KAC, KAH, KAS AS fluxo

#SITES

Sp, Sa, SH, Sd AS ARRAY(n) OF nmolz #non activated, activated, hydrogenated and deactivated sites
Spt, Sat, SHt, Sdt AS nmolz #non activated, activated, hydrogenated and deactivated sites
cSp, cSa, cSH, cSd AS ARRAY(n) OF concz
dSp AS ARRAY(n) of adim5
sig, sm AS site

#kinetic constants

ka, kpM, kHpM, kpC, kpLCB, ktH, ktb, ktM, kdI, kdA, kH AS ARRAY(n) OF kin
kopM, koHpM, kopC, kopLCB, kotH, kotb, kotM, kodI, kodA, koH AS kin
ks, kos AS kin
EpM, EHpM, EpC, EpLCB, EtH, Etb, EtM, EdI, EdA, EH AS ARRAY(n) OF ener

Es AS ener
smpM, sigpM, smHpM, sigHpM, smpC, sigpC, smpLCB, sigpLCB, smtH, sigtH, smtb, sigtb, smtM, sigtM, smdl, sigdl, smdA, sigdA, smH, sigH AS site
fkopM, fkoHpM, fkopC, fkopLCB, fkotH, fkotb, fkotM, fkodl, fkodA, fkoH AS fkin
fkos AS fkin
fEs AS fener

#REACTANTS
ML, CL, HL, SL, MV, CV, HV, SV, MT, CT, HT, ST, A, I AS nmolz
cM, cC, cH, cS, cl, cA, cME, cCE, cHE, cSE AS concz

#CATALYST PERFORMANCE
#reaction rate
RM, RC, RH, RLCB, Rp, Rt AS ARRAY(n) OF taxa #reaction rates
RI, RA, Rptotal, Rttotal AS taxa #reaction rates
activ AS atividade #catalyst activity
factiv AS adim9
prod AS produtividade #catalyst productivity

#POLYMER ARCHITECTURE
#MMD
Mn, Mw, Mz AS ARRAY(n) OF mmolar #number-average and weight-average molecular masses of polymer
Mnt, Mwt, Mzt AS mmolar #number-average and weight-average molecular masses of polymer
fMnt, fMwt, fMzt AS adim11
PD1, PD2 AS ARRAY(n) OF adim2 #polidispersity Mw/Mn and Mz/Mw of polymer
PD1t, PD2t AS adim2 #polidispersity Mw/Mn and Mz/Mw of polymer

#CCD
fSCB, fLCB AS ARRAY(n) OF adim3 #weight fraction of short chain branching (from comonomer)
fSCBt, fLCBt AS adim3 #weight fraction of long chain branching (from macromonomer)
MLCB AS ARRAY(n) OF mmolar #weight-average molar mass of LCB
MLCBt AS mmolar #weight-average molar mass of LCB
CE, CSCB, CLCB AS ARRAY(n) OF counter #counter for monomer incorporation
nSCB, nLCB AS ARRAY(n) OF adim3 #number of SCB and LCB per 1000C
nSCBt, nLCBt AS adim3 #number of SCB and LCB per 1000C

#LIQUID-VAPOR EQUILIBRIUM (LVE)
#equilibrium
EKM, EKC, EKH, EKS AS adim4 #equilibrium constant
fVM, fVC, fVH, fVS, fLM, fLC, fLH, fLS AS adim7 #molar fraction
NL, NV, NT AS nmolz #total number of mols in liquid phase
frac AS adim7
wM, wC, wH, wS AS adim6

#evaluation of phases
VL, VV AS volume #liquid-phase and vapor-phase volumes

#POLYMERIZATION CONDITION
P, pPM, pPC, pPH, pPS AS pressure #reactor pressure (absolute)
Z AS adim5 #compressibility factor
T AS temperature #reactor temperature [K]
V, Vr AS volume #reactor volume and reaction medium volume (cm3)
fTi AS fraction #mass fraction of titanium in catalyst
cspo AS concz #molar concentration of Ti on reaction medium

