



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



Otimização de parâmetros operacionais na obtenção de resinas de polietileno através de misturas de catalisadores metalocênicos

Autor: Douglas Takeshi Kuamoto

Orientador: Nilo Sérgio Medeiros Cardozo

Coorientador: Adriano Giraldi Fisch

Porto Alegre, janeiro de 2018

Sumário

Sumário	ii
Agradecimentos	iv
Resumo	v
Lista de Figuras	vi
Lista de Tabelas	vii
Lista de Símbolos	viii
Lista de Abreviaturas e Siglas	xi
1 Introdução	1
2 Conceitos Fundamentais e Revisão Bibliográfica	3
2.1 Terminologia	3
2.1.1 Sítio Ativo	3
2.1.2 Suporte	3
2.1.3 Homopolimerização	3
2.1.4 Copolimerização	3
2.2 Características gerais desejadas de um polímero	4
2.3 Polietileno	4
2.3.1 PEBD	5
2.3.2 PEAD	5
2.3.3 PELBD	5
2.4 Distribuição de Massa Molar (DMM)	6
2.4.1 Parâmetros representativos e importância	6
2.4.2 “Distribuição Mais Provável de Massa Molar” de Flory-Schulz	8
2.5 Teor de incorporação de comonômero	9
2.6 Catalisador	9
2.6.1 Catalisador Ziegler-Natta	10
2.6.2 Catalisador Metalocênico	10
2.7 Estratégias de Controle de Distribuição de Massa Molar	11
2.8 Cinética de Reação	13
3 Metodologia	16
3.1 Formulação do problema	16
3.2 Modelo cinético	17
3.3 Modelo do reator	20
3.4 Cálculo das Constantes Cinéticas de Reação	24
3.5 Distribuição de massa molar de Flory-Schulz	25
3.6 Otimização e análise de sensibilidade	26
4 Resultados	29
4.1 Definição dos catalisadores Cat2-R1 e Cat2-R2	29

4.2	Determinação dos parâmetros operacionais ótimos para os catalisadores Cat2-R1 e Cat-R2	30
5	Conclusões e Trabalhos Futuros	32
	Referências	a
6	Apêndices	c
6.1	Equacionamento para o cálculo das taxas de variação das concentrações de cada componente dentro do reator	c
6.2	Equacionamento para o cálculo das vazões molares de entrada no reator de cada componente dentro do reator	f
6.3	Código Computacional	g

Agradecimentos

- ➔ Ao orientador deste trabalho de conclusão, professor Nilo Sérgio M. Cardozo, e meu coorientador, Adriano G. Fisch, pelo apoio constante dado durante estes últimos meses.
- ➔ Ao recente formando em Engenharia Química pela ULBRA, Douglas Milan Tedesco, por oferecer materiais e auxílio que foram indispensáveis para a conclusão deste trabalho.
- ➔ Minha orientadora de estágio Marcia S. L. Miranda por sempre instigar meu crescimento durante minha estadia na Braskem S.A.
- ➔ Aos colegas da sala 2: Arthur Bernardes, Rodrigo Brambilla, Cesar Fauth, Thais Dewitte, Rodrigo Laurino e Julia Gauss, além de todos do setor de Catálise na Braskem por oferecerem um ambiente de trabalho na qual foi possível meu desenvolvimento profissional e pessoal durante meu estágio.
- ➔ Minha namorada, Cristina Pigozzo, pelo carinho e apoio incessante neste último ano.
- ➔ A minha família e amigos por sempre estarem presentes e dispostos a me ajudar em todos os momentos de dificuldade.

Para estes e todos os que não foram citados acima, mas que, mesmo assim, fizeram parte desta jornada, digo que uma página não é o suficiente para expressar a gratidão que possuo. Sua presença foi essencial para minha formação acadêmica, profissional e pessoal. Sem vocês este trabalho nunca teria sido concluído.

Resumo

O polietileno é uma resina termoplástica com ampla aplicação dentro do mercado mundial. Esta resina apresentou em 2015 cerca de 35,5% de todas as aplicações conferidas às resinas termoplásticas (ABIPLAST, 2015), sendo esta a mais utilizada dentre as demais. Este trabalho consistiu na modelagem da copolimerização de etileno com uma α -olefina (1-hexeno) como comonômero, visando a predição de massas molares médias, polidispersão e teor de incorporação de comonômero no polímero resultante. A principal motivação para o desenvolvimento deste código foi o de possuir um modelo preditivo que pudesse ser utilizado para apontar, por meio de otimização, faixas de operação que permitam atingir massas molares de interesse em uma resina de PELBD resultante da polimerização de uma mistura de catalisadores metalocênicos dentro de um mesmo reator. Obteve-se desta forma um código capaz de prever as condições operacionais necessárias para se atingir os valores de massa molar destas resinas. Além destas condições, o código é capaz de simular uma distribuição de massa molar referente ao polímero resultante de cada um dos dois catalisadores metalocênicos empregados e também da soma de ambos os polímeros. As constantes cinéticas de um dos catalisadores foram obtidas na literatura (Saeb et al., 2015), enquanto que, para o segundo catalisador, suas constantes foram definidas usando uma metodologia que usava a análise de sensibilidade e simulações com diferentes conjuntos de valores para os parâmetros cinéticos com maior efeito sobre os parâmetros estruturais de interesse. Após estabelecidas as constantes cinéticas requeridas para o segundo catalisador da mistura, foi feita a otimização das condições operacionais. Propôs-se também a utilização de uma estratégia de controle da fração de massa molar da resina de PELBD resultante acima de determinadas faixas de massas molares, visando o controle mais fino das propriedades físicas desta resina. O erro obtido entre os valores dos parâmetros estruturais preditos nas condições definidas por otimização e os valores desejados para as resinas de teste variou entre 3% e 40%. Estes erros relativamente elevados podem indicar uma limitação da estratégia de controle estrutural via mistura de catalisadores, pelo menos considerando uma mistura de somente 2 catalisadores.

Lista de Figuras

Figura 1 – Representação da estrutura genérica de homopolímeros sendo A o monômero.	3
Figura 2 – Representação da estrutura genérica de copolímeros sendo A o monômero e B o comonômero.	4
Figura 3 – Estrutura de cadeias poliméricas típicas de PELBD e PEBD (A. L. N. Silva, 1999). 6	
Figura 4 – Esquema representativo de catalisadores metalocênicos onde M é o metal de transição e L é um ligante (Silveira, 2008).....	10
Figura 5 – Estrutura em forma de gaiola do Metil-aluminoxano (Zurek et al., 2004).	11
Figura 6 – Mistura de poliolefinas com ampla distribuição de massa molar resultantes de um conjunto de reatores em cascata (Stürzel et al., 2016).	12
Figura 7 – Adaptação de modelo padrão das etapas envolvidas nas reações de polimerização por coordenação: C, catalisador; C*, sítio ativo; M _k , monômero ou comonômero; P* _{r,k} , cadeia viva de tamanho r e terminação k; P* _H , sítio hidreto metálico; D _{r,k} , cadeia morta de comprimento r e terminação k saturada; D _{r, k} , cadeia morta de comprimento r e terminação de vinila (Mckenna, 2012).	14
Figura 8 –Esquemas de mecanismos de reação envolvendo as etapas de ativação do catalisador, iniciação da cadeia polimérica e propagação por monômero (Mckenna, 2012).	15
Figura 9 – Fluxograma representativo das principais operações realizadas pelo código computacional; Fobj é a função objetivo.	16
Figura 10 – Esquema representando um reator de tanque agitado contínuo (CSTR).	20
Figura 11 – Sistema matricial referente às vazões molares de entrada no reator com C sendo uma matriz 16x16 referente a cada componente apresentado na Tabela 4.	23
Figura 12 – Esquema representando uma distribuição de massa molar com fração mássica x acima de n _{inf}	26

Lista de Tabelas

Tabela 1 – Equações matemáticas do conjunto de massas molares médias (M_n , M_w e M_z) e da polidispersão (PD).....	7
Tabela 2 – Reações esquematizadas das etapas da reação de polimerização de polietileno	17
Tabela 3 – Taxas de reação para cada componente presente nas etapas de polimerização de polietileno com 1-hexeno.....	18
Tabela 4 – Vazões molares de entrada no reator para cada componente presente nas etapas de polimerização de polietileno com 1-hexeno	21
Tabela 5 – Constantes pré-exponenciais calculadas das etapas de polimerização de polietileno catalisadas por $\text{EtInd}_2\text{ZrCl}_2$	25
Tabela 6 – Massas molares, teor de incorporação de comonômero e polidispersão de resinas de PE obtidos a partir de copolimerização com 1-hexeno	27
Tabela 7 – Intervalos de variação e número de níveis testados para as constantes cinéticas selecionadas com base na análise de sensibilidade para serem manipuladas na definição do Catalisador 2.....	29
Tabela 8 – Valores das constantes cinéticas obtidas para as resinas R1 e R2 com a Fobj 1, que não possui um controle de fração de massa molar em uma região de maior massa molar, e com a Fobj 2, que possui este controle.	30
Tabela 9 – Condições ótimas determinadas por MATLAB para a obtenção dos parâmetros estruturais desejados para cada resina.....	30
Tabela 10 – Valores das massas molares médias, polidispersão e teor de incorporação de comonômero desejadas e obtidas para as resinas R1 e R2 em ambos os métodos utilizados; X é a fração de massa molar da resina que possui valores acima de 5000 unidades repetitivas.	31

Lista de Símbolos

Abaixo constam os símbolos presentes neste trabalho de conclusão:

$[C_6]$	Concentrações de comonômero no meio reacional [mol.m ⁻³]
$[H_2]$	Concentração de Hidrogênio na fase líquida do meio reacional [mol.m ⁻³]
$S^*_{i,j}$	Sensibilidade do parâmetro de resposta estudado <i>i</i> de acordo com a perturbação provocada na variável estudada <i>j</i>
\hat{v}_i	Vetor de variáveis de resposta estudadas na análise de sensibilidade
C_i	Taxa molar de consumo do componente <i>i</i> dentro do reator [mol.s ⁻¹]
E_a	Energia de ativação genérica da Equação de Arrhenius
G_i	Taxa molar de geração do componente <i>i</i> dentro do reator [mol.s ⁻¹]
$[M]$	Concentração de monômero na fase líquida do meio reacional [mol.m ⁻³]
M_i	Massa molar de cadeias poliméricas de tamanho <i>i</i> [g.mol ⁻¹]
\overline{Mn}	Massa molar numérica média [g.mol ⁻¹]
\overline{Mw}	Massa molar ponderal média [g.mol ⁻¹]
\overline{Mz}	Massa molar-Z média [g.mol ⁻¹]
P_{H_2}	Pressão parcial de Hidrogênio no meio reacional [bar]
P_M	Pressão parcial de monômero no meio reacional [bar]
Q_{C_6}	Vazão molar de entrada de comonômero no reator [mol.s ⁻¹]
S_i	Vazão molar de saída do componente <i>i</i> do reator [mol.s ⁻¹]
X_n	Variável composta pela repetição de <i>n</i> unidades
a_j	Vetor de variáveis estudadas na análise de sensibilidade
f_n	Função densidade de probabilidade descrevendo o número de cadeias de polímero de <i>n</i> unidades repetitivas
n_i	Número de cadeia poliméricas de tamanho <i>i</i>
w_n	Fração mássica de polímeros de <i>n</i> unidades repetitivas
μ_i	Momento de ordem <i>i</i> (0, 1, 2 e 3) da distribuição de cadeia de polímero vivo
μ_{iA}	Momento de ordem <i>i</i> (0, 1, 2 e 3) da distribuição de cadeia de polímero vivo terminado em monômero
μ_{iB}	Momento de ordem <i>i</i> (0, 1, 2 e 3) da distribuição de cadeia de polímero vivo terminado em comonômero
$[i]$	Concentração do componente <i>i</i> dentro do meio reacional [mol.m ⁻³]
A	Monômero genérico A
B	Comonômero genérico B
C	Matriz referente a cada componente presente no meio reacional
C_H^*	Sítio hidreto metálico
D	Matriz referente as vazões molares de cada componente na entrada do reator
D_n	Cadeia polimérica sem atividade de tamanho <i>n</i> (polímero morto)
E_j	Vazão molar de entrada do componente <i>j</i> (<i>j</i> = Sp, S _A , M _A , M _B , D _n , etc.) para dentro do reator
F _{pol1}	Fração mássica de polímero 1 utilizada na resina polimérica final
F _{pol2}	Fração mássica de polímero 2 utilizada na resina polimérica final
H ₂	Hidrogênio

k	Constante cinética genérica da Equação de Arrhenius
k_0	Constante cinética pré-exponencial genérica da Equação de Arrhenius
k_a	Constante cinética da etapa de ativação do sítio ativo [s^{-1}]
k_d	Constante cinética da etapa de desativação [s^{-1}]
k_H	Constante cinética da etapa de iniciação de um sítio hidreto metálico [$m^3 \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$]
k_{ia}	Constante cinética da etapa de iniciação da cadeia polimérica por monômero [$m^3 \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$]
k_{ib}	Constante cinética da etapa de iniciação da cadeia polimérica por comonômero [$m^3 \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$]
k_{paa}	Constante cinética da etapa de propagação do tipo monômero/monômero [$m^3 \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$]
k_{pab}	Constante cinética da etapa de propagação do tipo monômero/comonômero [$m^3 \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$]
k_{pba}	Constante cinética da etapa de propagação do tipo comonômero/monômero [$m^3 \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$]
k_{pbb}	Constante cinética da etapa de propagação do tipo comonômero/comonômero [$m^3 \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$]
k_t	Constante cinética da etapa de transferência por comonômero [$m^3 \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$]
k_{tH_2}	Constante cinética da etapa de terminação por Hidrogênio [$m^3 \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$]
k_β	Constante cinética da etapa de terminação por β -hidreto [s^{-1}]
M_A	Monômero (eteno)
M_B	Comonômero (1-hexeno)
MM	Massa molar de monômero [$g \cdot mol^{-1}$]
n_{inf}	Número inferior de unidades repetitivas de uma cadeia polimérica desejada para determinada fração de massa molar
n_{sup}	Número superior de unidades repetitivas de uma cadeia polimérica desejada para uma determinada fração de massa molar
p	Conversão obtida na polimerização (Distribuição de Flory-Schulz)
$P(n)$	Função probabilística referente a fração molar de polímeros de n monômeros (Distribuição de Flory-Schulz)
$P^*_{1,k}$	Cadeia de polímero vivo de tamanho 1
$P_{1,A}$	Cadeia polimérica inicial com terminação por monômero
$P_{1,B}$	Cadeia polimérica inicial com terminação por comonômero
P_d	Polidispersão
$P_{n,A}$	Cadeia polimérica de tamanho n com terminação por monômero
$P_{n,B}$	Cadeia polimérica de tamanho n com terminação por comonômero
$P_{n+1,A}$	Cadeia polimérica de tamanho $n+1$ com terminação por monômero
$P_{n+1,B}$	Cadeia polimérica de tamanho $n+1$ com terminação por comonômero
$P_{n-1,A}$	Cadeia polimérica de tamanho $n-1$ com terminação por monômero
$P_{n-1,B}$	Cadeia polimérica de tamanho $n-1$ com terminação por comonômero
Q	Vazão volumétrica de entrada no reator [$m^3 \cdot s^{-1}$]
R	Constante universal dos gases ideais [$atm \cdot L \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$]
r_{C21}	Razão molar entre catalisador 2 e catalisador 1
R_i	Taxa de variação da concentração do componente i dentro do reator ($i = Sp, S_A, M_A, M_B, D_n$, etc.)
S_A	Sítio ativo do catalisador
S_D	Sítio desativado do catalisador

S_H	Sítio de hidreto metálico
S_p	Sítio metálico do catalisador
T	Temperatura do meio reacional (K)
T_c	Teor de incorporação de comonômero [%]
V	Volume do reator [m^3]
λ_i	Momento de ordem i (0, 1, 2 e 3) da distribuição de cadeia de polímero morto
$RC1$	Taxa de consumo de comonômero pelo catalisador 1 [$mol.m^{-3}.s^{-1}$]
$RC2$	Taxa de consumo de comonômero pelo catalisador 2 [$mol.m^{-3}.s^{-1}$]
$RM1$	Taxa de consumo de monômero pelo catalisador 1 [$mol.m^{-3}.s^{-1}$]
$RM2$	Taxa de consumo de monômero pelo catalisador 2 [$mol.m^{-3}.s^{-1}$]
τ	Razão entre as taxas de transferência sobre as taxas de propagação (Mckenna, 2012)

Lista de Abreviaturas e Siglas

Abaixo constam as abreviaturas presentes neste trabalho de conclusão:

Cp	Anel de ciclopentadienila
CSTR	Reator de tanque agitado contínuo
DMM	Distribuição de massa molar
MAO	Metil-aluminoxano
PE	Polietileno
PEAD	Polietileno de alta densidade
PEBD	Polietileno de baixa densidade
PELBD	Polietileno de baixa densidade linear
PEUAMM	Polietileno de ultra alta massa molar
PEUBD	Polietileno de ultra baixa densidade
PFR	Reator tubular ideal
PP	Polipropileno
TEAL	Trietilalumínio
Tm	Temperatura de fusão

1 Introdução

O plástico é um material que veio conquistando espaço dentro do mercado mundial desde o seu surgimento e que se encontra, atualmente, em uma posição na qual é um material indispensável no dia-a-dia da população. Dentre as resinas poliméricas que se encontram no mercado, o polietileno é o material mais utilizado, representando cerca de 35,5% das aplicações gerais de resinas termoplásticas (ABIPLAST, 2015).

Os polietilenos comercialmente disponíveis podem ser divididos em três grupos principais: polietileno de alta densidade (PEAD), polietileno de baixa densidade (PEBD) e polietileno de baixa densidade linear (PELBD). Estes tipos de polietileno se distinguem entre si principalmente devido à sua arquitetura molecular. O PEAD possui cadeias lineares com poucas ramificações, permitindo desta forma o empacotamento entre as cadeias de polímero, resultando em sua maior densidade com relação aos outros tipos de polietileno. O PELBD, assim como o PEAD, possui cadeias lineares; entretanto, devido à incorporação de 1-alcenos de cadeia maior que o eteno como comonômeros, geram-se ramificações curtas que diminuem a densidade do polímero com relação ao PEAD. Por outro lado, o PEBD possui diversas ramificações longas em sua estrutura, de maneira que possui um arranjo mais amorfo quando comparado com os outros tipos de polietileno (Coutinho et al., 2003).

Além da arquitetura molecular, outros aspectos fundamentais na definição das propriedades e das aplicações de um dado tipo de polietileno são a sua distribuição de massa molar, valores de massas molares médias e a incorporação de comonômero. O valor da massa molar média possui impactos nas propriedades da resina e, por consequência, em suas aplicações (Stürzel, Mihan, & Mülhaupt, 2016). Um exemplo da influência da massa molar média pode ser analisada na resina UTEC® (Braskem, 2015), que é um polietileno de ultra alta massa molar (PEUAMM). As massas molares médias das resinas UTEC 3040 e UTEC 6541 são de 3×10^6 e 8×10^6 g/mol, respectivamente. Mesmo que ambas as resinas sejam do mesmo tipo de PE o primeiro *grade* é empregado em peças que exigem alta resistência ao impacto (filtros e chapas) enquanto que o segundo em peças que exigem alta resistência à abrasão (chapas e tarugos).

A polidispersão, associada à distribuição de massa molar, e o número de modas da distribuição interferem principalmente na processabilidade das resinas. Uma maior polidispersão implica na maior presença de cadeias de menor massa molar, resultando em seu aumento de processabilidade (Stürzel, Mihan, & Mülhaupt, 2016). Resinas bimodais, por sua vez, apresentam uma melhor processabilidade em comparação com resinas monomodais, pois a bimodalidade representa a presença de frações de peso molecular com elevada distinção de massa molar entre si, mas que se encontram em uma mistura a nível molecular (Fortuny et al., 2004), fazendo com que a resina combine boas propriedades mecânicas com boa processabilidade.