#molecular volume
Svmol, Cvmol AS vmolar #molecular volume of liquid phase

EQUATION
#kinetic constant discretization and correction of temperature

```

FOR j:= 1 TO n DO
#ka(j)= koa*EXP(-Ea(j)/R*(-1/Tref + 1/T));
kpM(j)= kopM*EXP(-EpM(j)/R*(-1/Tref + 1/T));
kHpM(j)= koHpM*EXP(-EHpM(j)/R*(-1/Tref + 1/T));
kpC(j)= kopC*EXP(-EpC(j)/R*(-1/Tref + 1/T));
kpLCB(j)= kopLCB*EXP(-EpLCB(j)/R*(-1/Tref + 1/T));
ktH(j)= kotH*EXP(-EtH(j)/R*(-1/Tref + 1/T));
ktb(j)= kotb*EXP(-Etb(j)/R*(-1/Tref + 1/T));
ktM(j)= kotM*EXP(-EtM(j)/R*(-1/Tref + 1/T));
kdl(j)= kodl*EXP(-Edl(j)/R*(-1/Tref + 1/T));
kdA(j)= kodA*EXP(-EdA(j)/R*(-1/Tref + 1/T));
kH(j)= koH*EXP(-EH(j)/R*(-1/Tref + 1/T));
ka(j)=10000*kpM(j);

EpM(j)= 1800000/sigpM/SQRT(2*pi)*EXP(-0.5*(j - smpM)^2/sigpM^2);
EHpM(j)= 10000/sigHpM/SQRT(2*pi)*EXP(-0.5*(j - smHpM)^2/sigHpM^2);
EpC(j)= 10000000/sigpC/SQRT(2*pi)*EXP(-0.5*(j - smpC)^2/sigpC^2);
EpLCB(j)= 2000000/sigpLCB/SQRT(2*pi)*EXP(-0.5*(j - smpLCB)^2/sigpLCB^2);
EtH(j)= 2000000/sigtH/SQRT(2*pi)*EXP(-0.5*(j - smtH)^2/sigtH^2);
Etb(j)= 1500000/sigtb/SQRT(2*pi)*EXP(-0.5*(j - smtb)^2/sigtb^2);
EtM(j)= 1500000/sigtM/SQRT(2*pi)*EXP(-0.5*(j - smtM)^2/sigtM^2);
Edl(j)= 10000/sigdl/SQRT(2*pi)*EXP(-0.5*(j - smdl)^2/sigdl^2);
EdA(j)= 500000/sigdA/SQRT(2*pi)*EXP(-0.5*(j - smdA)^2/sigdA^2);
EH(j)= 1007000/sigH/SQRT(2*pi)*EXP(-0.5*(j - smH)^2/sigH^2);
END #FOR j
ks= kos*EXP(-Es/R*(1/Tref + 1/T));
kos/fkos= 1E4;
Es/fEs= 1207000;

kopM/fkopM= 3500;
koHpM/fkoHpM= 2E4;
kopC/fkopC= 2.5E10;
kopLCB/fkopLCB= 100;
kotH/fkotH= 2500;
kotb/fkotb= 6E-2;
kotM/fkotM= 5E-3;
kodl/fkodl= 5E5;
kodA/fkodA= 8E2;
koH/fkoH= 1E-1;

#MASS BALANCE
#moments of live polymer
$miz= (kpM*cSa*cM + kHpM*cSH*cM - ktH*cmiz*cH - ktb*cmiz - ktM*cmiz*cM - kdl*cmiz*cl)*VL; #zeroth order
$mif= (kpM*cSa*cM + kHpM*cSH*cM + kpM*cmiz*cM + 2*kpC*cmiz*cC + kpLCB*cmiz*cmmf - ktH*cmif*cH - ktb*cmif -
ktM*cmif*cM - kdl*cmif*cl)*VL; #first order
$mis= (kpM*cSa*cM + kHpM*cSH*cM + 2*kpM*cmif*cM + kpM*cmiz*cM + 4*kpC*cmif*cC + 4*kpC*cmiz*cC +
2*kpLCB*cmif*cmmf + kpLCB*cmiz*cmms - ktH*cmis*cH - ktb*cmis - ktM*cmis*cM - kdl*cmis*cl)*VL; #second order
$mit= (kpM*cSa*cM + kHpM*cSH*cM + 3*kpM*cmis*cM + 3*kpM*cmif*cM + kpM*cmiz*cM + 6*kpC*cmis*cC +
12*kpC*cmif*cC + 8*kpC*cmiz*cC + 3*kpLCB*cmis*cmmf + 3*kpLCB*cmif*cmms + kpLCB*cmiz*cmmt - ktH*cmit*cH -
ktb*cmit - ktM*cmit*cM - kdl*cmit*cl)*VL; #third order

cmiz*VL= miz;
cmif*VL= mif;
cmis*VL= mis;
cmit*VL= mit;

fmiz*SIGMA(miz)= miz;

#moments of macromonomer

```

$\$mmz = (ktM^*cmiz^*cM + ktb^*cmiz - kpLCB^*cmiz^*cmmz)^*VL$; #zeroth order
 $\$mmf = (ktM^*cmif^*cM + ktb^*cmif - kpLCB^*cmiz^*cmmf)^*VL$; #first order
 $\$mms = (ktM^*cmis^*cM + ktb^*cmis - kpLCB^*cmiz^*cmms)^*VL$; #second order
 $\$mmt = (ktM^*cmit^*cM + ktb^*cmit - kpLCB^*cmiz^*cmmt)^*VL$; #third order

$cmmz^*VL = mmz$;
 $cmmf^*VL = mmf$;
 $cmms^*VL = mms$;
 $cmmt^*VL = mmt$;

#moments of dead polymer

$\$omez = (ktH^*cH^*cmiz + kdl^*cl^*cmiz)^*VL$;
 $\$omef = (ktH^*cH^*cmif + kdl^*cl^*cmif)^*VL$;
 $\$omes = (ktH^*cH^*cmis + kdl^*cl^*cmis)^*VL$;
 $\$omet = (ktH^*cH^*cmit + kdl^*cl^*cmit)^*VL$;

$comez^*VL = omez$;
 $comef^*VL = omef$;
 $comes^*VL = omes$;
 $comet^*VL = omet$;

#sites

$\$Sp = (-ka^*cSp^*cA - kdl^*cSp^*cl)^*VL$; #potential sites (not activated)
 $cSp^*VL = Sp$;
 $Spt = SIGMA(Sp)$;

FOR j:= 1 TO n DO

$dSp(j) = Sp(j) - EXP(-0.5/sig^2*(j - sm)^2)/(EXP(-0.5/sig^2*(1 - sm)^2) + EXP(-0.5/sig^2*(2 - sm)^2) + EXP(-0.5/sig^2*(3 - sm)^2) + EXP(-0.5/sig^2*(4 - sm)^2) + EXP(-0.5/sig^2*(5 - sm)^2))^*cspo^*Vr$;
 END #FOR j

$\$Sa = (ka^*cSp^*cA + ktM^*cM^*cmiz - kpM^*cSa^*cM - kdl^*cSp^*cl - kdA^*cSa^*cA - kH^*cSa^*cH)^*VL$; #ativated sites
 $cSa^*VL = Sa$;
 $Sat = SIGMA(Sa)$;

$\$SH = (ktH^*cH^*cmiz + ktb^*cmiz + kH^*cSa^*cH - kHpM^*cSH^*cM - kdl^*cSH^*cl - kdA^*cSH^*cA)^*VL$; #hydrogenated active sites
 $cSH^*VL = SH$;
 $SHT = SIGMA(SH)$;

$\$Sd = (kdl^*cSp^*cl + kdl^*cSa^*cl + kdl^*cSH^*cl + kdA^*cSa^*cA + kdA^*cSH^*cA + kdA^*cl^*cmiz)^*VL$; #dead sites
 $cSd^*VL = Sd$;
 $Sdt = SIGMA(Sd)$;

#other reactantes

#monomer

$RM = kpM^*cSa^*cM + kHpM^*cSH^*cM + kpM^*cM^*cmiz + ktM^*cM^*cmiz$;
 $\$MT = QM - SIGMA(RM)^*VL$; #total (L+V phases)
 $\$MV = QM + FM^*VL$; #vapor phase
 $QM = SIGMA(RM)^*VL$;