A manipulação da distribuição de massa molar e polidispersão pode ser realizada de diferentes maneiras. A utilização de reatores em série operando em diferentes condições de temperatura e pressão parcial de monômero e hidrogênio é um método utilizado para a obtenção de resinas bimodais (Silveira, 2008). Em contrapartida, pode-se realizar uma mistura de resinas distintas obtidas por diferentes catalisadores. No entanto este método geralmente leva a piores resultados, muitas vezes oriundos de uma má miscibilidade entre as resinas. Uma outra alternativa existente é a produção de misturas diretamente no reator, através do uso de mais de um tipo de catalisador, os quais gerem polímeros diferentes em termos de distribuição de massa molar e incorporação de comonômero nas mesmas condições de operação (temperatura e concentrações de monômero, comonômero e hidrogênio). Esta última estratégia dispensa a necessidade de

se utilizar mais de um reator em série, resultando em uma maior economia de capital investido. Por isso, é um tópico que é foco de diversos trabalhos voltados para a produção de poliolefinas com propriedades físicas e mecânicas controladas.

Devido às vantagens apresentadas previamente, o emprego de um único reator para a produção de resinas de PELBD foi o foco deste trabalho. A otimização dos parâmetros operacionais, necessários para a obtenção de massas molares específicas, foi realizada através de uma aproximação computacional da cinética de reação envolvendo a mistura de dois catalisadores metalocênicos que apresentaram respostas distintas de massas molares e incorporação de comonômero quando submetidas nas mesmas condições de temperatura e concentração de monômero, comonômero e hidrogênio.

2 Conceitos Fundamentais e Revisão Bibliográfica

Neste capítulo são apresentados alguns conceitos que são importantes para a compreensão do trabalho e uma seção específica de revisão bibliográfica, no final do capítulo, focada no estudo do uso de misturas de catalisadores para a produção e controle estrutural de poliolefinas.

2.1 Terminologia

Algumas definições básicas serão discutidas visando o melhor entendimento dos assuntos englobados neste capítulo.

2.1.1 Sítio Ativo

É o ponto na superfície de um catalisador onde existe a maior probabilidade de desencadeamento uma reação química. Normalmente se trata de uma região eletronicamente instável capaz de atrair monômeros para se coordenarem e iniciar ou propagar cada vez mais a cadeia polimérica. Os sítios ativos dos catalisadores metalocênicos normalmente consistem em um íon metálico resultante da ação de um ativador como um alquil, por exemplo.

2.1.2 Suporte

Matriz inerte (ou não) que é utilizada como base para catalisadores heterogêneos. Um catalisador homogêneo é colocado em contato com esta matriz e, através de diversas possíveis técnicas existentes na literatura, é nela “ancorado”, formando um catalisador heterogêneo. Sua utilização altera diversas propriedades como seletividade e resistência térmica do catalisador, controle de morfologia do polímero formado, entre outros. A heterogeneização do catalisador, no entanto, está atrelada a uma queda em sua atividade (Silveira, 2008).

2.1.3 Homopolimerização

Polimerização que utiliza apenas um tipo de monômero. Este tipo de polimerização, no caso de polímeros lineares, resulta em resinas mais cristalinas devido à baixa quantidade de cadeias ramificadas. Considerando um monômero “A”, pode-se exemplificar uma cadeia polimérica homogênea como representado na Figura 1:



Figura 1 – Representação da estrutura genérica de homopolímeros sendo A o monômero.

2.1.4 Copolimerização

Polimerização que emprega dois ou mais tipos de monômeros. Normalmente um deles se encontra em maior predominância que o outro. O monômero usado em menor quantidade é geralmente denominado comonômero. No caso do polietileno, as reações de copolimerização resultam em resinas mais amorfas visto que a incorporação de

comonômeros, que são geralmente α -olefinas, insere ramificações curtas na cadeia do polímero. Os copolímeros podem ser do tipo aleatório (sem sequência definida), alternado (sequência intercalada entre monômero e comonômero), em bloco (ocorrência de grandes sequências de um dos monômeros seguido de uma grande sequência de comonômero) ou de enxerto (ramificação de um homopolímero com cadeias obtidas a partir do comonômero).

Considerando o monômero principal “A” e um comonômero “B”, pode-se esquematizar como exemplos de um copolímero os tipos apresentados na Figura 2.

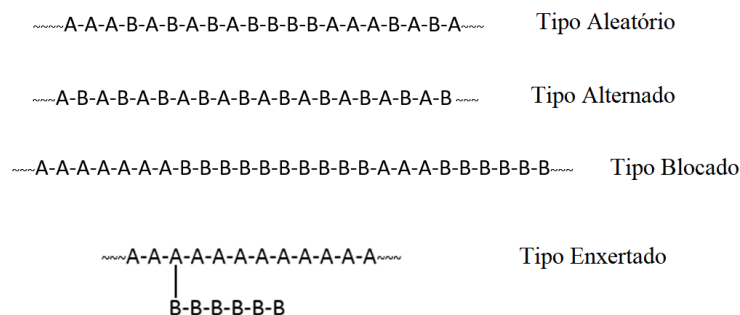


Figura 2 – Representação da estrutura genérica de copolímeros sendo A o monômero e B o comonômero.

2.2 Características gerais desejadas de um polímero

As propriedades físicas esperadas de uma resina termoplástica variam de acordo com a sua futura aplicação. Mesmo assim algumas propriedades como a boa processabilidade e elevada resistência são desejadas na maioria dos casos.

A boa processabilidade da resina é desejada pois evita a necessidade de se utilizar elevadas temperaturas durante sua extrusão, evitando um gasto energético elevado e também a possível degradação da resina. Distribuições largas de massa molar são indicadores de uma boa processabilidade.

Resinas que apresentam elevadas propriedades mecânicas são atrativas pois estas resistem a condições mais extremas, resultando em um aumento do valor agregado ao produto. Elevadas frações de massas molares de alta massa molar indicam elevadas propriedades mecânicas, entretanto dificultam a processabilidade. Por isso deve-se obter um equilíbrio destas duas características, visando uma boa processabilidade e também elevadas propriedades mecânicas.

2.3 Polietileno

O polietileno (PE) é resultado da reação de polimerização de moléculas de etileno (C_2H_4), que pode ser obtido através da reação de craqueamento da nafta ou através da desidratação do álcool etílico obtido da cana-de-açúcar.

Os parâmetros reacionais, assim como o sistema catalítico empregado, impactam diretamente no tipo de resina obtida. O polietileno é classificado basicamente de acordo

com sua densidade e características de suas ramificações. As classificações principais existentes são o polietileno de baixa densidade (PEBD), polietileno de alta densidade (PEAD), polietileno linear de baixa densidade (PELBD), polietileno de ultra alta massa molar (PEUAMM) e polietileno de ultra baixa densidade (PEUBD). Abaixo serão citadas algumas das características de algumas destas resinas.

2.3.1 PEBD

O PEBD é caracterizado por possuir uma grande quantidade de ramificações provenientes das reações de transferência de cadeia que ocorrem no processo de polimerização radicalar do eteno a altas pressões de operação (variando de 1000 a 3000 atm) e da natureza altamente exotérmica da reação (Coutinho, Mello, & Santa Maria, 2003). Devido à presença de longas ramificações em sua estrutura, o PEBD possui baixa cristalinidade, alta resistência ao impacto, alta flexibilidade, tenacidade e boa processabilidade, podendo ser processado por extrusão, moldagem por sopro e por injeção.

O PEBD é um polímero com temperatura de fusão (T_m) na região de 110 a 115°C. É amplamente empregado na forma de filmes para embalagens utilizadas no setor agrícola, alimentício e hospitalar. Também é empregado em brinquedos e em revestimentos de fios e cabos. O PEBD é obtido via radicais livres (Coutinho et al., 2003).

2.3.2 PEAD

Diferente do PEBD, o PEAD é produzido a baixas pressões de processo (1 a 30 atm) e baixas temperaturas reacionais (50 a 100 °C), via polimerização por coordenação com catalisadores Ziegler-Natta ou metallocênicos. O PEAD apresenta cadeias lineares, com maior capacidade de empacotamento, tendo maior grau de cristalinidade e, conseqüentemente, maior densidade quando comparado aos demais tipos de PE. A maior cristalinidade traz consigo variações de suas propriedades físicas, sendo que filmes produzidos com PEAD, por exemplo, são translúcidos e possuem menor transparência que filmes confeccionados a partir do PEBD (Coutinho et al., 2003).

O PEAD possui maior dureza e resistência em relação ao PEBD. Devido a estas características ele é empregado em produtos que exigem maior resistência à certas intempéries, como empilhamento, queda e ação de produtos químicos. Desta forma é amplamente empregado na produção de baldes, bacias, bandejas, brinquedos, jarros, potes, tambores de 60 a 250 litros, entre outros.

2.3.3 PELBD

O PELBD é resultado de uma copolimerização entre moléculas de etileno e uma α -olefina (propeno, 1-buteno, 1-hexeno ou 1-octeno são os mais utilizados) resultando em moléculas com cadeias lineares, mas com ramificações curtas. A Figura 3 mostra a diferença das cadeias poliméricas de PELBD com PEBD.

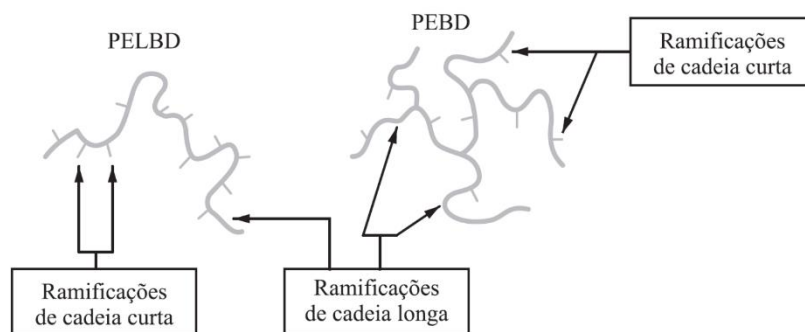


Figura 3 – Estrutura de cadeias poliméricas típicas de PELBD e PEBD (A. L. N. Silva, 1999).

O PELBD é obtido, assim como o PEAD, através de um sistema de catalisadores de coordenação. O tipo de catalisador de coordenação empregado para a sua produção influencia na distribuição das ramificações ao longo da cadeia polimérica, sendo que a distribuição resultante do uso de catalisadores metallocênicos é mais homogênea quando comparada com a obtida com o uso de catalisadores Ziegler-Natta. Em contrapartida a escolha da α -olefina e sua concentração no meio reacional determinarão, respectivamente, o comprimento destas ramificações e o número das mesmas incorporadas ao longo da cadeia polimérica. Esta diferença de homogeneidade de ramificações influencia em propriedades morfológicas como a cristalinidade, rigidez, dureza e resistência à tração. Ramificações menores levam a arranjos mais ordenados entre as cadeias, permitindo uma estrutura mais cristalina. Logo, o PELBD apresenta melhores propriedades mecânicas e maiores temperaturas de fusão (Inoue, 1999) com relação ao PEBD, porém possui maior dificuldade de processamento.

O PELBD possui alta capacidade de selagem a quente, transparência, flexibilidade e dureza (Simanke, Lemos, & Pires, 2013). Devido a estas características este tipo de resina é atrativo a ponto de ser vantajoso contornar sua dificuldade de processamento. É utilizado em filmes industriais, filmes para empacotamento de alimentos, fraldas descartáveis, absorventes, lonas, brinquedos, artigos farmacêuticos, revestimento de fios, entre outros (Coutinho, Mello, & Santa Maria, 2003).

Considerando-se a sua elevada aplicabilidade, propriedades térmicas (Simanke et al., 2013) e forte presença no mercado (Simanke et. al, 1999), o PELBD foi escolhido como o tipo de polietileno a ser replicado através de método computacional durante este trabalho.

2.4 Distribuição de Massa Molar (DMM)

2.4.1 Parâmetros representativos e importância

A polimerização é uma reação química que consiste na união de inúmeras moléculas (monômeros) formando uma macromolécula de alta massa molar. No caso da polimerização em cadeia, seja radicalar ou por coordenação, é comum separar o processo de formação de cadeias nas etapas de iniciação ou ativação do catalisador, propagação da cadeia polimérica e terminação. Entretanto, como em qualquer instante de tempo, existem no reator inúmeras cadeias em crescimento. Sabendo-se que estas etapas

reacionais ocorrem simultaneamente e que o crescimento de cadeias se dá por um processo de natureza aleatória, a resina final apresenta uma distribuição de massa molar.

A distribuição de massa molar é diretamente ligada às propriedades físicas e de processabilidade da resina de polietileno. A massa molar média, assim como a polidispersão, afetam, por exemplo, o inchamento da resina na saída de uma extrusora (Doelder & Koopmans, 2008), a resposta visco-elástica (Otegui, Ramos, Vega, & Martínez-salazar, 2013), processabilidade e propriedades mecânicas de resinas de PELBD. Desta forma o controle da distribuição de massa molar do polímero se mostra necessário para direcionar as propriedades da resina polimérica final para os valores desejados de acordo com sua futura aplicação.

A distribuição de massa molar (DMM) é caracterizada principalmente por dois parâmetros: a massa molar média e a polidispersão, relacionada à largura da distribuição de massa molar. Para permitir uma caracterização mais completa da DMM podem ser utilizados vários tipos de médias. Na prática industrial, geralmente as três primeiras médias definidas a partir de momentos da distribuição (\overline{Mn} , \overline{Mw} e \overline{Mz}) e a polidispersão são os parâmetros mais utilizados para caracterização da DMM. As definições desses parâmetros são apresentadas na Tabela 1, onde n_i equivale ao número de cadeias poliméricas de tamanho “i” e M_i equivale a massa molar das cadeias poliméricas de tamanho “i”.

Tabela 1 – Equações matemáticas do conjunto de massas molares médias (\overline{Mn} , \overline{Mw} e \overline{Mz}) e da polidispersão (PD)

Parâmetro	Simbolo	Equação de cálculo
Massa Molar Média em Número	\overline{Mn}	$\overline{Mn} = \frac{\sum_{i=0}^{\infty} n_i M_i}{\sum_{i=0}^{\infty} n_i} \quad (1)$
Massa Molar Média em Massa	\overline{Mw}	$\overline{Mw} = \frac{\sum_{i=0}^{\infty} n_i M_i^2}{\sum_{i=0}^{\infty} n_i M_i} \quad (2)$
Massa Molar Z	\overline{Mz}	$\overline{Mz} = \frac{\sum_{i=0}^{\infty} n_i M_i^3}{\sum_{i=0}^{\infty} n_i M_i^2} \quad (3)$
Polidispersão	PD	$PD = \frac{\overline{Mw}}{\overline{Mn}} \quad (4)$

Estas médias, como pode ser observado nas Equações (1)-(3), podem ser obtidas pelo método estatístico dos momentos aplicado à DMM. Neste caso, considera-se a definição dos momentos da distribuição, dados pela seguinte expressão (Fernandes & Lona, 2004):

$$\mu_i = \sum n^i X_n \quad (5)$$

onde μ_i é o momento de ordem i; X_n é a variável composta da repetição de n unidades; n é o número de repetições da unidade. A partir desta definição, as três médias definidas na Tabela 1 podem ser escritas em termos de quocientes de momentos:

$$\overline{Mn} = MM \mu_1 / \mu_0 \quad (6)$$

$$\overline{Mw} = MM \mu_2 / \mu_1 \quad (7)$$

$$\overline{Mz} = MM \mu_3 / \mu_2 \quad (8)$$

onde MM é a massa molar de monômero utilizado na polimerização.

A média \overline{Mn} tem uma forte tendência de favorecer massas molares que se encontram em maior número de cadeia devido a sua própria definição matemática (Canevaloro, 2006). A média \overline{Mw} permite que a massa molar de cada fração tenha uma maior contribuição no valor final da média (Canevaloro, 2006). Por outro lado, \overline{Mz} oferece ainda mais peso à contribuição de cadeias maiores, de maneira que, analisada em conjunto com as duas médias anteriores (\overline{Mn} e \overline{Mw}), fornece informação sobre a forma da DMM, tais como largura e simetria.

De acordo com a definição matemática destas médias, pode-se inferir que $\overline{Mn} \leq \overline{Mw} \leq \overline{Mz}$. Desta forma o menor valor que a polidispersão pode atingir é “1”, somente ocorrendo quando todas as cadeias de polímeros possuem o mesmo comprimento (distribuição monodispersa).

A polidispersão afeta principalmente a processabilidade das resinas. Resinas que possuem elevada polidispersão apresentam melhor processabilidade, podendo ser submetidas a menores temperaturas durante a extrusão, gerando economia de energia e diminuição da degradação da resina durante o seu processamento.

Tanto a processabilidade como as características finais da resina dependem diretamente do tamanho das cadeias poliméricas e, conseqüentemente, de sua massa molar. Cadeias com menor massa molar possuem menor viscosidade, mas apresentam maior taxa de cristalização e maior rigidez (resistência de um corpo à deformação provocada a uma força aplicada sobre ele). Cadeias mais longas, em contrapartida, possuem maior tenacidade (resistência ao impacto capaz de levar o material à ruptura) e menor taxa de cristalização devido ao entrelaçamento de suas cadeias poliméricas (Stürzel, Mihan, & Mülhaupt, 2016). De acordo com estas características pode-se afirmar que cadeias de menor massa molar possuem melhor processabilidade. Porém as propriedades mecânicas superiores vinculadas a cadeias de maior peso tornam o produto final também atrativo. Busca-se, assim, uma combinação capaz de atribuir ao produto final boa fluidez (menor viscosidade) e elevadas propriedades mecânicas. Estas propriedades podem ser alcançadas através da mistura de diferentes resinas de diferentes tamanhos de cadeia ou pela incorporação de longas ramificações com a adição de um comonômero.

2.4.2 “Distribuição Mais Provável de Massa Molar” de Flory-Schulz

A distribuição de massa molar proposta por Flory-Schulz, também conhecida como a “distribuição mais provável de massa molar”, é um modelo probabilístico de existência de cadeias poliméricas de tamanho n. Este modelo é amplamente empregado para descrever a distribuição de massa molar de poliolefinas sintetizadas a base de catalisadores de coordenação *single site* (Asua, 2007). Esta distribuição é dada pela seguinte equação:

$$P(n) = p^{n-1}(1 - p) \quad (9)$$

onde a probabilidade $P(n)$ corresponde a fração molar de polímero de n monômeros, p corresponde a conversão obtida na polimerização e n ao número de monômeros da cadeia polimérica.

No caso específico do uso de catalisadores metalocênicos, a distribuição de Flory-Schulz pode ser expressa em termos dos parâmetros cinéticos da reação, de acordo à seguinte expressão (Mckenna, 2012):

$$f_n = \tau e^{-n\tau} \quad (10)$$

onde f_n representa a função densidade de probabilidade descrevendo o número de cadeias de polímero de tamanho n ; τ representa a razão entre as taxas de transferência sobre a taxa de propagação.

2.5 Teor de incorporação de comonômero

O controle das ramificações é importante devido à dependência das propriedades térmicas, físicas e mecânicas do PELBD com a distribuição das ramificações ao longo de sua cadeia, número e comprimento de suas ramificações (B. R. Silva, 2010). A escolha da α -olefina empregada influencia no comprimento das ramificações presentes na cadeia. Ramificações mais longas resultam, por exemplo, em estruturas menos cristalinas. A concentração de comonômero no meio reacional influencia no número de ramificações que serão incorporadas ao longo da cadeia (B. R. Silva, 2010). Além disso, o rendimento da reação é incrementado em maiores concentrações de comonômero até um ponto de rendimento máximo, após o qual se observa um declínio de atividade devido a um excesso de comonômero, que passa a atuar como veneno para a reação (M. S. L. Miranda, 1994).

O sistema catalítico empregado influencia na distribuição das ramificações ao longo da cadeia. No caso de catalisadores metalocênicos se observa uma distribuição mais homogênea de ramificações quando comparada com uma distribuição proveniente de uma reação catalisada por Ziegler-Natta.

O teor de incorporação de comonômero é um parâmetro empregado para controlar a percentagem de comonômero incorporado às cadeias do copolímero. Este parâmetro será um dos parâmetros de otimização empregados pelo código computacional neste trabalho de conclusão.