#comonomer

$RC = kpC^*cC^*cmiz$;
 $\$CT = QC - SIGMA(RC)^*VL$;
 $\$CV = QC + FC^*VL$;
 $QC = SIGMA(RC)^*VL$;

#hydrogen

$RH = ktH^*cH^*cmiz + kH^*cSa^*cH$;
 $\$HT = QH - SIGMA(RH)^*VL$;
 $\$HV = QH + FH^*VL$;

QH= SIGMA(RH)*VL;

#solvent

\$ST= 0.0;

\$SV= FS*VL;

#impurities

RI= SIGMA(kdl*cSp*cl + kdl*cSa*cl + kdl*cSH*cl + kdl*cl*cmiz) + ks*cl*cA;

\$I= QI - RI*VL;

cl*VL= I;

QI= RI*VL;

#alkyl aluminum

RA= SIGMA(ka*cSp*cA) + ks*cl*cA;

\$A= -RA*VL;

cA*VL= A;

#LIQUID-VAPOR EQUILIBRIUM (LVE)

#equilibrium constant definition

MT*EKM*fLM= fVM*MT;

CT*EKC*fLC= fVC*CT;

HT*EKH*fLH= fVH*HT;

ST*EKS*fLS= fVS*ST;

(fLM + fLC + fLH + fLS) - (fVM + fVC + fVH + fVS)= 0.0; #consistence requirement

#equilibrium constant evaluation from P,T

MT*EKM*P= (21.5556 + 0.3410*(T - 273) - 0.0005*(T - 273)^2)*MT;

CT*EKC*P= (0.5545 - 0.0178*(T - 273) + 0.0004*(T - 273)^2)*CT;

HT*EKH*P= (1.6580E3 - 8.4000*(T - 273) + 0.0189*(T - 273)^2)*HT;

ST*EKS*P= (0.3064 - 0.0118*(T - 273) + 0.0002*(T - 273)^2)*ST;

#global molar fraction (w)

wM*NT= MT;

wC*NT= CT;

wH*NT= HT;

wS*NT= ST;

#global molar fraction from vaporized fraction (frac) in equilibrium

wM= fLM*(1 - frac) + fVM*frac;

wC= fLC*(1 - frac) + fVC*frac;

wH= fLH*(1 - frac) + fVH*frac;

wS= fLS*(1 - frac) + fVS*frac;

#vaporized fraction and total mol number

NV= frac*NT;

#NL= (1-frac)*NT;

NL + NV= NT; #in equilibrium

NT= MT + CT + HT + ST; #in non-equilibriumn

#concentration

#in equilibrium

cME= fLM*NL/VL;

cCE= fLC*NL/VL;

cHE= fLH*NL/VL;

cSE= fLS*NL/VL;

#in non-equilibrium

ML= MT - MV;

CL= CT - CV;
 HL= HT - HV;
 SL= ST - SV;

cM*VL= ML;
 cC*VL= CL;
 cH*VL= HL;
 cS*VL= SL;

#pressure

#P= pPM + pPC + pPH + pPS + 1; #absolute pressure

MT*pPM*VV= MV*Z*R*T*MT;
 CT*pPC*VV= CV*Z*R*T*CT;
 HT*pPH*VV= HV*Z*R*T*HT;
 ST*pPS*VV= SV*Z*R*T*ST;

(P - 1)*VV= (MV + CV + HV + SV)*Z*R*T;

Z= 0.9844 + P/(T - 273)*(-0.7505/EXP(fVM) + 0.3415/EXP(fVC) + 1.1304/EXP(fVS) - 1.4212/EXP(fVH));

#volume

V= VL + VV;

VL= SL*Svmol + CL*Cvmol;

Svmol= R*540.3/27.4*0.2604^(1 + (1 - T/540.3)^(2/7)); #molecular volume of heptane (Rackett's method)

Cvmol= R*504.03/31.4*0.266^(1 + (1 - T/504.03)^(2/7)); #molecular volume of hexeno (Rackett's method)

#INTERPHASE MASS TRANSFER

FM= KAM*(cM - cME);

FC= KAC*(cC - cCE);

FH= KAH*(cH - cHE);

FS= KAS*(cS - cSE);

#CATALYST PERFORMANCE

#activity

\$activ= (SIGMA(RM)*28 + SIGMA(RC)*84)/cspo;

activ/factiv= 21193.8;

#productivity

prod= activ*fTi/48;

#POLYMER ARCHITECTURE

#MMD

#average molecular mass

(miz + mmz + omez)*Mn= 28*(mif + mmf + omef);

(SIGMA(miz) + SIGMA(mmz) + SIGMA(omez))*Mnt= 28*(SIGMA(mif) + SIGMA(mmf) + SIGMA(omef));

(mif + mmf + omef)*Mw= 28*(mis + mms + omes);

(SIGMA(mif) + SIGMA(mmf) + SIGMA(omef))*Mwt= 28*(SIGMA(mis) + SIGMA(mms) + SIGMA(omes));

(mis + mms + omes)*Mz= 28*(mit + mmt + omet);

(SIGMA(mis) + SIGMA(mms) + SIGMA(omes))*Mzt= 28*(SIGMA(mit) + SIGMA(mmt) + SIGMA(omet));

mmf*MLCB= 28*mms;

SIGMA(mmf)*MLCBt= 28*SIGMA(mms);

#polydispersity

Mn*PD1 - Mw= 0.0;

Mnt*PD1t - Mwt= 0.0;

Mw*PD2 - Mz= 0.0;

Mwt*PD2t - Mzt= 0.0;

#Mnt/fMnt= 72500;
Mnt/fMnt= 374000;
Mwt/fMwt= 374000;
Mzt/fMzt= 14960000;

#molecular mass distribution

Rptotal= SIGMA(RM) + SIGMA(RC) - SIGMA(ktM*cmiz*cM);
Rttotal= SIGMA(ktH*cmiz*cH) + SIGMA(ktb*cmiz) + SIGMA(ktM*cmiz*cM) + SIGMA(kdl*cmiz*cl);
Rp= (RM) + (RC) - (ktM*cmiz*cM);
Rt= (ktH*cmiz*cH) + (ktb*cmiz) + (ktM*cmiz*cM) + (kdl*cmiz*cl);

#CCD

#reaction rate for LCB incorporation
RLCB= kpLCB*cmmz*1E5*cmiz;

#counters

1/VL*\$CE - RM= 0.0;
1/VL*\$CSCB - RC= 0.0;
1/VL*\$CLCB - RLCB= 0.0;
CE*nSCB - 1E3*CSCB= 0.0;
SIGMA(CE)*nSCBt - 1E3*SIGMA(CSCB)= 0.0;
CE*nLCB - 1E3*CLCB= 0.0;
SIGMA(CE)*nLCBt - 1E3*SIGMA(CLCB)= 0.0;

#mass fraction of branches

(28*CE + 84*CSCB)*fSCB= 84*CSCB;
(28*SIGMA(CE) + 84*SIGMA(CSCB))*fSCBt= 84*SIGMA(CSCB);
(28*CE + 84*CSCB)*fLCB= 28*CLCB;
(28*SIGMA(CE) + 84*SIGMA(CSCB))*fLCBt= 84*SIGMA(CLCB);

Apêndice B

Neste apêndice serão apresentados os materiais utilizados no cálculo das condições iniciais de equilíbrio líquido-vapor.