2.6 Catalisador

Catalisadores são agentes responsáveis pela alteração da velocidade ou da energia de ativação de reações químicas. Seu emprego é indispensável dentro da indústria química, pois torna diversas reações químicas viáveis economicamente devido ao menor tempo empregado na reação, menor energia (temperatura) que deve ser empregada ou simplesmente possibilitar reações que não ocorreriam naturalmente. No caso da polimerização de olefinas, sua escolha influencia diretamente na distribuição de massa molar, polidispersão e características das ramificações da cadeia de polímero resultante. Dentre os principais tipos de catalisadores de coordenação empregados para a produção

de PELBD pode-se mencionar os catalisadores do tipo: Ziegler-Natta, metalocênico ou Phillips.

Devido à predominância do uso dos catalisadores metalocênicos e Ziegler-Natta em comparação dos catalisadores Phillips, serão mencionados a seguir apenas as duas primeiras famílias de catalisadores.

2.6.1 Catalisador Ziegler-Natta

A definição clássica de catalisadores Ziegler-Natta consiste em complexos metálicos resultantes da reação de um metal de transição dos grupos IV a VIII da tabela periódica (normalmente denominado catalisador) com um composto organometálico (haletos de alquila ou alquil metálico) dos grupos I a III, conhecido também como cocatalisador ou ativador (Huang & Rempel, 1995).

Devido ao fato de terem diversos átomos de metal em sua estrutura são conhecidos por serem catalisadores *multi site*, ou seja, terem diversos possíveis sítios de coordenação. Isto resulta em cadeias poliméricas com alta heterogeneidade, levando a distribuições de massa molar largas. Esta alta distribuição de massa molar facilita o processamento da resina produzida através destes catalisadores.

Os catalisadores Ziegler-Natta possuem alto rendimento e são comumente empregados juntos com compostos doadores de elétrons (aminas, éteres e ésteres) que são capazes tanto de aumentar a atividade do catalisador quanto sua estereoseletividade e estereoespecificidade. Estes doadores de elétrons são comumente denominados de *donors* e são amplamente utilizadas para a produção de PE e PP.

2.6.2 Catalisador Metalocênico

Catalisadores metalocênicos são complexos organometálicos constituídos de um metal de transição (Ti, Zr, etc.) com dois ligantes ciclopentadienila (Cp) em uma conformação similar a um "sanduíche", podendo estes ter outros grupos funcionais ligados ao anel de Cp ou até mesmo uma ponte ligando ambos. Um exemplo do esquema de sua estrutura mais simplificada é apresentado na Figura 4.

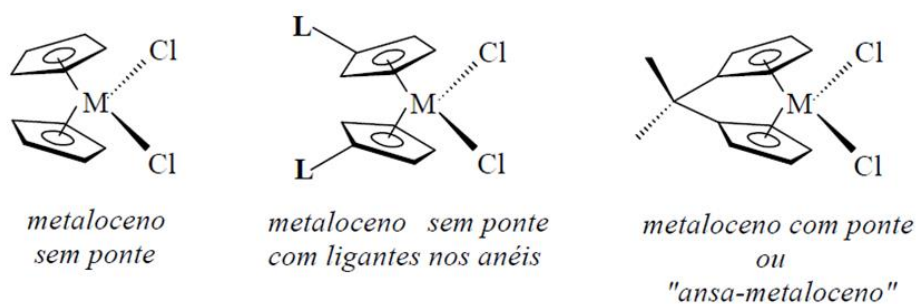


Figura 4 – Esquema representativo de catalisadores metalocênicos onde M é o metal de transição e L é um ligante (Silveira, 2008).

Além destes catalisadores existem aqueles denominados de pós- metalocênicos. Estes catalisadores já não possuem muitas vezes o característico anel de ciclopentadienila, mas ainda são catalisadores *"single site"*, característica intrínseca dos catalisadores metalocênicos, sendo por este motivo associados à família dos metalocenos.

Catalisadores “*single site*” possuem este nome devido ao fato de possuírem apenas um possível tipo de sítio suscetível à coordenação dos monômeros que irão formar a cadeia polimérica. Desta forma as moléculas de polímeros formados tendem a ser mais semelhantes entre si, formando uma amostra mais homogênea e, por consequência, com uma DMM mais estreita quando comparadas com polímeros obtidos com catalisadores Ziegler-Natta.

Os metallocenos são compostos que não chamaram muita atenção comercial em seu descobrimento (meados de 1950) pois não possuíam rendimento elevado (Natta et al., 1957). O primeiro complexo metalocênico descoberto foi o ferroceno e este havia despertado interesse de químicos no período devido à sua grande estabilidade (L. Miranda, 1999). Seus estudos culminaram em um Prêmio Nobel de química em 1973 concedido aos pesquisadores Ernst Otto Fischer e Geoffrey Wilkinson.

Inicialmente este catalisador foi estudado como um catalizador Ziegler-Natta (Montagna, A.A. & Floyd, 1994) em reações de polimerização de polietileno, entretanto sua atividade era muito baixa quando se empregava cocatalisadores do tipo organoalumínio simples (TEAL por exemplo). Estudos voltados para a obtenção de maiores taxas de atividade catalítica para metallocenos foram focados na obtenção de um cocatalisador capaz de provocar este aumento de atividade. Em meados de 1975 (Reichert et al., 1973) notou-se um aumento de atividade incomum ao se adicionar água neste cocatalisador. Este acontecimento foi estudado até que se percebeu que sistemas metalloceno/ AlR_3 possuíam uma resposta elevada de atividade na presença de traços de umidade. Após um tempo descobriu-se que ocorria a hidrólise de Al/Me_3 formando o metil-aluminoxano (MAO).

Em torno de 1980 o complexo de metil-aluminoxano (MAO) foi isolado por Sinn *et al* (Sinn et al., 1980). Este complexo é o cocatalisador mais utilizado nos dias atuais, levando a altos rendimentos quando utilizado com catalisadores metalocênicos em relações molares de Al/Zr em torno de 1000. Sua estrutura é até hoje discutida, mas a proposta mais aceita é a forma de gaiola. A Figura 5 mostra esta estrutura.

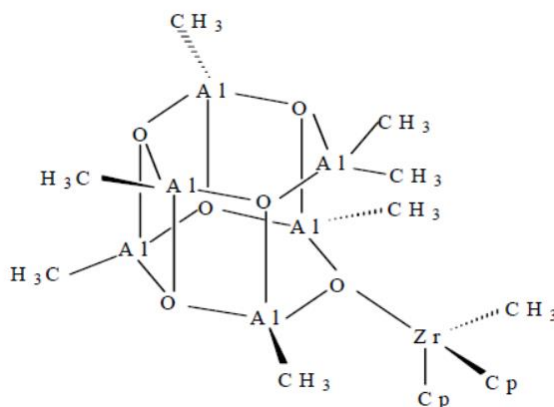


Figura 5 – Estrutura em forma de gaiola do Metil-aluminoxano (Zurek et al., 2004).

2.7 Estratégias de Controle de Distribuição de Massa Molar

Uma vez que a distribuição de massa molar resultante de reações que empregam catalisadores metalocênicos são estreitas (devido à natureza do catalisador), é necessária a adoção de uma estratégia para o controle da distribuição de massas molares visando a

obtenção de uma maior polidispersão. Pode-se citar como possíveis estratégias: o emprego de diversos reatores em série operando em condições de reação distintas, a blenda de dois polímeros resultantes de diferentes reações ou a mistura de dois catalisadores com respostas distintas entre si quando submetidos às condições reacionais adotadas dentro de um mesmo reator (Silveira, 2008).

A utilização de mais de um reator em série fornece resultados positivos e é empregada em diversas empresas de 2ª geração da indústria petroquímica. Sua utilização, porém, acarreta na necessidade de capital inicial aplicado elevado, além de dificuldade na operação devido à necessidade de um controle mais fino das condições de operação. Mesmo assim, seu uso é requerido dependendo das necessidades do produto final. A produção de PEAD com distribuição de massa molar bimodal é um exemplo de processo que emprega dois reatores em série (Mckenna, 2012).

A Figura 6 (adaptada de Stürzel et al., 2016) mostra um exemplo de mistura de resinas realizada através de reatores em cascata, assim como a contribuição de cada resina na distribuição de massa molar e também um esquema do comprimento das cadeias e seu impacto nas propriedades da resina.

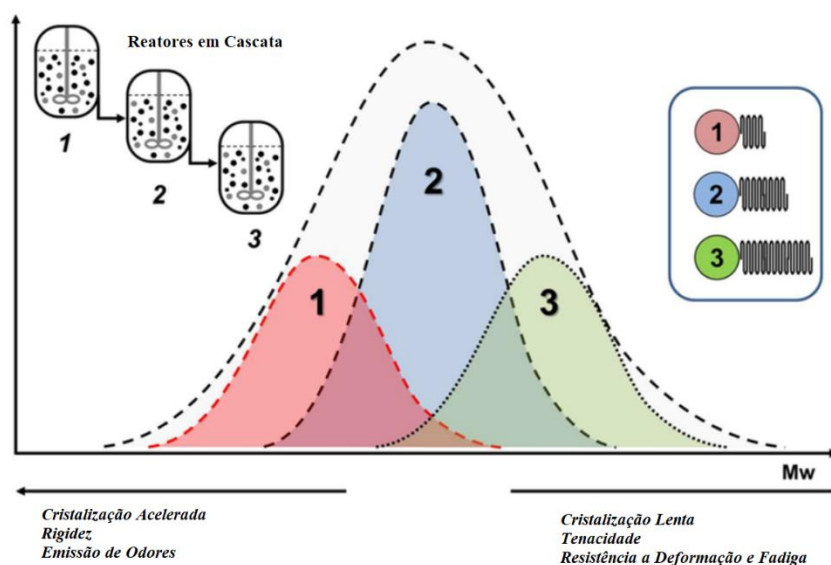


Figura 6 – Mistura de poliolefinas com ampla distribuição de massa molar resultantes de um conjunto de reatores em cascata (Stürzel et al., 2016).

A blenda de dois polímeros com diferentes massas molares pode ser realizada na etapa de extrusão. Porém, este método, não é muito eficiente, pois os *pellets* de maior massa molar não conseguem fundir no curto período de tempo de residência dentro do equipamento. Além disso, dependendo da natureza dos polímeros, é possível ainda não se obter total miscibilidade entre ambos.

A mistura de dois catalisadores com diferentes respostas em um único reator tem como vantagem a elevada homogeneidade da mistura entre as cadeias de polímero produzidas por cada catalisador. Em alguns casos, devido à predominância da atividade de um dos catalisadores nas condições reacionais aplicadas, esta estratégia pode levar a baixo nível de bimodalidade na resina obtida. Mesmo assim, a mistura de dois catalisadores tem se mostrado como um método promissor de controle de massa molar e

distribuição de massa molar e vem recebendo atenção na literatura (Milani; Silveira; Stürzel). Um dos motivos para tal é a sua vantagem do ponto de vista econômico.

Muitos estudos tentam alcançar uma distribuição bimodal misturando dois catalisadores de naturezas muito distintas como catalisadores metalocênicos com Ziegler-Natta para a produção de PP, por exemplo (Dong, Niu, & Dong, 2014).

No caso do PELBD, existem estudos direcionados ao emprego de sistemas catalíticos binários onde cada um dos catalisadores empregados possui uma função específica dentro da polimerização (técnica *in-situ*). Nesta técnica um único monômero é adicionado e este é convertido em uma α -olefina por um dos catalisadores enquanto o segundo promove o crescimento da cadeia polimérica utilizando monômero e também a α -olefina gerada pelo primeiro catalisador (Milani, 2010). A principal vantagem desta técnica é a economia resultante do não emprego de uma α -olefina de maior massa molar na reação de copolimerização, uma vez que ela será gerada durante o processo. Porém, esta técnica possui uma complexidade na escolha dos parâmetros operacionais. É necessário obter-se condições que permitam o controle da reatividade de cada catalisador de forma a evitar que o produto de um deles oprima a cinética do outro, além de apresentar a eficiência necessária para a geração de produto com características desejadas.

No final optou-se pela utilização de dois catalisadores dentro de um mesmo reator como a técnica para obter as médias de massas molares e polidispersão desejada. As suas vantagens econômicas associadas à sua baixa complexidade quando comparada pela técnica *in-situ* para a produção de PELBD foram os maiores motivadores para a escolha desta técnica. A estimação das condições operacionais demanda uma série de experimentos laboratoriais, tempo e matérias-primas uma vez que a quantidade de variáveis manipuladas é muito grande. Desta forma optou-se por uma aproximação computacional visando a economia de tempo empregado na otimização.

2.8 Cinética de Reação

O PE pode ser produzido em escala industrial através do emprego de iniciadores de radicais livres ou de catalisadores de coordenação. Iniciadores de radicais livres normalmente resultam em PEBD e, por não fazerem parte do escopo deste trabalho, não serão aprofundados. Catalisadores de coordenação, por sua vez, oferecem maior versatilidade no controle da estrutura molecular e também tamanho de cadeia polimérica (Asua, 2007). Os mecanismos de reação destes catalisadores já foram muito estudados desde a sua descoberta e já são, na sua maioria, dominados. A Figura 7 mostra uma adaptação do modelo padrão de etapas envolvidas na polimerização por coordenação (Mckenna, 2012).

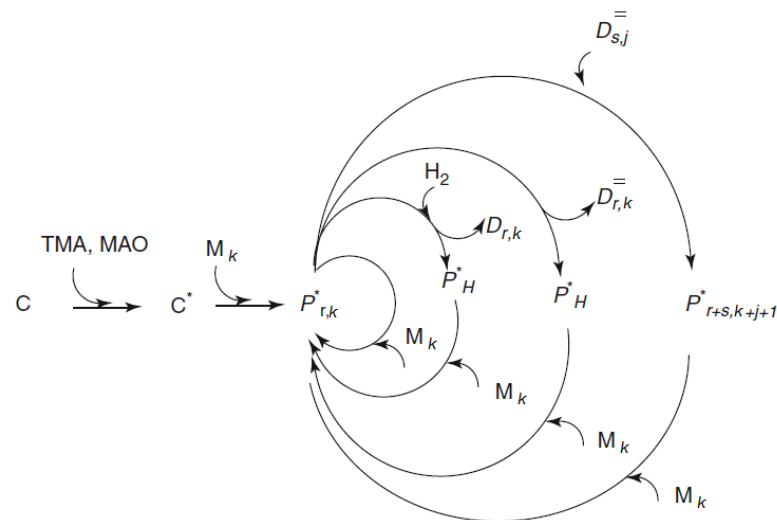


Figura 7 – Adaptação de modelo padrão das etapas envolvidas nas reações de polimerização por coordenação: C, catalisador; C*, sítio ativo; M_k , monômero ou comonômero; $P^*_{r,k}$, cadeia viva de tamanho r e terminação k; P^*_H , sítio hidreto metálico; $D_{r,k}$, cadeia morta de comprimento r e terminação k saturada; $\overline{D_{r,k}}$, cadeia morta de comprimento r e terminação de vinila (Mckenna, 2012).

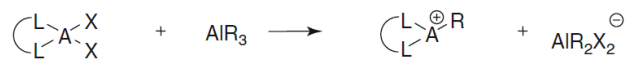
A primeira etapa da cinética de reação é a ativação do catalisador. Esta é uma etapa muito rápida e consiste na desestabilização eletrônica do metal de transição presente no catalisador, formando um composto catiônico capaz de atrair e reagir com os monômeros presentes no meio reacional.

Antes do início da reação o catalisador é colocado em contato (fora ou dentro do reator) com um ativador ou um cocatalisador. Este ativador alquila o catalisador, formando o sítio ativo e estabilizando o composto catiônico resultante. Além disto, o ativador tem características de ácido de Lewis; por isso é utilizado também como uma espécie de “coletor” (*scavenger*) de impurezas do meio reacional, como compostos oxigenados, sulfurados e nitrogenados que possuem características de doadores de elétrons (Mckenna, 2012).

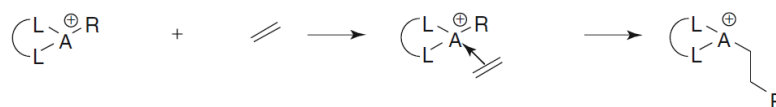
Subsequentemente ocorre a etapa de iniciação. Nesta etapa o monômero se coordena no sítio ativo do catalisador tendo sua ligação dupla coordenada no metal de transição. Ocorre, desta forma, a formação de uma cadeia de polímero vivo de tamanho 1 ($P^*_{1,k}$). Em reações que envolvem o uso de um comonômero ocorre uma competição entre as espécies de monômeros presentes no meio reacional. Esta competição não é restrita apenas à etapa de iniciação, ela ocorre também em etapas subsequentes como a de propagação e a de transferência. Nesses casos as taxas de propagação e de transferência dependem não só da espécie de monômero reagindo (monômero/comonômero), como também do último tipo de monômero presente na cadeia polimérica. O modelo que considera estas interações entre o monômero que está sendo inserido com o último monômero presente na cadeia é denominado Modelo Terminal. Existem outros modelos na literatura que envolvem também o efeito do penúltimo monômero da cadeia, mas este efeito é menos significativo, e, em muitos casos, é ignorado para a simplificação do modelo e também na aquisição de dados (Asua, 2007).

A etapa de propagação ocorre com a inserção de mais monômeros ou comonômeros nas cadeias vivas de polímeros, aumentando continuamente o tamanho da cadeia até que ela sofra uma reação de transferência. As reações de transferência mais comuns são as de transferência por hidrogênio e por eliminação por β – hidreto. O hidrogênio (H_2), ao

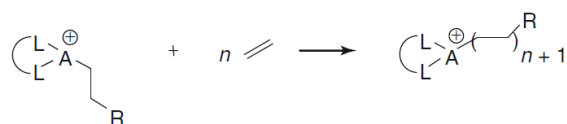
entrar em contato com o sítio ativo, tem um de seus átomos ligados ao fim da cadeia de polímeros, formando uma cadeia morta e o outro formando um hidreto metálico (C_H^*). A mesma molécula é gerada na etapa de eliminação por β – hidreto (Asua, 2007). A Figura 8 mostra um esquema dos mecanismos envolvidos nas etapas de ativação, iniciação e propagação da cadeia polimérica.



Ativação do catalisador pelo cocatalisador.



Iniciação da cadeia polimérica.



Propagação por monômero.

Figura 8 –Esquemas de mecanismos de reação envolvendo as etapas de ativação do catalisador, iniciação da cadeia polimérica e propagação por monômero (Mckenna, 2012).

3 Metodologia

3.1 Formulação do problema

Com base nos aspectos discutidos no Capítulo 2, o problema em estudo no presente trabalho foi a otimização de parâmetros operacionais na obtenção de resinas de polietileno através de misturas de catalisadores metallocênicos. Foi utilizado como caso de estudo a reação de copolimerização do eteno empregando 1-hexeno como α -olefina.

As etapas envolvidas na realização do trabalho foram as seguintes: (i) definição, implementação *software* MATLAB e teste do modelo cinético para o sistema de copolimerização com dois catalisadores; (ii) definição dos valores a serem utilizados para as constantes cinéticas requeridas no modelo implementado; e (iii) definição da estratégia de otimização, com a respectiva função objetivo (*Fobj*).

A Figura 9 mostra um fluxograma contendo as principais etapas realizadas pelo código computacional.

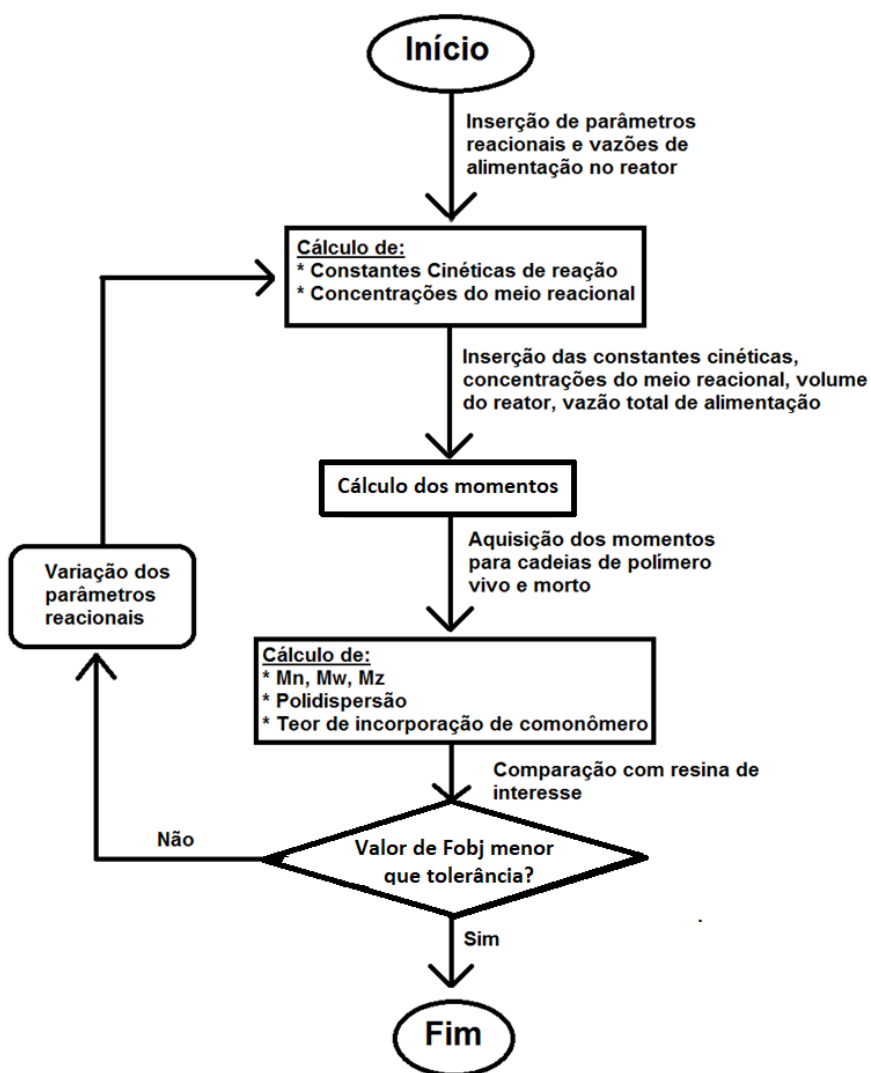


Figura 9 – Fluxograma representativo das principais operações realizadas pelo código computacional; Fobj é a função objetivo.

Na formulação do problema de otimização, estabeleceu-se como base para a definição da função objetivo os valores desejados de massas molares médias, polidispersão e incorporação de comonômero, enquanto temperatura, pressão de monômero e de hidrogênio, vazão de comonômero e razão de alimentação dos dois catalisadores foram os parâmetros operacionais manipulados na otimização.

3.2 Modelo cinético

As etapas da cinética de reação, com as respectivas constantes cinéticas, estão listadas na Tabela 2. As etapas da cinética de reação foram retiradas da literatura junto com os valores das constantes cinéticas para o Catalisador 1 (Saeb, Mohammadi, Ahmadi, Khorasani, & Stadler, 2015).

Tabela 2 – Reações esquematizadas das etapas da reação de polimerização de polietileno

Etapa de Polimerização	Reação Esquemática
Ativação do sítio ativo	$S_p \xrightarrow{ka} S_A \quad (11)$
Iniciação da cadeia polimérica	$S_A + M_A \xrightarrow{kia} P_{1,A} \quad (12)$
	$S_A + M_B \xrightarrow{kib} P_{1,B} \quad (13)$
Propagação ($n \geq 1$)	$P_{n,A} + M_A \xrightarrow{kpa} P_{n+1,A} \quad (14)$
	$P_{n,B} + M_A \xrightarrow{kpb} P_{n+1,A} \quad (15)$
	$P_{n,B} + M_B \xrightarrow{kpb} P_{n+1,B} \quad (16)$
	$P_{n,A} + M_B \xrightarrow{kpa} P_{n+1,B} \quad (17)$
Taxa de consumo de $P_{n,i}$ ($n \geq 2$)	$P_{n-1,A} + M_A \xrightarrow{kpa} P_{n,A} \quad (18)$
	$P_{n-1,B} + M_A \xrightarrow{kpb} P_{n,A} \quad (19)$
	$P_{n-1,B} + M_B \xrightarrow{kpb} P_{n,B} \quad (20)$
	$P_{n-1,A} + M_B \xrightarrow{kpa} P_{n,B} \quad (21)$
Transferência de comonômero	$P_{n,A} + M_B \xrightarrow{kt} D_n + S_A \quad (22)$
	$P_{n,B} + M_B \xrightarrow{kt} D_n + S_A \quad (23)$
Eliminação por β - hidreto	$P_{n,A} \xrightarrow{k\beta} D_n + S_H \quad (24)$
	$P_{n,B} \xrightarrow{k\beta} D_n + S_H \quad (25)$
Iniciação de um sítio hidreto metálico	$S_H + M_A \xrightarrow{kH} S_A \quad (26)$
	$S_H + M_B \xrightarrow{kH} S_A \quad (27)$
	$P_{n,A} \xrightarrow{kd} D_n + S_D \quad (28)$

Desativação	$P_{n,B} \xrightarrow{kd} D_n + S_D \quad (29)$
Terminação por Hidrogênio	$P_{n,A} + H_2 \xrightarrow{ktH_2} D_n + S_H \quad (30)$
	$P_{n,B} + H_2 \xrightarrow{ktH_2} D_n + S_H \quad (31)$

Através das equações apresentadas na Tabela 2, calculou-se as taxas de reação para cada componente considerando todas as suas reações de consumo e de formação. Sempre que possível substituiu-se os somatórios através do método dos momentos, obtendo-se as seguintes equações:

$$\sum_{n=1}^{\infty} P_{n,A} = \mu_{0A} \quad (32)$$

$$\sum_{n=1}^{\infty} P_{n,B} = \mu_{0B} \quad (33)$$

$$\sum_{n=1}^{\infty} n \cdot P_{n,A} = \mu_{1A} \quad (34)$$

$$\sum_{n=1}^{\infty} n \cdot P_{n,B} = \mu_{1B} \quad (35)$$

$$\sum_{n=1}^{\infty} n^2 P_{n,A} = \mu_{2A} \quad (36)$$

$$\sum_{n=1}^{\infty} n^2 P_{n,B} = \mu_{2B} \quad (37)$$

$$\sum_{n=1}^{\infty} n^3 P_{n,A} = \mu_{3A} \quad (38)$$

$$\sum_{n=1}^{\infty} n^3 P_{n,B} = \mu_{3B} \quad (39)$$

onde μ_{0A} , μ_{1A} , μ_{2A} e μ_{3A} são os momentos de ordem zero, um, dois e três, respectivamente, para as cadeias de polímero vivo terminado em monômero. E μ_{0B} , μ_{1B} , μ_{2B} e μ_{3B} são os momentos de ordem zero, um, dois e três para as cadeias de polímero vivo terminados em comonômero.

Os cálculos das taxas de consumo e de formação para cada componente das etapas de polimerização se encontram no Apêndice I. Os resultados finais se encontram na Tabela 3.

Tabela 3 – Taxas de reação para cada componente presente nas etapas de polimerização de polietileno com 1-hexeno

Componente	Taxa de Reação	
Sp	$R_{Sp} = -ka \times [Sp]$	(40)
S _A	$R_{SA} = +ka \times [Sp] - kia \times [SA] \times [MA] - kib \times [SA] \times [MB] + k_H \times [MA] \times [SH] + k_H \times [MB] \times [SH] + kt \times [MB] \times \mu_{0A} + kt \times [MB] \times \mu_{0B}$	(41)
M _A	$R_{MA} = -kia \times [SA] \times [MA] - kpa_a \times [MA] \times \mu_{0A} - kpba \times [MA] \times \mu_{0B} - k_H \times [MA] \times [SH]$	(42)
M _B	$R_{MB} = -kib \times [SA] \times [MB] - kpbb \times [MB] \times \mu_{0B} - kpab \times [MB] \times \mu_{0A} - kt \times [MB] \times \mu_{0A} - kt \times [MB] \times \mu_{0B} - k_H \times [MB] \times [SH]$	(43)
D _n	$R_{Dn} = +kt \times [MB] \times \mu_{0A} + kt \times [MB] \times \mu_{0B} + k_{\beta} \times \mu_{0A} + k_{\beta} \times \mu_{0B} + kd \times \mu_{0A} + kd \times \mu_{0B} + kt_{H_2} \times [H_2] \times \mu_{0A} + kt_{H_2} \times [H_2] \times \mu_{0B}$	(44)

S_H	$R_{S_H} = + k_\beta \times \mu_{0A} + k_\beta \times \mu_{0B} - k_H \times [M_A] \times [S_H] - k_H \times [M_B] \times [S_H] + kt_{H_2} \times [H_2] \times \mu_{0A} + kt_{H_2} \times [H_2] \times \mu_{0B}$	(45)
S_D	$R_{S_D} = + kd \times \mu_{0A} + kd \times \mu_{0B}$	(46)
H_2	$R_{H_2} = - kt_{H_2} \times [H_2] \times \mu_{0A} - kt_{H_2} \times [H_2] \times \mu_{0B}$	(47)
$P_{1,A}$	$R_{P_{1,A}} = + kia \times [S_A] \times [M_A] - k_{paa} \times [M_A] \times [P_{1,A}] - k_{pab} \times [M_B] \times [P_{1,A}] - kt \times [M_B] \times [P_{1,A}] - k_\beta \times [P_{1,A}] - kd \times [P_{1,A}] - kt_{H_2} \times [H_2] \times [P_{1,A}]$	(48)
$P_{1,B}$	$R_{P_{1,B}} = + kib \times [S_A] \times [M_B] - k_{pba} \times [M_A] \times [P_{1,B}] - k_{pbb} \times [M_B] \times [P_{1,B}] - kt \times [M_B] \times [P_{1,B}] - k_\beta \times [P_{1,B}] - kd \times [P_{1,B}] - kt_{H_2} \times [H_2] \times [P_{1,B}]$	(49)
μ_{0A}	$R_{\mu_{0A}} = + kia \times [S_A] \times [M_A] - k_{pab} \times [M_B] \times \mu_{0A} + k_{pba} \times [M_A] \times \mu_{0B} - kt \times [M_B] \times \mu_{0A} - k_\beta \times \mu_{0A} - kd \times \mu_{0A} - kt_{H_2} \times [H_2] \times \mu_{0A}$	(50)
μ_{0B}	$R_{\mu_{0B}} = + kib \times [S_A] \times [M_B] - k_{pba} \times [M_A] \times \mu_{0B} + k_{pab} \times [M_B] \times \mu_{0A} - kt \times [M_B] \times \mu_{0B} - k_\beta \times \mu_{0B} - kd \times \mu_{0B} - kt_{H_2} \times [H_2] \times \mu_{0B}$	(51)
μ_{1A}	$R_{\mu_{1A}} = + kia \times [S_A] \times [M_A] - k_{pab} \times [M_B] \times \mu_{1A} + k_{paa} \times [M_A] \times \mu_{0A} + k_{pba} \times [M_A] \times \mu_{1B} + k_{pba} \times [M_A] \times \mu_{0B} - kt \times [M_B] \times \mu_{1A} - k_\beta \times \mu_{1A} - kd \times \mu_{1A} - kt_{H_2} \times [H_2] \times \mu_{1A}$	(52)
μ_{1B}	$R_{\mu_{1B}} = + kib \times [S_A] \times [M_B] - k_{pba} \times [M_A] \times \mu_{1B} + k_{pab} \times [M_B] \times \mu_{1A} + k_{pab} \times [M_B] \times \mu_{0A} - kt \times [M_B] \times \mu_{1B} - k_\beta \times \mu_{1B} - kd \times \mu_{1B} - kt_{H_2} \times [H_2] \times \mu_{1B}$	(53)
μ_{2A}	$R_{\mu_{2A}} = + kia \times [S_A] \times [M_A] - k_{pab} \times [M_B] \times \mu_{2A} + 2 \times k_{paa} \times [M_A] \times \mu_{1A} + k_{paa} \times [M_A] \times \mu_{0A} + k_{pba} \times [M_A] \times \mu_{2B} + 2 \times k_{pba} \times [M_A] \times \mu_{1B} + k_{pba} \times [M_A] \times \mu_{0B} + k_{pba} \times [M_A] \times \mu_{0B} - kt \times [M_B] \times \mu_{2A} - k_\beta \times \mu_{2A} - kd \times \mu_{2A} - kt_{H_2} \times [H_2] \times \mu_{2A}$	(54)
μ_{2B}	$R_{\mu_{2B}} = + kib \times [S_A] \times [M_B] - k_{pba} \times [M_A] \times \mu_{2B} + k_{pab} \times [M_B] \times \mu_{2A} + 2 \times k_{pab} \times [M_B] \times \mu_{1A} + k_{pab} \times [M_B] \times \mu_{0A} - kt \times [M_B] \times \mu_{2B} - k_\beta \times \mu_{2B} - kd \times \mu_{2B} - kt_{H_2} \times [H_2] \times \mu_{2B}$	(55)
μ_{3A}	$R_{\mu_{3A}} = + kia \times [S_A] \times [M_A] - k_{pab} \times [M_B] \times \mu_{3A} + 3 \times k_{paa} \times [M_A] \times \mu_{2A} + 3 \times k_{paa} \times [M_A] \times \mu_{1A} + k_{paa} \times [M_A] \times \mu_{0A} + k_{pba} \times [M_A] \times \mu_{3B} + 3 \times k_{pba} \times [M_A] \times \mu_{2B} + 3 \times k_{pba} \times [M_A] \times \mu_{1B} + k_{pba} \times [M_A] \times \mu_{0B} - kt \times [M_B] \times \mu_{3A} - k_\beta \times \mu_{3A} - kd \times \mu_{3A} - kt_{H_2} \times [H_2] \times \mu_{3A}$	(56)
μ_{3B}	$R_{\mu_{3B}} = + kib \times [S_A] \times [M_B] - k_{pba} \times [M_A] \times \mu_{3B} + k_{pab} \times [M_B] \times \mu_{3A} + 3 \times k_{pab} \times [M_B] \times \mu_{2A} + 3 \times k_{pab} \times [M_B] \times \mu_{1A} + k_{pab} \times [M_B] \times \mu_{0A} - kt \times [M_B] \times \mu_{3B} - k_\beta \times \mu_{3B} - kd \times \mu_{3B} - kt_{H_2} \times [H_2] \times \mu_{3B}$	(57)
λ_0	$R_{\lambda_0} = \mu_{0A} \times (kt \times [M_B] + k_\beta + kd + kt_{H_2} \times [H_2]) + \mu_{0B} \times (kt \times [M_B] + k_\beta + kd + kt_{H_2} \times [H_2])$	(58)
λ_1	$R_{\lambda_1} = \mu_{1A} \times (kt \times [M_B] + k_\beta + kd + kt_{H_2} \times [H_2]) + \mu_{1B} \times (kt \times [M_B] + k_\beta + kd + kt_{H_2} \times [H_2])$	(59)

$$\lambda_2 \quad R_{\lambda_2} = \mu_{2A} \times (kt \times [M_B] + k_{\beta} + kd + kt_{H_2} \times [H_2]) + \mu_{2B} \times (kt \times [M_B] + k_{\beta} + kd + kt_{H_2} \times [H_2]) \quad (60)$$

$$\lambda_3 \quad R_{\lambda_3} = \mu_{3A} \times (kt \times [M_B] + k_{\beta} + kd + kt_{H_2} \times [H_2]) + \mu_{3B} \times (kt \times [M_B] + k_{\beta} + kd + kt_{H_2} \times [H_2]) \quad (61)$$

Onde μ_{iA} são os momentos de ordem i de cadeias de polímero vivo terminados em monômero; μ_{iB} são os momentos de ordem i de cadeias de polímero vivo terminados em comonômero; λ_i são os momentos de ordem i de cadeias de polímero morto.

3.3 Modelo do reator

Para a modelagem do sistema de reação, considerou-se um reator de tanque agitado contínuo (CSTR). A Figura 10 apresenta um esquema simplificado deste reator, com as entradas dos reagentes (monômero e comonômero), catalisador, cocatalisador, solvente e hidrogênio.

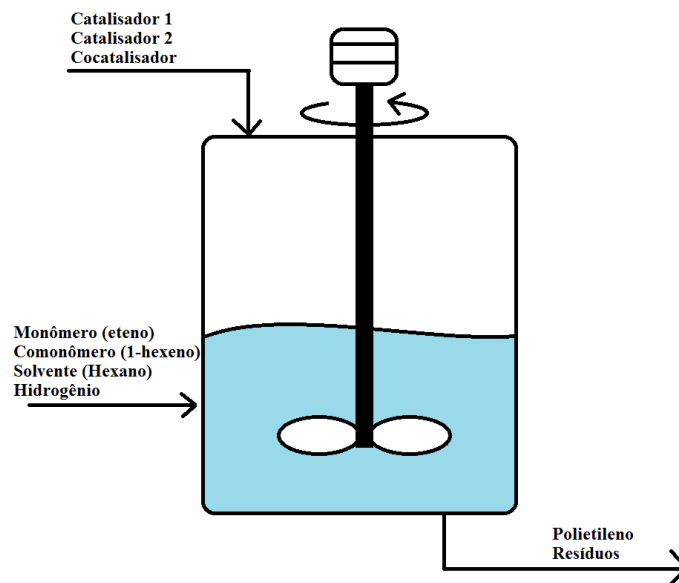


Figura 10 – Esquema representando um reator de tanque agitado contínuo (CSTR).

Considerando-se regime estacionário, aplicou-se o balanço de massa para cada componente para o reator CSTRS acima:

$$S_i = E_i + G_i - C_i \quad (62)$$

onde S_i , E_i , G_i , e C_i são, respectivamente, vazão molar de saída, vazão molar de entrada, taxa molar de geração e taxa molar de consumo do componente i .

Os termos G_i e C_i da Equação 62 podem ser escritos em termos das respectivas taxas R_i (Tabela 3), obtendo-se:

$$S_i = E_i + R_i \times V \quad (63)$$

onde V é o volume do meio reacional.

Como descrito na Seção 3.1, as pressões de monômero e hidrogênio e vazão de comonômero estão entre as variáveis manipuladas na otimização. Sendo assim, é conveniente reescrever as vazões de entrada dos componentes em função dos demais termos da Equação 63. Para isto, pode-se substituir o termo S_i da Equação 56 pela vazão de entrada no reator (equivalente a vazão de saída) multiplicado pela concentração do componente i dentro do meio reacional. Logo obtém-se:

$$Q \times [i] = E_i + R_i \times V \quad (64)$$

onde Q é a vazão volumétrica de entrada no reator e $[i]$ é a concentração do componente i no meio reacional.

Empregando a Equação 64 para cada taxa representada na Tabela 3 obteve-se os valores de E_i para cada um dos componentes do reator. As equações obtidas desta forma se encontram na Tabela 4 situada abaixo.