Diagramas de equilíbrio Líquido-Vapor

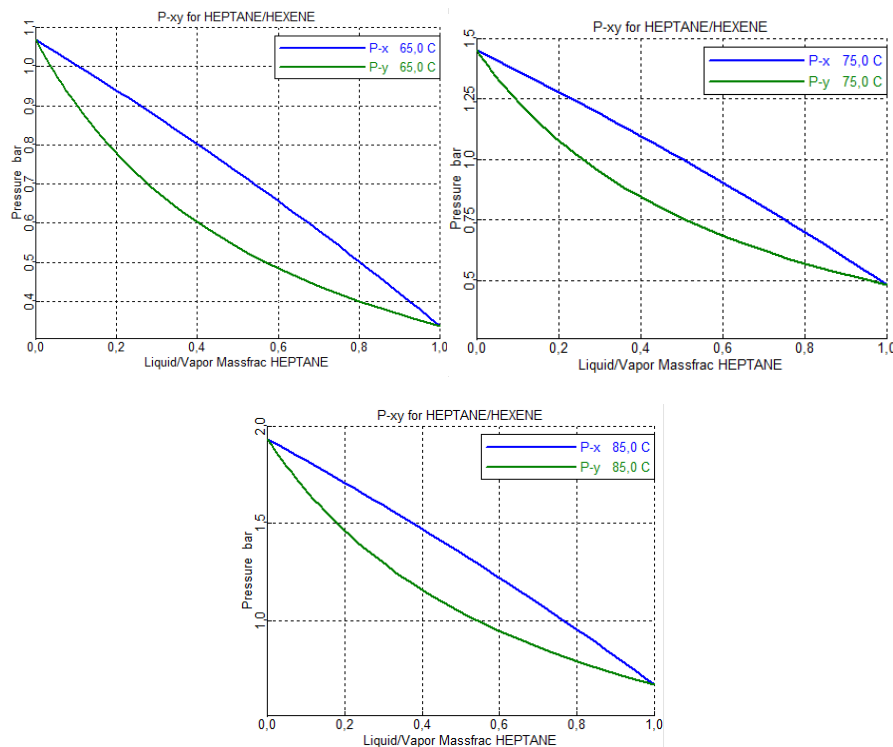


Tabela com os valores utilizados no cálculo das pressões parciais dos componentes.

	T (°C)	Massa Catalisador (mg)	Volume Hexeno (L)	Volume Heptano (L)	Fração mássica de Hexeno	Fração mássica de Heptano	Pressão Total (bar)	Pressões Parciais (bar)			
								H2(H)	C2H4(M)	C6H12(C)	C7H16(S)
6500	65	0,250	0,000	0,005	0,000	0,992	8,3	1,134	6,677	0,000	0,489
7500	75	0,200	0,000	0,005	0,000	0,994	8,3	1,168	6,434	0,000	0,698
8500	85	0,200	0,000	0,005	0,000	0,994	8,3	1,201	6,428	0,000	0,671
6530	65	0,200	0,000	0,005	0,058	0,942	8,3	1,134	6,616	0,076	0,474
7530	75	0,150	0,000	0,005	0,058	0,942	8,3	1,168	6,353	0,104	0,675
8530	85	0,150	0,000	0,005	0,059	0,941	8,3	1,201	6,355	0,095	0,649
6560	65	0,200	0,001	0,004	0,115	0,885	8,3	1,134	6,526	0,195	0,445
7560	75	0,150	0,001	0,004	0,117	0,883	8,3	1,168	6,195	0,318	0,619
8560	85	0,150	0,001	0,004	0,118	0,882	8,3	1,201	6,249	0,241	0,609
6590	65	0,200	0,001	0,004	0,173	0,827	8,3	1,134	6,468	0,275	0,423
7590	75	0,150	0,001	0,004	0,175	0,825	8,3	1,168	6,157	0,372	0,603
8590	85	0,150	0,001	0,004	0,178	0,822	8,3	1,201	6,179	0,340	0,580
6512	65	0,200	0,001	0,004	0,232	0,768	8,3	1,134	6,410	0,356	0,400
7512	75	0,150	0,001	0,004	0,234	0,766	8,3	1,168	6,080	0,481	0,571
8512	85	0,150	0,001	0,004	0,237	0,763	8,3	1,201	6,076	0,490	0,533

Tabela com valores utilizados no cálculo do número de mols totais:

Amostra	Frações dos componentes no Vapor				KH	KM	KC	KS	Frações dos componentes no Líquido				Z	Mols Total	Número de mols no Líquido				Número de mols no vapor			
	fVH	fVM	fVC	fVS					xH	xM	xC	xS			MolH	MolM	MolC	MolS	MolIH	MolIM	MolIC	MolIS
6500	0,137	0,804	0,000	0,059	128,156	4,474	0,117	0,072	0,001	0,180	0,000	0,819	0,960	0,032	3,45E-05	5,82E-03	0,00E+00	2,65E-02	4,62E-04	2,72E-03	0,00E+00	1,99E-04
6530	0,141	0,775	0,000	0,084	121,969	4,765	0,158	0,101	0,001	0,163	0,000	0,836	0,960	0,032	3,68E-05	5,19E-03	0,00E+00	2,67E-02	4,62E-04	2,55E-03	0,00E+00	2,76E-04
6560	0,145	0,774	0,000	0,081	116,188	5,046	0,208	0,096	0,001	0,153	0,000	0,845	0,963	0,031	3,91E-05	4,82E-03	0,00E+00	2,65E-02	4,61E-04	2,46E-03	0,00E+00	2,57E-04
6590	0,137	0,797	0,009	0,057	128,156	4,474	0,117	0,077	0,001	0,178	0,079	0,742	0,960	0,032	3,45E-05	5,76E-03	2,55E-03	2,40E-02	4,62E-04	2,70E-03	3,12E-05	1,93E-04
6512	0,141	0,765	0,012	0,081	121,969	4,765	0,158	0,107	0,001	0,161	0,079	0,759	0,959	0,032	3,68E-05	5,12E-03	2,52E-03	2,42E-02	4,63E-04	2,52E-03	4,10E-05	2,68E-04
7500	0,145	0,766	0,011	0,078	116,188	5,046	0,208	0,099	0,001	0,152	0,055	0,792	0,963	0,031	3,91E-05	4,76E-03	1,72E-03	2,49E-02	4,61E-04	2,44E-03	3,63E-05	2,49E-04
7530	0,137	0,786	0,023	0,054	128,156	4,474	0,117	0,086	0,001	0,176	0,201	0,622	0,959	0,032	3,45E-05	5,69E-03	6,49E-03	2,01E-02	4,63E-04	2,66E-03	7,95E-05	1,81E-04
7560	0,141	0,746	0,038	0,075	121,969	4,765	0,158	0,124	0,001	0,157	0,242	0,600	0,958	0,032	3,68E-05	4,99E-03	7,72E-03	1,91E-02	4,63E-04	2,46E-03	1,26E-04	2,46E-04
7590	0,145	0,753	0,029	0,073	116,188	5,046	0,208	0,103	0,001	0,149	0,140	0,710	0,962	0,031	3,91E-05	4,68E-03	4,39E-03	2,23E-02	4,61E-04	2,40E-03	9,24E-05	2,34E-04
7512	0,137	0,779	0,033	0,051	128,156	4,474	0,117	0,094	0,001	0,174	0,283	0,541	0,959	0,032	3,45E-05	5,63E-03	9,17E-03	1,75E-02	4,63E-04	2,64E-03	1,12E-04	1,73E-04
8500	0,141	0,742	0,045	0,073	121,969	4,765	0,158	0,130	0,001	0,156	0,284	0,559	0,958	0,032	3,68E-05	4,96E-03	9,05E-03	1,78E-02	4,63E-04	2,44E-03	1,48E-04	2,39E-04
8530	0,145	0,744	0,041	0,070	116,188	5,046	0,208	0,107	0,001	0,148	0,197	0,654	0,962	0,031	3,91E-05	4,63E-03	6,19E-03	2,05E-02	4,61E-04	2,37E-03	1,31E-04	2,23E-04
8560	0,137	0,772	0,043	0,048	128,156	4,474	0,117	0,105	0,001	0,173	0,366	0,460	0,958	0,032	3,45E-05	5,58E-03	1,19E-02	1,49E-02	4,63E-04	2,62E-03	1,45E-04	1,63E-04
8590	0,141	0,733	0,058	0,069	121,969	4,765	0,158	0,144	0,001	0,154	0,367	0,478	0,957	0,032	3,68E-05	4,90E-03	1,17E-02	1,52E-02	4,64E-04	2,41E-03	1,91E-04	2,27E-04
8512	0,145	0,732	0,059	0,064	116,188	5,046	0,208	0,113	0,001	0,145	0,284	0,569	0,962	0,031	3,91E-05	4,56E-03	8,93E-03	1,79E-02	4,62E-04	2,33E-03	1,88E-04	2,05E-04