Tabela 4 – Vazões molares de entrada no reator para cada componente presente nas etapas de polimerização de polietileno com 1-hexeno

Componente	Vazão molar de entrada no reator	
Sp	$E_{Sp} = Q \times [Sp] + V \times (k_a \times [Sp])$	(65)
S _A	$E_{S_A} = Q \times [S_A] - V \times k_a \times [Sp] + V \times k_{ia} \times [S_A] \times [M_A] + V \times k_{ib} \times [S_A] \times [M_B] - V \times k_H \times [M_A] \times [S_H] - V \times k_H \times [M_B] \times [S_H] - V \times k_t \times [M_B] \times \mu_{0A} - V \times k_t \times [M_B] \times \mu_{0B}$	(66)
S _H	$E_{S_H} = Q \times [S_H] + V \times k_H \times [M_A] \times [S_H] + V \times k_H \times [M_B] \times [S_H] - V \times \mu_{0A} \times (k_{tH_2} \times [H_2] + k_\beta) - V \times \mu_{0B} \times (k_{tH_2} \times [H_2] + k_\beta)$	(67)
S _D	$E_{S_D} = Q \times [S_D] - V \times k_d \times \mu_{0A} - V \times k_d \times \mu_{0B}$	(68)
μ_{0A}	$E_{\mu_{0A}} = Q \times \mu_{0A} - V \times k_{ia} \times [S_A] \times [M_A] + V \times k_{pab} \times [M_B] \times \mu_{0A} - V \times k_{pba} \times [M_A] \times \mu_{0B} + V \times k_t \times [M_B] \times \mu_{0A} + V \times k_\beta \times \mu_{0A} + V \times k_d \times \mu_{0A} + V \times k_{tH_2} \times [H_2] \times \mu_{0A}$	(69)
μ_{0B}	$E_{\mu_{0B}} = Q \times \mu_{0B} - V \times k_{ib} \times [S_A] \times [M_B] + V \times k_{pba} \times [M_A] \times \mu_{0B} - V \times k_{pab} \times [M_B] \times \mu_{0A} + V \times k_t \times [M_B] \times \mu_{0B} + V \times k_\beta \times \mu_{0B} + V \times k_d \times \mu_{0B} + V \times k_{tH_2} \times [H_2] \times \mu_{0B}$	(70)
μ_{1A}	$E_{\mu_{1A}} = Q \times \mu_{1A} - V \times k_{ia} \times [S_A] \times [M_A] + V \times k_{pab} \times [M_B] \times \mu_{1A} - V \times k_{paa} \times [M_A] \times \mu_{0A} - V \times k_{pba} \times [M_A] \times \mu_{1B} - V \times k_{pba} \times [M_A] \times \mu_{0B} + V \times k_t \times [M_B] \times \mu_{1A} + V \times k_\beta \times \mu_{1A} + V \times k_d \times \mu_{1A} + V \times k_{tH_2} \times [H_2] \times \mu_{1A}$	(71)
μ_{1B}	$E_{\mu_{1B}} = Q \times \mu_{1B} - V \times k_{ib} \times [S_A] \times [M_B] + V \times k_{pba} \times [M_A] \times \mu_{1B} - V \times k_{pab} \times [M_B] \times \mu_{1A} - V \times k_{pab} \times [M_B] \times \mu_{0A} + V \times k_t \times [M_B] \times \mu_{1B} + V \times k_\beta \times \mu_{1B} + V \times k_d \times \mu_{1B} + V \times k_{tH_2} \times [H_2] \times \mu_{1B}$	(72)
μ_{2A}	$E_{\mu_{2A}} = Q \times \mu_{2A} - V \times k_{ia} \times [S_A] \times [M_A] + V \times k_{pab} \times [M_B] \times \mu_{2A} - V \times 2 \times k_{paa} \times [M_A] \times \mu_{1A} - V \times k_{paa} \times [M_A] \times \mu_{0A} - V \times k_{pba} \times [M_A] \times \mu_{2B} - V \times 2 \times k_{pba} \times [M_A] \times \mu_{1B} - V \times k_{pba} \times [M_A] \times \mu_{0B} + V \times k_t \times [M_B] \times \mu_{2A} + V \times k_\beta \times \mu_{2A} + V \times k_d \times \mu_{2A} + V \times k_{tH_2} \times [H_2] \times \mu_{2A}$	(73)

μ_{2B}	$E\mu_{2B} = Q \times \mu_{2B} - V \times kib \times [S_A] \times [M_B] + V \times kpba \times [M_A] \times \mu_{2B} - V \times kpab \times [M_B] \times \mu_{2A} - V \times 2 \times kpab \times [M_B] \times \mu_{1A} - V \times kpab \times [M_B] \times \mu_{0A} + V \times kt \times [M_B] \times \mu_{2B} + V \times k\beta \times \mu_{2B} + V \times kd \times \mu_{2B} + V \times kt_{H_2} \times [H_2] \times \mu_{2B}$	(74)
μ_{3A}	$E\mu_{3A} = Q \times \mu_{3A} - V \times kia \times [S_A] \times [M_A] + V \times kpab \times [M_B] \times \mu_{3A} - V \times 3 \times kpa \times [M_A] \times \mu_{2A} - V \times 3 \times kpa \times [M_A] \times \mu_{1A} - V \times kpa \times [M_A] \times \mu_{0A} - V \times kpba \times [M_A] \times \mu_{3B} - V \times 3 \times kpba \times [M_A] \times \mu_{2B} - V \times 3 \times kpba \times [M_A] \times \mu_{1B} - V \times kpba \times [M_A] \times \mu_{0B} + V \times kt \times [M_B] \times \mu_{3A} + V \times k\beta \times \mu_{3A} + V \times kd \times \mu_{3A} + V \times kt_{H_2} \times [H_2] \times \mu_{3A}$	(75)
μ_{3B}	$E\mu_{3B} = Q \times \mu_{3B} - V \times kib \times [S_A] \times [M_B] + V \times kpba \times [M_A] \times \mu_{3B} - V \times kpab \times [M_B] \times \mu_{3A} - V \times 3 \times kpab \times [M_B] \times \mu_{2A} - V \times 3 \times kpab \times [M_B] \times \mu_{1A} - V \times kpab \times [M_B] \times \mu_{0A} + V \times kt \times [M_B] \times \mu_{3B} + V \times k\beta \times \mu_{3B} + V \times kd \times \mu_{3B} + V \times kt_{H_2} \times [H_2] \times \mu_{3B}$	(76)
λ_0	$E\lambda_0 = Q \times \lambda_0 - V \times \mu_{0A} \times (kt \times [M_B] + k\beta + kd + kt_{H_2} \times [H_2]) - V \times \mu_{0B} \times (kt \times [M_B] + k\beta + kd + kt_{H_2} \times [H_2])$	(77)
λ_1	$E\lambda_1 = Q \times \lambda_1 - V \times \mu_{1A} \times (kt \times [M_B] + k\beta + kd + kt_{H_2} \times [H_2]) - V \times \mu_{1B} \times (kt \times [M_B] + k\beta + kd + kt_{H_2} \times [H_2])$	(78)
λ_2	$E\lambda_2 = Q \times \lambda_2 - V \times \mu_{2A} \times (kt \times [M_B] + k\beta + kd + kt_{H_2} \times [H_2]) - V \times \mu_{2B} \times (kt \times [M_B] + k\beta + kd + kt_{H_2} \times [H_2])$	(79)
λ_3	$E\lambda_3 = Q \times \lambda_3 - V \times \mu_{3A} \times (kt \times [M_B] + k\beta + kd + kt_{H_2} \times [H_2]) - V \times \mu_{3B} \times (kt \times [M_B] + k\beta + kd + kt_{H_2} \times [H_2])$	(80)

Uma vez que o monômero e o Hidrogênio se encontram no meio gasoso é necessário calcular sua concentração presente no meio líquido. Para realizar este cálculo empregou-se as seguintes equações empíricas estimadas através da equação de estado de Soave-Redlich-Kwong e implementadas em ASPEN PLUS numa simulação de vaso de *Flash* (Fisch, 2009):

$$[M] = \left(3 \frac{P_M}{T-273} + 0,04 \times P_M \right) X1000 \quad (81)$$

$$[H_2] = \left(-0,0053 \frac{P_{H_2}}{T-273} + 0,0432 \times P_{H_2} \right) X1000 \quad (82)$$

onde $[M]$ é a concentração de monômero na fase líquida no meio reacional (mol.m^{-3}); $[H_2]$ é a concentração de Hidrogênio na fase líquida no meio reacional (mol.m^{-3}); T é a temperatura do meio reacional (K); P_M é a pressão parcial de monômero no meio reacional (bar); P_{H_2} é a pressão parcial de Hidrogênio no meio reacional (bar).

A concentração de comonômero foi calculada através da seguinte equação:

$$[C_6] = \frac{Q_{C_6}}{Q} \quad (83)$$

onde Q_{C_6} é a vazão molar de entrada de comonômero no reator e Q é a vazão volumétrica total de entrada no reator.

Para simplificar a implementação destes sistemas de equações no código em MATLAB, as equações apresentadas na Tabela 4 foram escritas na forma de um sistema matricial do tipo " $C \times X = D$ ", conforme representado esquematicamente na Figura 11.

$$\begin{bmatrix} C_{1,1} & \dots & \dots & C_{1,16} \\ \vdots & & & \vdots \\ \vdots & & & \vdots \\ C_{16,1} & \dots & \dots & C_{16,16} \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} [S_p] \\ [S_A] \\ [S_H] \\ [S_D] \\ \mu_{0A} \\ \mu_{1A} \\ \mu_{2A} \\ \mu_{3A} \\ \mu_{0B} \\ \mu_{1B} \\ \mu_{2B} \\ \mu_{3B} \\ \lambda_0 \\ \lambda_1 \\ \lambda_2 \\ \lambda_3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} E_{S_p} \\ E_{S_A} \\ E_{S_H} \\ E_{S_D} \\ E_{\mu_{0A}} \\ E_{\mu_{1A}} \\ E_{\mu_{2A}} \\ E_{\mu_{3A}} \\ E_{\mu_{0B}} \\ E_{\mu_{1B}} \\ E_{\mu_{2B}} \\ E_{\mu_{3B}} \\ E_{\lambda_0} \\ E_{\lambda_1} \\ E_{\lambda_2} \\ E_{\lambda_3} \end{bmatrix}$$

Figura 11 – Sistema matricial referente às vazões molares de entrada no reator com C sendo uma matriz 16x16 referente a cada componente apresentado na Tabela 4.

Então, fornecendo para a matriz da Figura 11 os parâmetros de operação e as vazões de cada componente na entrada do reator, obteve-se como resposta os valores da matriz X referente às concentrações de todos os sítios e momentos de ordem 0, 1, 2 e 3 para cadeias de polímeros vivos e mortos. Estes valores diferem entre cada catalisador, devido a suas diferenças de constantes cinéticas e, por isso, foram calculados separadamente.

O modelo implementado no *software* MATLAB consistiu nos 4 arquivos base: CSTR1.m, CSTR2.m, OTIPOL.m e OVMPE.m. Os dois primeiros arquivos possuíam uma matriz referente a todo o equacionamento das etapas cinéticas da reação de polimerização, assim como as constantes cinéticas de cada catalisador.

O arquivo OTIPOL.m contém o cálculo dos parâmetros de interesse (médias da distribuição de massas molares, polidispersão e teor de incorporação de comonômero) e função objetivo utilizada para a otimização das variáveis manipuladas.

Para a realização dos cálculos das massas molares médias empregou-se o método dos momentos, enquanto que para o cálculo da distribuição de massa molar utilizou-se a distribuição de massa molar de Flory-Schulz desconsiderando-se a interação entre os catalisadores. Por fim a otimização foi realizada através de uma função erro criada com as diferenças quadráticas dos parâmetros de resposta desejados com os obtidos. Além disso realizou-se ao final da simulação uma análise de sensibilidade visando a obtenção dos parâmetros que mais possuíam impacto nos parâmetros de resposta. Abaixo estes métodos são discutidos.

As médias da distribuição de massa molar (\overline{M}_w , \overline{M}_n e \overline{M}_z) foram obtidas através dos valores de momentos obtidos pela matriz da Figura 11, considerando as seguintes variantes das Equações 1, 2 e 3, nas quais se incluem tanto os momentos de polímero vivo como os de polímero morto:

$$\overline{M}_n = \frac{MM(\mu_{1A} + \mu_{1B} + \lambda_1)}{(\mu_{0A} + \mu_{0B} + \lambda_0)} \quad (84)$$

$$\overline{M}_w = \frac{MM(\mu_{2A} + \mu_{2B} + \lambda_2)}{(\mu_{1A} + \mu_{1B} + \lambda_1)} \quad (85)$$

$$\overline{M}_Z = MM \frac{(\mu_{3A} + \mu_{3B} + \lambda_3)}{(\mu_{2A} + \mu_{2B} + \lambda_2)} \quad (86)$$

A polidispersão foi obtida através da Equação 4 aplicando-se os valores de massas molares obtidas através das Equações 85 e 84.

O teor de incorporação de comonômero foi calculado através da razão das taxas de consumo de comonômero e monômero.

$$T_c = \frac{(RC1 + RC2)}{(RM1 + RM2)} \times 100 \quad (87)$$

onde T_c é o teor de incorporação de comonômero (%); RC1 e RC2 são as taxas de consumo de comonômero pelo Catalisador 1 e pelo Catalisador 2, respectivamente; RM1 e RM2 são as taxas de consumo de monômero pelo Catalisador 1 e pelo Catalisador 2, respectivamente.

Finalmente, o arquivo OVMPE.m foi responsável pelo fornecimento dos dados empregados na simulação. Fornecendo aos arquivos CSTR1 e 2 os valores iniciais das variáveis manipuladas e também os limites de operação. Ela recebe de resposta uma matriz solução (B) com os valores dos momentos calculados. Esta matriz é inserida em OTIPOL.m que otimiza as variáveis manipuladas até que se atinja os valores desejados de distribuição de massa molar, polidispersão e teor de incorporação de comonômero.

3.4 Cálculo das Constantes Cinéticas de Reação

O sistema catalítico binário utilizado neste estudo foi composto pelo zirconoceno $\text{EtInd}_2\text{ZrCl}_2$ (Catalisador 1) e por um catalisador hipotético (Catalisador 2) cujas constantes cinéticas foram definidas a partir de um conjunto de testes preliminares. Estes testes preliminares consistiram em realizar simulações com diferentes valores de constantes cinéticas para o Catalisador 2, avaliando-se qual dos conjuntos testados levava a uma distribuição mais próxima da desejada. Nesta avaliação preliminar, com base em uma análise de sensibilidade, foram variadas as constantes cinéticas de propagação, sendo que as demais foram mantidas em valores de referência fixos.

As constantes cinéticas de reação para o catalisador $\text{EtInd}_2\text{ZrCl}_2$ foram obtidas na literatura para a temperatura de 74 °C (Saeb, Mohammadi, Ahmadi, Khorasani, & Stadler, 2015). Desta forma, utilizando-se as energias de ativação fornecidas por Touloupidis V. (Touloupidis, 2014) e aplicando a equação de Arrhenius, obteve-se a constante cinética pré-exponencial para cada etapa de polimerização.

$$k = k_0 e^{\frac{-E_a}{RT}} \quad (88)$$

onde k é a constante cinética, k_0 é a constante cinética pré-exponencial, E_a é a energia de ativação da reação, R a constante universal dos gases e T a temperatura de reação.

A Tabela 5 mostra as constantes cinéticas retiradas da literatura, assim como as energias de ativação para estas constantes (novamente retiradas da literatura) e as constantes cinéticas pré-exponenciais calculadas através da Equação 88. No caso da

constante cinética de terminação por hidrogênio, seu valor foi retirado do trabalho de Touloupidis V. (Touloupidis, 2014).

Tabela 5 – Constantes pré-exponenciais calculadas das etapas de polimerização de polietileno catalisadas por $\text{EtInd}_2\text{ZrCl}_2$

Constante Cinética	Constante Cinética a 74°C (Saeb et al., 2015)	Energia de Ativação (Touloupidis, 2014)	Constante pré-exponencial
k_a (min^{-1})	2	9 kcal.mol ⁻¹	15163,4 s ⁻¹
k_{ia} (L.mol ⁻¹ min ⁻¹)	50000	9 kcal.mol ⁻¹	379084,3 m ³ .mol ⁻¹ s ⁻¹
k_{ib} (L.mol ⁻¹ min ⁻¹)	1000	9 kcal.mol ⁻¹	7581,7 m ³ .mol ⁻¹ s ⁻¹
k_{paa} (L.mol ⁻¹ min ⁻¹)	650000	9 kcal.mol ⁻¹	4928096 m ³ .mol ⁻¹ s ⁻¹
k_{pba} (L.mol ⁻¹ min ⁻¹)	100000	9 kcal.mol ⁻¹	758168,6 m ³ .mol ⁻¹ s ⁻¹
k_{pbb} (L.mol ⁻¹ min ⁻¹)	1000	9 kcal.mol ⁻¹	7581,7 m ³ .mol ⁻¹ s ⁻¹
k_{pab} (L.mol ⁻¹ min ⁻¹)	16250	9 kcal.mol ⁻¹	123202,4 m ³ .mol ⁻¹ s ⁻¹
k_t (L.mol ⁻¹ min ⁻¹)	45	14 kcal.mol ⁻¹	474532 m ³ .mol ⁻¹ s ⁻¹
k_β (min^{-1})	12	14 kcal.mol ⁻¹	126541876,2 s ⁻¹
k_d (min^{-1})	0,01	12 kcal.mol ⁻¹	5830,9 s ⁻¹
k_H (L.mol ⁻¹ min ⁻¹)	2	14 kcal.mol ⁻¹	21090,3 m ³ .mol ⁻¹ s ⁻¹
k_{tH_2} (L.mol ⁻¹ min ⁻¹)	X	14 kcal.mol ⁻¹	30000 m ³ .mol ⁻¹ s ⁻¹

A constante k_{tH_2} apresentada na Tabela 5 não foi apresentada pois seu valor não se encontrava presente no artigo de Saeb et al. Neste trabalho seu valor foi aproximado com o valor de k_a .

Com base nas constantes pré-exponenciais apresentadas na Tabela 5 e o emprego da Equação 88 obteve-se as constantes cinéticas de reação para cada temperatura arbitrada pelo código.

3.5 Distribuição de massa molar de Flory-Schulz

Uma vez calculadas o conjunto de massas molares médias através do método dos momentos, utilizou-se a distribuição de massa molar de Flory-Schulz com o objetivo de visualizar a distribuição de massa molar resultante da mistura dos polímeros resultantes do Catalisador 1 e do Catalisador 2.

De acordo com Mckenna (Mckenna, 2012) a distribuição de massa molar de Flory-Schulz pode ser manipulada resultando numa distribuição em função da fração de massa molar. Sua expressão é:

$$w_n = n\tau^2 e^{-n\tau} \quad (89)$$

onde w_n é a fração mássica de polímero de n unidades repetitivas.

O valor de n pode ser calculado através da massa molar da cadeia polimérica dividido pela massa molar de monômero:

$$n = \frac{M_w}{M_M} \quad (90)$$

Considerando-se a existência de dois catalisadores, a equação resultante para a fração mássica total da mistura de polímeros resultantes da polimerização dos catalisadores 1 e 2 se torna:

$$w_n = F_{pol1} \times n \times \tau_1^2 \times e^{-n\tau_1} + F_{pol2} \times n \times \tau_2^2 \times e^{-n\tau_2} \quad (91)$$

onde F_{pol1} e F_{pol2} são as frações mássicas de polímero resultante do uso dos catalisadores 1 e 2 respectivamente.

3.6 Otimização e análise de sensibilidade

A otimização dos parâmetros operacionais foi realizada utilizando a função FMINCON do MATLAB, com a seguinte função objetivo:

$$Fobj1 = \left(\frac{\overline{Mwc} - \overline{Mwd}}{\overline{Mwd}}\right)^2 + \left(\frac{\overline{Mzc} - \overline{Mzd}}{\overline{Mzd}}\right)^2 + \left(\frac{Pdc - Pdd}{Pdd}\right)^2 + \left(\frac{Tcc - Tcd}{Tcd}\right)^2 \quad (92)$$

onde as variáveis terminadas em c são as variáveis calculadas pela otimização e as variáveis terminadas em d são as desejadas para a resina em questão.

Com base nas Equações 89 e 90 é possível otimizar também a fração de massa molar que se encontra acima de determinadas faixas de massa molar. Desta forma é possível manipular ainda mais as propriedades físicas da resina. A Figura 12 representa um esquema representando uma distribuição de massa molar com fração de massa molar x acima de n_{inf} .

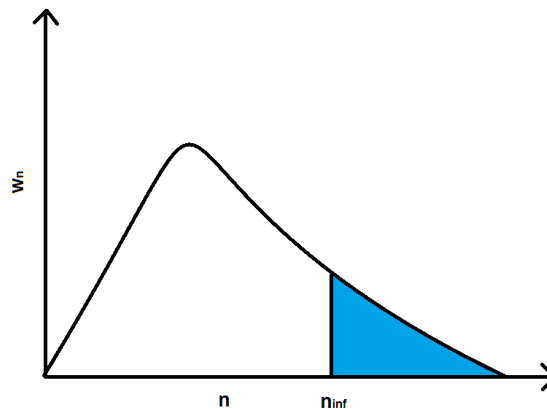


Figura 12 – Esquema representando uma distribuição de massa molar com fração mássica x acima de n_{inf} .

A integração da função w_n de n_{inf} até ∞ resulta na fração de massa molar total acima de n_{inf} unidades repetitivas. Considerando x como sendo esta fração pode-se aplicar a seguinte integral para a representação do problema:

$$\int_{n_{inf}}^{\infty} w_n dn = x \quad (93)$$

Manipulando a Equação acima obteve-se:

$$\int_{n_{inf}}^{\infty} w_n dn = \int_0^{\infty} w_n dn - \int_0^{n_{inf}} w_n dn \quad (94)$$

Sabendo-se que a soma de todas as frações mássicas equivale a 1 (Equação 95), e a equação referente a fração de massa molar total equivale a Equação 91, substituiu-se os valores das Equações 91 e 95 na Equação 94. Obteve-se desta forma a Equação 96:

$$\int_0^{\infty} w_n dn = 1 \quad (95)$$

$$\int_{n_{inf}}^{\infty} w_n dn = 1 - F_{pol1} \times (n_{inf} \times \tau_1 + 1) \times e^{-n_{inf}\tau_1} - F_{pol2} \times (n_{inf} \times \tau_2 + 1) \times e^{-n_{inf}\tau_2} \quad (96)$$

A Equação 96 permite o cálculo de uma fração de massa molar da resina acima de um número determinado de unidades repetitivas (n_{inf}). Desta forma, além de otimizar os valores das massas molares médias, polidispersão e teor de incorporação de comonômero, avaliou-se também a otimização considerando a fração de massa molar da resina de PELBD acima de n_{inf} . Para isto definiu-se X como o valor da fração mássica da resina com grau de polimerização acima de 5000 unidades repetitivas e utilizou-se a seguinte função objetivo:

$$Fobj2 = \left(\frac{\overline{Mwc} - \overline{Mwd}}{\overline{Mwd}}\right)^2 + \left(\frac{\overline{Mzc} - \overline{Mzd}}{\overline{Mzd}}\right)^2 + \left(\frac{Pdc - Pdd}{Pdd}\right)^2 + \left(\frac{Tcc - Tcd}{Tcd}\right)^2 + \left(\frac{Xc - Xd}{Xd}\right)^2 \quad (97)$$

Dois polietilenos com 1-hexeno como comonômero foram estabelecidos como resinas de interesse, ou seja, aquelas para as quais se deseja estabelecer as condições operacionais adequadas. As características destas duas resinas são apresentadas na Tabela 6.

Tabela 6 – Massas molares, teor de incorporação de comonômero e polidispersão de resinas de PE obtidos a partir de copolimerização com 1-hexeno

Resina	\overline{Mw} (g/mol)	\overline{Mz} (g/mol)	Pd	Tc (%)
1	165000	325000	2,7	10
2	97200	350000	2,2	3

Desta forma cada resina foi submetida a dois métodos de otimização (Fobj1 e Fobj2).

A análise de sensibilidade é uma técnica que realiza uma variação em um parâmetro estudado e o impacto causado por essa variação na resposta final estudada. Desta forma pode-se mensurar a ordem de grandeza da significância que um ou mais parâmetros possuem dentro de um estudo. A sensibilidade pode ser definida como (José et al., 2015):

$$S^*_{i,j} = \frac{\partial \hat{v}_i}{\partial a_j} \left(\frac{a_j}{\hat{v}_i}\right) \quad (98)$$

onde $S^*_{i,j}$ a sensibilidade do parâmetro estudado, \hat{v}_i o vetor de variáveis de resposta e a_j o vetor de variáveis estudadas.

4 Resultados

Nesta seção são apresentados os resultados obtidos para as duas resinas em estudo. Em ambos os casos apresenta-se primeiramente os resultados dos testes iniciais para definição do Catalisador 2. Esta definição, conforme explicado no capítulo anterior, consistiu em encontrar um conjunto de constantes cinéticas para o segundo catalisador de maneira que a sua combinação com o Catalisador 1 permitisse chegar a valores de médias, polidispersão e incorporação de monômeros da ordem de magnitude desejada para a resina considerada, para assim ser possível ajustar os valores desejados destes parâmetros por otimização das condições operacionais.

Neste contexto, a definição do Catalisador 2 é feita de forma teórica, com base nas suas constantes cinéticas. Portanto a aplicação prática em processos requereria um passo adicional de identificação de um sistema catalítico que tenha as constantes cinéticas desejadas.

Como as resinas de interesse possuem parâmetros estruturais diferentes (Tabela 6), houve a necessidade de definir um Catalisador 2 para cada resina. Estes catalisadores foram denominados como Cat2-R1 e Cat2-R2, onde R1 e R2 indicam as resinas aos quais estão associados.

4.1 Definição dos catalisadores Cat2-R1 e Cat2-R2

A definição das constantes cinéticas do Cat2 (Cat-R1 ou Cat-R2) foi realizada através de uma sequência de manipulações utilizando a aplicação recursiva da análise de sensibilidade como ferramenta orientadora destas variações.

Como ponto de partida, as constantes cinéticas do Cat2 foram igualladas com as constantes cinéticas do Catalisador 1. A partir desta foi realizada a primeira etapa de análise de sensibilidade e averiguou-se as constantes cinéticas que possuíam maior impacto nas massas molares médias, polidispersão e teor de incorporação da resina final. Assim, das 12 constantes cinéticas requeridas no modelo cinético (Tabela 2), as constantes k_{oa} , k_{opba} , k_{oH} , k_{od} e k_{otH} foram identificadas como sendo as constantes que possuíam maior impacto. A partir desta informação foram testados diferentes valores destas variáveis. A informação relativa aos valores testados para estas constantes é apresentada na Tabela 7.

Tabela 7 – Intervalos de variação e número de níveis testados para as constantes cinéticas selecionadas com base na análise de sensibilidade para serem manipuladas na definição do Catalisador 2.

Constante Cinética	Valores Mínimos	Valores Máximos	Número de pontos testados neste intervalo
k_{oa}	1×10^3	1×10^7	7
k_{opba}	1×10^5	1×10^7	5
k_{oH}	1×10^2	1×10^7	8
k_{od}	1×10^1	1×10^4	6
k_{otH}	1×10^1	1×10^4	6

Cabe mencionar que em cada passo de teste a análise de sensibilidade era repetida, tendo-se observado que a lista de constantes mais relevantes não variou significativamente nas diferentes condições testadas. Em todos os casos, as perturbações utilizadas para gerar a matriz de sensibilidade foram de 0,01% do valor de referência do parâmetro.

Os valores das constantes k_{oa} , k_{opba} , k_{oH} , k_{od} e k_{otH} obtidos para as Resinas R1 e R2, com base neste procedimento, são apresentados na Tabela 8.

Tabela 8 – Valores das constantes cinéticas obtidas para as resinas R1 e R2 com a Fobj 1, que não possui um controle de fração de massa molar em uma região de maior massa molar, e com a Fobj 2, que possui este controle.

Constante Cinética	R1 Fobj 1	R1 Fobj 2	R2 Fobj 1	R2 Fobj 2
k_{oa}	1×10^5	1×10^5	1×10^4	1×10^5
k_{opba}	7×10^6	7×10^6	7×10^6	7×10^6
k_{oH}	1×10^5	1×10^5	1×10^4	1×10^5
k_{od}	1×10^2	1×10^2	1×10^2	1×10^3
k_{otH}	1×10^3	1×10^3	1×10^6	1×10^3

4.2 Determinação dos parâmetros operacionais ótimos para os catalisadores Cat2-R1 e Cat-R2

Com os valores de constantes cinéticas apresentados na Tabela 8, foi realizada a etapa de otimização de parâmetros operacionais utilizando a função FMINCON do MATLAB. As condições ótimas determinadas em cada caso são apresentadas na Tabela 9.

Tabela 9 – Condições ótimas determinadas por MATLAB para a obtenção dos parâmetros estruturais desejados para cada resina.

Parâmetro	R1 Fobj 1	R1 Fobj 2	R2 Fobj 1	R2 Fobj 2
Pressão parcial de eteno (bar)	1,770	2,024	1,100	0,775
Pressão parcial de hidrogênio (bar)	0,270	0,152	0,410	0,221
Temperatura operacional (K)	351	352	368	359
Vazão de entrada de 1-hexeno (mol/s)	0,033	0,042	0,006	0,0038
Vazão de entrada de Catalisador 1 (mol/s)	0,828	0,480	0,059	0,397
Vazão de entrada de Catalisador 2 (mol/s)	1,218	1,528	0,051	0,789

Adicionalmente, a Tabela 10 apresenta a comparação dos valores desejados dos valores dos parâmetros estruturais para cada resina com aqueles preditos usando os

valores de parâmetros apresentados na Tabela 8, nas condições operacionais otimizadas (Tabela 9).

Tabela 10 – Valores das massas molares médias, polidispersão e teor de incorporação de comonômero desejadas e obtidas para as resinas R1 e R2 em ambos os métodos utilizados; X é a fração de massa molar da resina que possui valores acima de 5000 unidades repetitivas.

Corridas	\overline{Mw} (g/mol)	\overline{Mz} (g/mol)	Pd	Tc (%)	X
R1 desejada	165000	325000	2,7	10	0,5
R1 Fobj1	170302	279797	2,05	9,33	---
R1 Fobj 2	184847	299932	2,03	11,48	0,44
R2 desejada	97200	350000	2,2	3	0,5
R2 Fobj 1	119816	179824	1,95	2,96	---
R2 Fobj 2	132457	205827	2,02	3,02	0,62

Assim, na comparação dos valores obtidos nas condições otimizadas com os valores desejados para a resina de interesse, obteve-se desta maneira erros relativos variando de 3 a 36%, aproximadamente, para a Resina 1, e de 0,67 a 40%, aproximadamente, para a Resina 2.

Nota-se que o uso da função objetivo Fobj2 possibilitou, para as duas resinas, uma pequena melhoria na reprodução de \overline{Mz} , acompanhada de um aumento do desvio no \overline{Mw} predito. Este comportamento pode ser atribuído diretamente à forma funcional de Fobj2, que, por incluir com critério de otimização a fração de moléculas com maior massa molar, tende a reproduzir melhor o extremo da DMM correspondente a maiores massas molares.

O fato de que em ambos os casos obteve-se erros relativamente elevados, em torno de 40 %, pode indicar uma limitação da estratégia de controle estrutural via mistura de catalisadores, pelo menos considerando uma mistura de somente 2 catalisadores. Com base nesta hipótese, a verificação da viabilidade de uso prático desta estratégia envolveria um estudo do efeito dos respectivos erros nos parâmetros estruturais sobre as propriedades finais da resina, a fim de determinar se tais erros poderiam significar uma perda de especificação de produto.

5 Conclusões e Trabalhos Futuros

Foi implementado com êxito um modelo computacional capaz de prever as condições operacionais necessárias para atingir os valores de massas molares médias, polidispersão e teor de incorporação de comonômero para uma resina de polietileno de interesse, considerando um sistema catalítico formado por dois catalisadores metallocênicos. O modelo obtido permite a otimização dos parâmetros de operação exclusivamente a partir dos valores das constantes cinéticas para os dois catalisadores. Uma nova metodologia envolvendo uma análise de sensibilidade visando a constatação das constantes cinéticas para o Catalisador 2 foi apresentada, junto com uma segunda função objetivo envolvendo frações de massa molar de alto peso.

Este modelo tem potencial para gerar diminuição de custos no desenvolvimento de produtos por meio do uso de misturas binárias de catalisador, pois pode diminuir a necessidade de realização de testes de bancada necessários para determinar as melhores condições operacionais.

No entanto, os valores de parâmetros operacionais obtidos por otimização resultaram em erros máximos em torno de 40 % nos valores dos parâmetros estruturais especificados para as resinas de interesse, o qual pode indicar uma limitação da estratégia de controle estrutural via mistura de catalisadores, pelo menos considerando uma mistura de somente 2 catalisadores.

Portanto o estudo da viabilidade de uso desta estratégia envolveria ainda os seguintes passos de estudo: (i) estudo do efeito dos respectivos erros nos parâmetros estruturais sobre as propriedades finais da resina; (ii) estudo de dados cinéticos de diferentes catalisadores metallocênicos, buscando o estabelecimento de uma correlação entre a estrutura dos metallocenos e valores típicos das diferentes constantes cinéticas, de modo que a etapa de seleção do catalisador com base nos valores de suas constantes cinéticas, como proposto neste trabalho, possa ser efetivada na prática.

Referências

- ABIPLAST. (2015). Perfil 2015 da Indústria Brasileira de Transformação de Material Plástico. *Perfil 2015*, 33. Retrieved from <http://www.abiplast.org.br/site/publicacoes/perfil-2015>
- Asua, J. M. (2007). *Polymer Reaction Engineering*.
- Braskem. (2015). Polietileno de Ultra-Alto Peso Molecular (UHMWPE) Características, (May). Retrieved from <https://www.braskem.com.br/catalogo-de-produtos?key=22>
- Canevaloro, J. . V. S. (2006). *Ciência dos polímeros - Canevaloro Jr., Sebastião V.*
- Coutinho, F. M. B., Mello, I. L., & Santa Maria, L. C. de. (2003). Polietileno: principais tipos, propriedades e aplicações. *Polímeros*, 13(1), 01–13. <https://doi.org/10.1590/S0104-14282003000100005>
- Doelder, C. F. J. Den, & Koopmans, R. J. (2008). The effect of molar mass distribution on extrudate swell of linear polymers, 152, 195–202. <https://doi.org/10.1016/j.jnnfm.2007.04.005>
- Dong, C., Niu, H., & Dong, J. (2014). Applied Catalysis A : General “ Two-in-One ” catalysis of broad / bimodal molecular-weight-distribution polypropylene by a combination of Ziegler – Natta and metallocene catalysts. “*Applied Catalysis A, General*,” 484, 142–147. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2014.07.019>
- Fernandes, F. A. N., & Lona, L. M. F. (2004). *INTRODUÇÃO À MODELAGEM DE SISTEMAS DE POLIMERIZAÇÃO*.
- Fisch, A. G. (2009). Heterogeneização de Metalocenos por Encapsulamento em Suportes Funcionais.
- Huang, J., & Rempel, G. L. (1995). ZIEGLER-NATTA CATALYSTS FOR OLEFIN POLYMERIZATION: MECHANISTIC INSIGHTS FROM METALLOCENE SYSTEMS. *Pergamon Prog. Polym. Sci*, 20, 459–526.
- Inoue, I. (1999). “Influências da Incorporação de PEBDL em PEBD Industrial.”
- José, E., Júnior, P., De, R., Soares, P., Sérgio, N., & Cardozo, M. (2015). Analysis of equations of state for polymers. *Polímeros*, 25(3), 277–288. <https://doi.org/10.1590/0104-1428.1621>
- Mckenna, T. F. L. (2012). *Polyolefin Reaction Engineering*.
- Milani, M. A. (2010). Obtenção de PELBD através da Copolimerização de eteno com α -olefinas produzidas in-situ Obtenção de PELBD através da Copolimerização de eteno com α -olefinas produzidas in-situ.
- Miranda, L. (1999). *Novos zirconocenos capazes de induzir regioseletividade oscilante na reação de polimerização de olefinas alfa*.
- Miranda, M. S. L. (1994). COPOLIMERIZAÇÃO DE ETILENO COM α -OLEFINAS:

CORRELAÇÕES ENTRE TIPO DE CATALISADOR E INCORPORAÇÃO DE COMONÔMERO.

- Montagna, A.A. & Floyd, J. C. (1994). Single-sited catalysis leads next polyolefin generation. *Hydrocarbon Processing*.
- Otegui, J., Ramos, J., Vega, J. F., & Martínez-salazar, J. (2013). Effect of high molar mass species on linear viscoelastic properties of polyethylene melts. *European Polymer Journal*, 49(9), 2748–2758. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2013.06.015>
- Saeb, M. R., Mohammadi, Y., Ahmadi, M., Khorasani, M. M., & Stadler, F. J. (2015). A Monte Carlo-based feeding policy for tailoring microstructure of copolymer chains: Reconsidering the conventional metallocene catalyzed polymerization of α -olefins. *Chemical Engineering Journal*, 274, 169–180. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.02.095>
- Silva, A. L. N. (1999). “Preparação e Avaliação de Propriedades Térmicas, Morfológicas, Mecânicas e Reológicas de Misturas à Base de Polipropileno e Poli(etileno-co- 1-octeno).”
- Silva, B. R. (2010). CORRELAÇÃO ESTRUTURA / PROPRIEDADE DE POLIETILENO LINEAR DE BAIXA DENSIDADE : INFLUÊNCIA NA TEMPERATURA DE SELAGEM CORRELAÇÃO ESTRUTURA / PROPRIEDADE.
- Silveira, F. (2008). A Estrutura de Metallocenos Híbridos, Homogeneos e Suportados, e seu Efeito na Performance em Polimerização de Etileno. *PhD Thesis in Chemistry. University Rio Grande Do Sul*.
- Simanke, A. G., Lemos, C. De, & Pires, M. (2013). Linear low density polyethylene : Microstructure and sealing properties correlation. *Polymer Testing*, 32(2), 279–290. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2012.11.010>
- Stürzel, M., Mihan, S., & Mülhaupt, R. (2016). From Multisite Polymerization Catalysis to Sustainable Materials and All-Polyolefin Composites. *Chemical Reviews*, 116(3), 1398–1433. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00310>
- Touloupidis, V. (2014). Catalytic Olefin Polymerization Process Modeling: Multi-Scale Approach and Modeling Guidelines for Micro-Scale/Kinetic Modeling. *Macromolecular Reaction Engineering*, 8(7), 508–527. <https://doi.org/10.1002/mren.201300188>

6 Apêndices

6.1 Equacionamento para o cálculo das taxas de variação das concentrações de cada componente dentro do reator

Considerando o componente Sp (sítio metálico do catalisador) observa-se através da Tabela 2 que este se encontra presente apenas na equação 11. Desta forma calculou-se a taxa de variação de concentração deste componente com relação ao tempo.

$$\frac{dS_p}{dt} = R_{Sp} = -k_a \times [Sp] \quad (I)$$

Da mesma forma aplicou-se o cálculo da taxa de variação de concentração ao longo do tempo para S_A (sítio ativo). Neste caso o componente S_A se encontra nas etapas 11, 12, 13, 22, 23, 26 e 27 da Tabela 2.

$$R_{S_A} = +k_a \times [Sp] - k_{ia} \times [S_A] \times [M_A] - k_{ib} \times [S_A] \times [M_B] + k_H \times [M_A] \times [S_H] + k_H \times [M_B] \times [S_H] + kt \times [M_B] \times \sum_{n=1}^{\infty} P_{n,A} + kt \times [M_B] \times \sum_{n=1}^{\infty} P_{n,B} \quad (II)$$

De acordo com as Equações 32 e 33:

$$R_{S_A} = +k_a \times [Sp] - k_{ia} \times [S_A] \times [M_A] - k_{ib} \times [S_A] \times [M_B] + k_H \times [M_A] \times [S_H] + k_H \times [M_B] \times [S_H] + kt \times [M_B] \times \mu_{0A} + kt \times [M_B] \times \mu_{0B} \quad (III)$$

Este mesmo raciocínio se aplicou para os outros componentes:

$$R_{M_A} = -k_{ia} \times [S_A] \times [M_A] - k_{paa} \times [M_A] \times \sum_{n=1}^{\infty} P_{n,A} - k_{pba} \times [M_A] \times \sum_{n=1}^{\infty} P_{n,B} - k_H \times [M_A] \times [S_H] \quad (IV)$$

De acordo com as Equações 32 e 33:

$$R_{M_A} = -k_{ia} \times [S_A] \times [M_A] - k_{paa} \times [M_A] \times \mu_{0A} - k_{pba} \times [M_A] \times \mu_{0B} - k_H \times [M_A] \times [S_H] \quad (V)$$

$$R_{M_B} = -k_{ib} \times [S_A] \times [M_B] - k_{pbb} \times [M_B] \times \sum_{n=1}^{\infty} P_{n,B} - k_{pab} \times [M_B] \times \sum_{n=1}^{\infty} P_{n,A} - kt \times [M_B] \times \sum_{n=1}^{\infty} P_{n,A} - kt \times [M_B] \times \sum_{n=1}^{\infty} P_{n,B} - k_H \times [M_B] \times [S_H] \quad (VI)$$

De acordo com as Equações 32 e 33:

$$R_{M_B} = -k_{ib} \times [S_A] \times [M_B] - k_{pbb} \times [M_B] \times \mu_{0B} - k_{pab} \times [M_B] \times \mu_{0A} - kt \times [M_B] \times \mu_{0A} - kt \times [M_B] \times \mu_{0B} - k_H \times [M_B] \times [S_H] \quad (VII)$$

$$R_{D_n} = +kt \times [M_B] \times \sum_{n=1}^{\infty} P_{n,A} + kt \times [M_B] \times \sum_{n=1}^{\infty} P_{n,B} + k_{\beta} \times \sum_{n=1}^{\infty} P_{n,A} + k_{\beta} \times \sum_{n=1}^{\infty} P_{n,B} + kd \times \sum_{n=1}^{\infty} P_{n,A} + kd \times \sum_{n=1}^{\infty} P_{n,B} + kt_{H_2} \times [H_2] \times \sum_{n=1}^{\infty} P_{n,A} + kt_{H_2} \times [H_2] \times \sum_{n=1}^{\infty} P_{n,B} \quad (VIII)$$

De acordo com as Equações 32 e 33:

$$R_{D_n} = +kt \times [M_B] \times \mu_{0A} + kt \times [M_B] \times \mu_{0B} + k_{\beta} \times \mu_{0A} + k_{\beta} \times \mu_{0B} + kd \times \mu_{0A} + kd \times \mu_{0B} + kt_{H_2} \times [H_2] \times \mu_{0A} + kt_{H_2} \times [H_2] \times \mu_{0B} \quad (IX)$$

$$R_{SH} = + k_{\beta} \times \sum_{n=1}^{\infty} P_{n,A} + k_{\beta} \times \sum_{n=1}^{\infty} P_{n,B} - k_H \times [M_A] \times [S_H] - k_H \times [M_B] \times [S_H] + kt_{H_2} \times [H_2] \times \sum_{n=1}^{\infty} P_{n,A} + kt_{H_2} \times [H_2] \times \sum_{n=1}^{\infty} P_{n,B} \quad (X)$$

De acordo com as Equações 32 e 33:

$$R_{SH} = + k_{\beta} \times \mu_{0A} + k_{\beta} \times \mu_{0B} - k_H \times [M_A] \times [S_H] - k_H \times [M_B] \times [S_H] + kt_{H_2} \times [H_2] \times \mu_{0A} + kt_{H_2} \times [H_2] \times \mu_{0B} \quad (XI)$$

$$R_{SD} = + kd \times \sum_{n=1}^{\infty} P_{n,A} + kd \times \sum_{n=1}^{\infty} P_{n,B} \quad (XII)$$

De acordo com as Equações 32 e 33:

$$R_{SD} = + kd \times \mu_{0A} + kd \times \mu_{0B} \quad (XIII)$$

$$R_{H_2} = - kt_{H_2} \times [H_2] \times \sum_{n=1}^{\infty} P_{n,A} - kt_{H_2} \times [H_2] \times \sum_{n=1}^{\infty} P_{n,B} \quad (XIV)$$

De acordo com as Equações 32 e 33:

$$R_{H_2} = - kt_{H_2} \times [H_2] \times \mu_{0A} - kt_{H_2} \times [H_2] \times \mu_{0B} \quad (XV)$$

$$R_{P_{1,A}} = + kia \times [S_A] \times [M_A] - k_{paa} \times [M_A] \times [P_{1,A}] - k_{pab} \times [M_B] \times [P_{1,A}] - kt \times [M_B] \times [P_{1,A}] - k_{\beta} \times [P_{1,A}] - kd \times [P_{1,A}] - kt_{H_2} \times [H_2] \times [P_{1,A}] \quad (XVI)$$

$$R_{P_{1,B}} = + kib \times [S_A] \times [M_B] - k_{pba} \times [M_A] \times [P_{1,B}] - k_{pbb} \times [M_B] \times [P_{1,B}] - kt \times [M_B] \times [P_{1,B}] - k_{\beta} \times [P_{1,B}] - kd \times [P_{1,B}] - kt_{H_2} \times [H_2] \times [P_{1,B}] \quad (XVII)$$

$$R_{\sum_{n=2}^{\infty} P_{n,A}} = - k_{paa} \times [M_A] \times \sum_{n=2}^{\infty} P_{n,A} - k_{pab} \times [M_B] \times \sum_{n=2}^{\infty} P_{n,A} + k_{paa} \times [M_A] \times \sum_{n=2}^{\infty} P_{n-1,A} + k_{pba} \times [M_A] \times \sum_{n=2}^{\infty} P_{n-1,B} - kt \times [M_B] \times \sum_{n=2}^{\infty} P_{n,A} - k_{\beta} \times \sum_{n=2}^{\infty} P_{n,A} - kd \times \sum_{n=2}^{\infty} P_{n,A} - kt_{H_2} \times [H_2] \times \sum_{n=2}^{\infty} P_{n,A} \quad (XVIII)$$

$$R_{\sum_{n=2}^{\infty} P_{n,B}} = - k_{pba} \times [M_A] \times \sum_{n=2}^{\infty} P_{n,B} - k_{pbb} \times [M_B] \times \sum_{n=2}^{\infty} P_{n,B} + k_{pab} \times [M_B] \times \sum_{n=2}^{\infty} P_{n-1,A} + k_{pbb} \times [M_B] \times \sum_{n=2}^{\infty} P_{n-1,B} - kt \times [M_B] \times \sum_{n=2}^{\infty} P_{n,B} - k_{\beta} \times \sum_{n=2}^{\infty} P_{n,B} - kd \times \sum_{n=2}^{\infty} P_{n,B} - kt_{H_2} \times [H_2] \times \sum_{n=2}^{\infty} P_{n,B} \quad (XIX)$$

Somando a Equação XVI com a Equação XVIII e realizando as substituições das Equações 32 e 33 obtém-se:

$$R_{\mu_{0A}} = + kia \times [S_A] \times [M_A] - k_{pab} \times [M_B] \times \mu_{0A} + k_{pba} \times [M_A] \times \mu_{0B} - kt \times [M_B] \times \mu_{0A} - k_{\beta} \times \mu_{0A} - kd \times \mu_{0A} - kt_{H_2} \times [H_2] \times \mu_{0A} \quad (XX)$$

Somando a Equação XVII com a Equação XIX e realizando as substituições das Equações 32 e 33 obtém-se:

$$R_{\mu_{0B}} = + kib \times [S_A] \times [M_B] - k_{pba} \times [M_A] \times \mu_{0B} + k_{pab} \times [M_B] \times \mu_{0A} - kt \times [M_B] \times \mu_{0B} - k_{\beta} \times \mu_{0B} - kd \times \mu_{0B} - kt_{H_2} \times [H_2] \times \mu_{0B} \quad (XXI)$$

Somando a Equação XVI com a Equação XVIII multiplicada por n e realizando as substituições das Equações 32, 33, 34 e 35 obtém-se:

$$R\mu_{1A} = +kia \times [S_A] \times [M_A] - kpab \times [M_B] \times \mu_{1A} + kpa \times [M_A] \times \mu_{0A} + kpba \times [M_A] \times \mu_{1B} + kpba \times [M_A] \times \mu_{0B} - kt \times [M_B] \times \mu_{1A} - k\beta \times \mu_{1A} - kd \times \mu_{1A} - kt_{H2} \times [H_2] \times \mu_{1A} \quad (XXII)$$

Da mesma forma para as Equações XVII e XIX:

$$R\mu_{1B} = +kib \times [S_A] \times [M_B] - kpba \times [M_A] \times \mu_{1B} + kpab \times [M_B] \times \mu_{1A} + kpab \times [M_B] \times \mu_{0A} - kt \times [M_B] \times \mu_{1B} - k\beta \times \mu_{1B} - kd \times \mu_{1B} - kt_{H2} \times [H_2] \times \mu_{1B} \quad (XXIII)$$

Somando a Equação XVI com a Equação XVIII multiplicada por n² e realizando as substituições das Equações 32, 33, 34, 35, 36 e 37 obtém-se:

$$R\mu_{2A} = +kia \times [S_A] \times [M_A] - kpab \times [M_B] \times \mu_{2A} + 2 \times kpa \times [M_A] \times \mu_{1A} + kpa \times [M_A] \times \mu_{0A} + kpba \times [M_A] \times \mu_{2B} + 2 \times kpba \times [M_A] \times \mu_{1B} + kpba \times [M_A] \times \mu_{0B} + kpba \times [M_A] \times \mu_{0B} - kt \times [M_B] \times \mu_{2A} - k\beta \times \mu_{2A} - kd \times \mu_{2A} - kt_{H2} \times [H_2] \times \mu_{2A} \quad (XXIV)$$

Da mesma forma para as Equações XVII e XIX:

$$R\mu_{2B} = +kib \times [S_A] \times [M_B] - kpba \times [M_A] \times \mu_{2B} + kpab \times [M_B] \times \mu_{2A} + 2 \times kpab \times [M_B] \times \mu_{1A} + kpab \times [M_B] \times \mu_{0A} - kt \times [M_B] \times \mu_{2B} - k\beta \times \mu_{2B} - kd \times \mu_{2B} - kt_{H2} \times [H_2] \times \mu_{2B} \quad (XXV)$$

Somando a Equação XVI com a Equação XVIII multiplicada por n³ e realizando as substituições das Equações 32, 33, 34, 35, 36, 37, 38 e 39 obtém-se:

$$R\mu_{3A} = +kia \times [S_A] \times [M_A] - kpab \times [M_B] \times \mu_{3A} + 3 \times kpa \times [M_A] \times \mu_{2A} + 3 \times kpa \times [M_A] \times \mu_{1A} + kpa \times [M_A] \times \mu_{0A} + kpba \times [M_A] \times \mu_{3B} + 3 \times kpba \times [M_A] \times \mu_{2B} + 3 \times kpba \times [M_A] \times \mu_{1B} + kpba \times [M_A] \times \mu_{0B} - kt \times [M_B] \times \mu_{3A} - k\beta \times \mu_{3A} - kd \times \mu_{3A} - kt_{H2} \times [H_2] \times \mu_{3A} \quad (XXVI)$$

Da mesma forma para as Equações XVII e XIX:

$$R\mu_{3B} = +kib \times [S_A] \times [M_B] - kpba \times [M_A] \times \mu_{3B} + kpab \times [M_B] \times \mu_{3A} + 3 \times kpab \times [M_B] \times \mu_{2A} + 3 \times kpab \times [M_B] \times \mu_{1A} + kpab \times [M_B] \times \mu_{0A} - kt \times [M_B] \times \mu_{3B} - k\beta \times \mu_{3B} - kd \times \mu_{3B} - kt_{H2} \times [H_2] \times \mu_{3B} \quad (XXVII)$$

O mesmo cálculo foi realizado para o polímero morto para os momentos de ordem 0, 1, 2 e 3.

$$R\lambda_0 = \mu_{0A} \times (kt \times [M_B] + k\beta + kd + kt_{H2} \times [H_2]) + \mu_{0B} \times (kt \times [M_B] + k\beta + kd + kt_{H2} \times [H_2]) \quad (XXVIII)$$

$$R\lambda_1 = \mu_{1A} \times (kt \times [M_B] + k\beta + kd + kt_{H2} \times [H_2]) + \mu_{1B} \times (kt \times [M_B] + k\beta + kd + kt_{H2} \times [H_2]) \quad (XXIX)$$

$$R\lambda_2 = \mu_{2A} \times (kt \times [M_B] + k\beta + kd + kt_{H2} \times [H_2]) + \mu_{2B} \times (kt \times [M_B] + k\beta + kd + kt_{H2} \times [H_2]) \quad (XXX)$$

$$R\lambda_3 = \mu_{3A} \times (kt \times [M_B] + k\beta + kd + kt_{H2} \times [H_2]) + \mu_{3B} \times (kt \times [M_B] + k\beta + kd + kt_{H2} \times [H_2]) \quad (XXXI)$$

6.2 Equacionamento para o cálculo das vazões molares de entrada no reator de cada componente dentro do reator

Aplicando-se a Equação 64 nas Equações I, III, XI, XIII, XX, XXI, XXIII, XXIV, XXV, XXVI, XXVII, XXVIII, XXIX, XXX e XXXI obtém-se as seguintes equações:

$$E_{Sp} = Q \times [Sp] + V \times (k_a \times [Sp]) \quad (XXXII)$$

$$E_{SA} = Q \times [SA] - V \times k_a \times [Sp] + V \times k_{ia} \times [SA] \times [MA] + V \times k_{ib} \times [SA] \times [MB] - V \times k_H \times [MA] \times [SH] - V \times k_H \times [MB] \times [SH] - V \times k_t \times [MB] \times \mu_{0A} - V \times k_t \times [MB] \times \mu_{0B} \quad (XXXIII)$$

$$E_{SH} = Q \times [SH] + V \times k_H \times [MA] \times [SH] + V \times k_H \times [MB] \times [SH] - V \times \mu_{0A} \times (k_{tH_2} \times [H_2] + k_\beta) - V \times \mu_{0B} \times (k_{tH_2} \times [H_2] + k_\beta) \quad (XXXIV)$$

$$E_{SD} = Q \times [SD] - V \times k_d \times \mu_{0A} - V \times k_d \times \mu_{0B} \quad (XXXV)$$

$$E_{\mu_{0A}} = Q \times \mu_{0A} - V \times k_{ia} \times [SA] \times [MA] + V \times k_{pab} \times [MB] \times \mu_{0A} - V \times k_{pba} \times [MA] \times \mu_{0B} + V \times k_t \times [MB] \times \mu_{0A} + V \times k_\beta \times \mu_{0A} + V \times k_d \times \mu_{0A} + V \times k_{tH_2} \times [H_2] \times \mu_{0A} \quad (XXXVI)$$

$$E_{\mu_{0B}} = Q \times \mu_{0B} - V \times k_{ib} \times [SA] \times [MB] + V \times k_{pba} \times [MA] \times \mu_{0B} - V \times k_{pab} \times [MB] \times \mu_{0A} + V \times k_t \times [MB] \times \mu_{0B} + V \times k_\beta \times \mu_{0B} + V \times k_d \times \mu_{0B} + V \times k_{tH_2} \times [H_2] \times \mu_{0B} \quad (XXXVII)$$

$$E_{\mu_{1A}} = Q \times \mu_{1A} - V \times k_{ia} \times [SA] \times [MA] + V \times k_{pab} \times [MB] \times \mu_{1A} - V \times k_{paa} \times [MA] \times \mu_{0A} - V \times k_{pba} \times [MA] \times \mu_{1B} - V \times k_{pba} \times [MA] \times \mu_{0B} + V \times k_t \times [MB] \times \mu_{1A} + V \times k_\beta \times \mu_{1A} + V \times k_d \times \mu_{1A} + V \times k_{tH_2} \times [H_2] \times \mu_{1A} \quad (XXXVIII)$$

$$E_{\mu_{1B}} = Q \times \mu_{1B} - V \times k_{ib} \times [SA] \times [MB] + V \times k_{pba} \times [MA] \times \mu_{1B} - V \times k_{pab} \times [MB] \times \mu_{1A} - V \times k_{pab} \times [MB] \times \mu_{0A} + V \times k_t \times [MB] \times \mu_{1B} + V \times k_\beta \times \mu_{1B} + V \times k_d \times \mu_{1B} + V \times k_{tH_2} \times [H_2] \times \mu_{1B} \quad (XXXIX)$$

$$E_{\mu_{2A}} = Q \times \mu_{2A} - V \times k_{ia} \times [SA] \times [MA] + V \times k_{pab} \times [MB] \times \mu_{2A} - V \times 2 \times k_{paa} \times [MA] \times \mu_{1A} - V \times k_{paa} \times [MA] \times \mu_{0A} - V \times k_{pba} \times [MA] \times \mu_{2B} - V \times 2 \times k_{pba} \times [MA] \times \mu_{1B} - V \times k_{pba} \times [MA] \times \mu_{0B} - V \times k_{pba} \times [MA] \times \mu_{0B} + V \times k_t \times [MB] \times \mu_{2A} + V \times k_\beta \times \mu_{2A} + V \times k_d \times \mu_{2A} + V \times k_{tH_2} \times [H_2] \times \mu_{2A} \quad (XL)$$

$$E_{\mu_{2B}} = Q \times \mu_{2B} - V \times k_{ib} \times [SA] \times [MB] + V \times k_{pba} \times [MA] \times \mu_{2B} - V \times k_{pab} \times [MB] \times \mu_{2A} - V \times 2 \times k_{pab} \times [MB] \times \mu_{1A} - V \times k_{pab} \times [MB] \times \mu_{0A} + V \times k_t \times [MB] \times \mu_{2B} + V \times k_\beta \times \mu_{2B} + V \times k_d \times \mu_{2B} + V \times k_{tH_2} \times [H_2] \times \mu_{2B} \quad (XLI)$$

$$E_{\mu_{3A}} = Q \times \mu_{3A} - V \times k_{ia} \times [SA] \times [MA] + V \times k_{pab} \times [MB] \times \mu_{3A} - V \times 3 \times k_{paa} \times [MA] \times \mu_{2A} - V \times 3 \times k_{paa} \times [MA] \times \mu_{1A} - V \times k_{paa} \times [MA] \times \mu_{0A} - V \times k_{pba} \times [MA] \times \mu_{3B} - V \times 3 \times k_{pba} \times [MA] \times \mu_{2B} - V \times 3 \times k_{pba} \times [MA] \times \mu_{1B} - V \times k_{pba} \times [MA] \times \mu_{0B} + V \times k_t \times [MB] \times \mu_{3A} + V \times k_\beta \times \mu_{3A} + V \times k_d \times \mu_{3A} + V \times k_{tH_2} \times [H_2] \times \mu_{3A} \quad (XLII)$$

$$E_{\mu_{3B}} = Q \times \mu_{3B} - V \times k_{ib} \times [SA] \times [MB] + V \times k_{pba} \times [MA] \times \mu_{3B} - V \times k_{pab} \times [MB] \times \mu_{3A} - V \times 3 \times k_{pab} \times [MB] \times \mu_{2A} - V \times 3 \times k_{pab} \times [MB] \times \mu_{1A} - V \times k_{pab} \times [MB] \times \mu_{0A} + V \times k_t \times [MB] \times \mu_{3B} + V \times k_\beta \times \mu_{3B} + V \times k_d \times \mu_{3B} + V \times k_{tH_2} \times [H_2] \times \mu_{3B} \quad (XLIII)$$

$$E_{\lambda_0} = Q \times \lambda_0 - V \times \mu_{0A} \times (kt \times [M_B] + k_{\beta} + kd + kt_{H_2} \times [H_2]) - V \times \mu_{0B} \times (kt \times [M_B] + k_{\beta} + kd + kt_{H_2} \times [H_2]) \quad (XLIV)$$

$$E_{\lambda_1} = Q \times \lambda_1 - V \times \mu_{1A} \times (kt \times [M_B] + k_{\beta} + kd + kt_{H_2} \times [H_2]) - V \times \mu_{1B} \times (kt \times [M_B] + k_{\beta} + kd + kt_{H_2} \times [H_2]) \quad (XLV)$$

$$E_{\lambda_2} = Q \times \lambda_2 - V \times \mu_{2A} \times (kt \times [M_B] + k_{\beta} + kd + kt_{H_2} \times [H_2]) - V \times \mu_{2B} \times (kt \times [M_B] + k_{\beta} + kd + kt_{H_2} \times [H_2]) \quad (XLVI)$$

$$E_{\lambda_3} = Q \times \lambda_3 - V \times \mu_{3A} \times (kt \times [M_B] + k_{\beta} + kd + kt_{H_2} \times [H_2]) - V \times \mu_{3B} \times (kt \times [M_B] + k_{\beta} + kd + kt_{H_2} \times [H_2]) \quad (XLVII)$$

6.3 Código Computacional

CSTR1.m

function [X,k1]= CSTRS1(V,T,C,Q,E1)

% Modelo de Reação de Polimerização do Polietileno (PE), utilizando dois catalisadores metalocênicos (single site) com cinéticas distintas, em um reator CSTR em regime permanente.

% Catalisador Um (EtInd2ZrCl2)

% Concentrações do meio reacional de:

CM= C(1); % Monômero [mol.m⁻³]

CC= C(2); % Comonômero [mol.m⁻³]

CH= C(3); % Hidrogênio [mol.m⁻³]

% Vazões de entrada no reator de:

ESp= E1(1); % Sítio do catalisador um [mol.s⁻¹]

ESa= E1(2); % Sítio ativo do catalisador 1 [mol.s⁻¹]

ESH= E1(3); % Sítio hidreto metálico do catalisador 1 [mol.s⁻¹]

ESd= E1(4); % Sítio morto do catalisador 1 [mol.s⁻¹]

Eu0a= E1(5); % Momento de ordem zero de polímero vivo terminado em monômero no reator [mol.s⁻¹]

Eu1a= E1(6); % Momento de ordem um de polímero vivo terminado em monômero no reator [mol.s⁻¹]

Eu2a= E1(7); % Momento de ordem dois de polímero vivo terminado em monômero no reator [mol.s⁻¹]

Eu3a= E1(8); % Momento de ordem três de polímero vivo terminado em monômero no reator [mol.s⁻¹]

Eu0b= E1(9); % Momento de ordem zero de polímero vivo terminado em comonômero no reator [mol.s⁻¹]

Eu1b= E1(10); % Momento de ordem um de polímero vivo terminado em comonômero no reator [mol.s⁻¹]

Eu2b= E1(11); % Momento de ordem dois de polímero vivo terminado em comonômero no reator [mol.s⁻¹]

Eu3b= E1(12); % Momento de ordem três de polímero vivo terminado em comonômero no reator [mol.s⁻¹]

Ed0= E1(13); % Momento de ordem zero de polímero morto no reator [mol.s⁻¹]

Ed1= E1(14); % Momento de ordem um de polímero morto no reator [mol.s⁻¹]

Ed2= E1(15); % Momento de ordem dois de polímero morto no reator [mol.s⁻¹]

Ed3= E1(16); % Momento de ordem três de polímero morto no reator [mol.s⁻¹]

% Parâmetros cinéticos (constantes pré-exponenciais e energias de ativação) do catalisador um:

R= 8.314e-3; % Constante dos gases ideais [kJ.mol⁻¹.K⁻¹]

koa= 1.52e4; % Fator pré-exponencial cinético da etapa de ativação do catalisador [s⁻¹]

Eaa= 37.656; % Energia de ativação da etapa de ativação do catalisador [kJ.mol⁻¹]

h Otimização de parâmetros operacionais na obtenção de resinas de polietileno através de misturas de catalisadores metalocênicos

koa= 3.79e5; % Fator pré-exponencial cinético da etapa de Iniciação por monômero [m³.mol⁻¹.s⁻¹]
Eaia= 37.656; % Energia de ativação da etapa de Iniciação por monômero [kJ.mol⁻¹]
koib= 7.58e3; % Fator pré-exponencial cinético da etapa de Iniciação por comonômero [m³.mol⁻¹.s⁻¹]
Eaib= 37.656; % Energia de ativação da etapa de Iniciação por comonômero [kJ.mol⁻¹]
kopaa= 4.93e6; % Fator pré-exponencial cinético da etapa de Propagação monômero/monômero [m³.mol⁻¹.s⁻¹]
Eapaa= 37.656; % Energia de ativação da etapa de Propagação monômero/monômero [kJ.mol⁻¹]
kopba= 7.58e5; % Fator pré-exponencial cinético da etapa de Propagação comonômero/monômero [m³.mol⁻¹.s⁻¹]
Eapba= 37.656; % Energia de ativação da etapa de Propagação comonômero/monômero [kJ.mol⁻¹]
kopbb= 7.58e3; % Fator pré-exponencial cinético da etapa de Propagação comonômero/comonômero [m³.mol⁻¹.s⁻¹]
Eapbb= 37.656; % Energia de ativação da etapa de Propagação comonômero/comonômero [kJ.mol⁻¹]
kopab= 1.23e5; % Fator pré-exponencial cinético da etapa de Propagação monômero/comonômero [m³.mol⁻¹.s⁻¹]
Eapab= 37.656; % Energia de ativação da etapa de Propagação monômero/comonômero [kJ.mol⁻¹]
kot= 4.54e5; % Fator pré-exponencial cinético da etapa de Transferência de comonômero [s⁻¹]
Eat= 58.576; % Energia de ativação da etapa de Transferência de comonômero [kJ.mol⁻¹]
kotB= 1.27e8; % Fator pré-exponencial cinético da etapa de terminação por beta hidreto [s⁻¹]
EatB= 58.576; % Energia de ativação da etapa de terminação por beta hidreto [kJ.mol⁻¹]
kod= 5.83e3; % Fator pré-exponencial cinético da etapa de desativação da propagação [m³.mol⁻¹.s⁻¹]
Ead= 50.208; % Energia de ativação da etapa de desativação da propagação [kJ.mol⁻¹]
kotH= 3e4; % Fator pré-exponencial cinético da etapa terminação por hidrogênio [m³.mol⁻¹.s⁻¹]
EatH= 58.576; % Energia de ativação da etapa de terminação por hidrogênio [kJ.mol⁻¹]

% Variáveis cinéticas (constantes cinéticas) do catalisador um:

ka= koa * exp(-Eaa / R / T); % Ativação do catalisador [s⁻¹]
kia= koia * exp(-Eaia / R / T); % Iniciação por monômero [m³.mol⁻¹.s⁻¹]
kib= koib * exp(-Eaib / R / T); % Iniciação por comonômero [m³.mol⁻¹.s⁻¹]
kH= ka; % Iniciação de sítio hidreto metálico [m³.mol⁻¹.s⁻¹]
kpaa= kopaa * exp(-Eapaa / R / T); % Propagação monômero/monômero [m³.mol⁻¹.s⁻¹]
kpba= kopba * exp(-Eapba / R / T); % Propagação comonômero/monômero [m³.mol⁻¹.s⁻¹]
kpbb= kopbb * exp(-Eapbb / R / T); % Propagação comonômero/comonômero [m³.mol⁻¹.s⁻¹]
kpab= kopab * exp(-Eapab / R / T); % Propagação monômero/comonômero [m³.mol⁻¹.s⁻¹]
kt= kot * exp(-Eat / R / T); % Transferência de comonômero [s⁻¹]
ktB= kotB * exp(-EatB / R / T); % Terminação por beta hidreto [s⁻¹]
kd= kod * exp(-Ead / R / T); % Desativação da propagação [m³.mol⁻¹.s⁻¹]
ktH= kotH * exp(-EatH / R / T); % Terminação por hidrogênio [m³.mol⁻¹.s⁻¹]

k1= [ka kia kib kH kpaa kpba kpbb kpab kt ktB kd ktH];

% Matrizes:

A(1,1)= ka * V + Q;
A(1,2)= 0;
A(1,3)= 0;
A(1,4)= 0;
A(1,5)= 0;
A(1,6)= 0;
A(1,7)= 0;
A(1,8)= 0;
A(1,9)= 0;
A(1,10)= 0;
A(1,11)= 0;
A(1,12)= 0;
A(1,13)= 0;
A(1,14)= 0;
A(1,15)= 0;

$$A(1,16) = 0;$$

$$A(2,1) = -ka * V;$$

$$A(2,2) = kia * CM * V + kib * CC * V + Q;$$

$$A(2,3) = -kH * CM * V - kH * CC * V;$$

$$A(2,4) = 0;$$

$$A(2,5) = -kt * CC * V;$$

$$A(2,6) = 0;$$

$$A(2,7) = 0;$$

$$A(2,8) = 0;$$

$$A(2,9) = -kt * CC * V;$$

$$A(2,10) = 0;$$

$$A(2,11) = 0;$$

$$A(2,12) = 0;$$

$$A(2,13) = 0;$$

$$A(2,14) = 0;$$

$$A(2,15) = 0;$$

$$A(2,16) = 0;$$

$$A(3,1) = 0;$$

$$A(3,2) = 0;$$

$$A(3,3) = kH * CM * V + kH * CC * V + Q;$$

$$A(3,4) = 0;$$

$$A(3,5) = -ktB * V - ktH * CH * V;$$

$$A(3,6) = 0;$$

$$A(3,7) = 0;$$

$$A(3,8) = 0;$$

$$A(3,9) = -ktB * V - ktH * CH * V;$$

$$A(3,10) = 0;$$

$$A(3,11) = 0;$$

$$A(3,12) = 0;$$

$$A(3,13) = 0;$$

$$A(3,14) = 0;$$

$$A(3,15) = 0;$$

$$A(3,16) = 0;$$

$$A(4,1) = 0;$$

$$A(4,2) = 0;$$

$$A(4,3) = 0;$$

$$A(4,4) = Q;$$

$$A(4,5) = -kd * V;$$

$$A(4,6) = 0;$$

$$A(4,7) = 0;$$

$$A(4,8) = 0;$$

$$A(4,9) = -kd * V;$$

$$A(4,10) = 0;$$

$$A(4,11) = 0;$$

$$A(4,12) = 0;$$

$$A(4,13) = 0;$$

$$A(4,14) = 0;$$

$$A(4,15) = 0;$$

$$A(4,16) = 0;$$

$$A(5,1) = 0;$$

$$A(5,2) = -kia * CM * V;$$

$$A(5,3) = 0;$$

$$A(5,4) = 0;$$

$$A(5,5) = V * kpab * CC + V * kt * CC + V * ktB + V * kd + V * ktH * CH + Q;$$

$$A(5,6) = 0;$$

$$A(5,7) = 0;$$

$$A(5,8)=0;$$

$$A(5,9)=-k_{pab} * V * CM;$$

$$A(5,10)=0;$$

$$A(5,11)=0;$$

$$A(5,12)=0;$$

$$A(5,13)=0;$$

$$A(5,14)=0;$$

$$A(5,15)=0;$$

$$A(5,16)=0;$$

$$A(6,1)=0;$$

$$A(6,2)=-k_{ia} * CM * V;$$

$$A(6,3)=0;$$

$$A(6,4)=0;$$

$$A(6,5)=-k_{paa} * CM * V;$$

$$A(6,6)=V * k_{tB} + V * k_d + V * k_{tH} * CH + V * k_t * CC + V * k_{pab} * CC + Q;$$

$$A(6,7)=0;$$

$$A(6,8)=0;$$

$$A(6,9)=-k_{pba} * V * CM;$$

$$A(6,10)=-k_{pba} * V * CM;$$

$$A(6,11)=0;$$

$$A(6,12)=0;$$

$$A(6,13)=0;$$

$$A(6,14)=0;$$

$$A(6,15)=0;$$

$$A(6,16)=0;$$

$$A(7,1)=0;$$

$$A(7,2)=-k_{ia} * CM * V;$$

$$A(7,3)=0;$$

$$A(7,4)=0;$$

$$A(7,5)=-k_{paa} * CM * V;$$

$$A(7,6)=-2 * k_{paa} * CM * V;$$

$$A(7,7)=V * k_{tB} + V * k_d + V * k_{tH} * CH + V * k_t * CC + V * k_{pab} * CC + Q;$$

$$A(7,8)=0;$$

$$A(7,9)=-k_{pba} * V * CM;$$

$$A(7,10)=-2 * V * k_{pba} * CM;$$

$$A(7,11)=-k_{pba} * V * CM;$$

$$A(7,12)=0;$$

$$A(7,13)=0;$$

$$A(7,14)=0;$$

$$A(7,15)=0;$$

$$A(7,16)=0;$$

$$A(8,1)=0;$$

$$A(8,2)=-k_{ia} * CM * V;$$

$$A(8,3)=0;$$

$$A(8,4)=0;$$

$$A(8,5)=-k_{paa} * V * CM;$$

$$A(8,6)=-3 * k_{paa} * CM * V;$$

$$A(8,7)=-3 * k_{paa} * CM * V;$$

$$A(8,8)=k_{tB} * V + k_{tH} * CH * V + k_t * CC * V + k_d * V + V * k_{pab} * CC + Q;$$

$$A(8,9)=-k_{pba} * V * CM;$$

$$A(8,10)=-3 * k_{pba} * V * CM;$$

$$A(8,11)=-3 * k_{pba} * V * CM;$$

$$A(8,12)=-k_{pba} * V * CM;$$

$$A(8,13)=0;$$

$$A(8,14)=0;$$

$$A(8,15)=0;$$

$$A(8,16) = 0;$$

$$A(9,1) = 0;$$

$$A(9,2) = -V * kib * CC;$$

$$A(9,3) = 0;$$

$$A(9,4) = 0;$$

$$A(9,5) = -kpab * V * CC;$$

$$A(9,6) = 0;$$

$$A(9,7) = 0;$$

$$A(9,8) = 0;$$

$$A(9,9) = V * kpba * CM + V + kt * CC + V * ktB + V * kd + V * ktH * CH + Q;$$

$$A(9,10) = 0;$$

$$A(9,11) = 0;$$

$$A(9,12) = 0;$$

$$A(9,13) = 0;$$

$$A(9,14) = 0;$$

$$A(9,15) = 0;$$

$$A(9,16) = 0;$$

$$A(10,1) = 0;$$

$$A(10,2) = -V * kib * CC;$$

$$A(10,3) = 0;$$

$$A(10,4) = 0;$$

$$A(10,5) = -V * kpab * CC;$$

$$A(10,6) = -V * kpab * CC;$$

$$A(10,7) = 0;$$

$$A(10,8) = 0;$$

$$A(10,9) = 0;$$

$$A(10,10) = V * kpba * CM + V * kt * CC + V * ktB + V * kd + V * ktH * CH + Q;$$

$$A(10,11) = 0;$$

$$A(10,12) = 0;$$

$$A(10,13) = 0;$$

$$A(10,14) = 0;$$

$$A(10,15) = 0;$$

$$A(10,16) = 0;$$

$$A(11,1) = 0;$$

$$A(11,2) = -V * kib * CC;$$

$$A(11,3) = 0;$$

$$A(11,4) = 0;$$

$$A(11,5) = -V * kpab * CC;$$

$$A(11,6) = -2 * V * kpab * CC;$$

$$A(11,7) = -V * kpab * CC;$$

$$A(11,8) = 0;$$

$$A(11,9) = 0;$$

$$A(11,10) = 0;$$

$$A(11,11) = V * kpba * CM + V * kt * CC + V * ktB + V * kd + V * ktH * CH + Q;$$

$$A(11,12) = 0;$$

$$A(11,13) = 0;$$

$$A(11,14) = 0;$$

$$A(11,15) = 0;$$

$$A(11,16) = 0;$$

$$A(12,1) = 0;$$

$$A(12,2) = -V * kib * CC;$$

$$A(12,3) = 0;$$

$$A(12,4) = 0;$$

$$A(12,5) = -V * kpab * CC;$$

$$A(12,6) = -3 * V * kpab * CC;$$

$$A(12,7) = -3 * V * kpab * CC;$$

$A(12,8) = -V * k_{pab} * CC;$
 $A(12,9) = 0;$
 $A(12,10) = 0;$
 $A(12,11) = 0;$
 $A(12,12) = V * k_{pba} * CM + V * k_t * CC + V * k_{tB} + V * k_d + V * k_{tH} * CH + Q;$
 $A(12,13) = 0;$
 $A(12,14) = 0;$
 $A(12,15) = 0;$
 $A(12,16) = 0;$

$A(13,1) = 0;$
 $A(13,2) = 0;$
 $A(13,3) = 0;$
 $A(13,4) = 0;$
 $A(13,5) = -V * k_t * CC - V * k_{tB} - V * k_d - V * k_{tH} * CH;$
 $A(13,6) = 0;$
 $A(13,7) = 0;$
 $A(13,8) = 0;$
 $A(13,9) = -V * k_t * CC - V * k_{tB} - V * k_d - V * k_{tH} * CH;$
 $A(13,10) = 0;$
 $A(13,11) = 0;$
 $A(13,12) = 0;$
 $A(13,13) = Q;$
 $A(13,14) = 0;$
 $A(13,15) = 0;$
 $A(13,16) = 0;$

$A(14,1) = 0;$
 $A(14,2) = 0;$
 $A(14,3) = 0;$
 $A(14,4) = 0;$
 $A(14,5) = 0;$
 $A(14,6) = -V * k_t * CC - V * k_{tB} - V * k_d - V * k_{tH} * CH;$
 $A(14,7) = 0;$
 $A(14,8) = 0;$
 $A(14,9) = 0;$
 $A(14,10) = -V * k_t * CC - V * k_{tB} - V * k_d - V * k_{tH} * CH;$
 $A(14,11) = 0;$
 $A(14,12) = 0;$
 $A(14,13) = 0;$
 $A(14,14) = Q;$
 $A(14,15) = 0;$
 $A(14,16) = 0;$

$A(15,1) = 0;$
 $A(15,2) = 0;$
 $A(15,3) = 0;$
 $A(15,4) = 0;$
 $A(15,5) = 0;$
 $A(15,6) = 0;$
 $A(15,7) = -V * k_t * CC - V * k_{tB} - V * k_d - V * k_{tH} * CH;$
 $A(15,8) = 0;$
 $A(15,9) = 0;$
 $A(15,10) = 0;$
 $A(15,11) = -V * k_t * CC - V * k_{tB} - V * k_d - V * k_{tH} * CH;$
 $A(15,12) = 0;$
 $A(15,13) = 0;$
 $A(15,14) = 0;$
 $A(15,15) = Q;$


```

A(15,16)= 0;

A(16,1)= 0;
A(16,2)= 0;
A(16,3)= 0;
A(16,4)= 0;
A(16,5)= 0;
A(16,6)= 0;
A(16,7)= 0;
A(16,8)= - V * kt * CC - V * ktB - V * kd - V * ktH * CH;
A(16,9)= 0;
A(16,10)= 0;
A(16,11)= 0;
A(16,12)= - V * kt * CC - V * ktB - V * kd - V * ktH * CH;
A(16,13)= 0;
A(16,14)= 0;
A(16,15)= 0;
A(16,16)= Q;

B(1,1)= ESp;
B(2,1)= ESa;
B(3,1)= ESH;
B(4,1)= ESd;
B(5,1)= Eu0a;
B(6,1)= Eu1a;
B(7,1)= Eu2a;
B(8,1)= Eu3a;
B(9,1)= Eu0b;
B(10,1)= Eu1b;
B(11,1)= Eu2b;
B(12,1)= Eu3b;
B(13,1)= Ed0;
B(14,1)= Ed1;
B(15,1)= Ed2;
B(16,1)= Ed3;

```

% Variáveis do reator:

X= A \ B;

CSTR2.m

```
function [X,k2]= CSTRS2(V,T,C,Q,E2)
```

% Modelo de Reação de Polimerização do Polietileno (PE), utilizando dois catalisadores metalocênicos (single site) com cinéticas distintas, em um reator CSTR em regime permanente.

% Catalisador dois

% Concentrações do meio reacional de:

CM= C(1); % Monômero [mol.m⁻³]

CC= C(2); % Comonômero [mol.m⁻³]

CH= C(3); % Hidrogênio [mol.m⁻³]

% Vazões de entrada no reator de:

ES_p= E2(1); % Sítio do catalisador dois [mol.s⁻¹]

ES_a= E2(2); % Sítio ativo do catalisador 1 [mol.s⁻¹]

ES_H= E2(3); % Sítio hidreto metálico do catalisador 1 [mol.s⁻¹]

ES_d= E2(4); % Sítio morto do catalisador 1 [mol.s⁻¹]

Eu_{0a}= E2(5); % Momento de ordem zero de polímero vivo terminado em monômero no reator [mol.s⁻¹]

Eu1a= E2(6); % Momento de ordem um de polímero vivo terminado em monômero no reator [mol.s⁻¹]
Eu2a= E2(7); % Momento de ordem dois de polímero vivo terminado em monômero no reator [mol.s⁻¹]
Eu3a= E2(8); % Momento de ordem três de polímero vivo terminado em monômero no reator [mol.s⁻¹]
Eu0b= E2(9); % Momento de ordem zero de polímero vivo terminado em comonômero no reator [mol.s⁻¹]
Eu1b= E2(10); % Momento de ordem um de polímero vivo terminado em comonômero no reator [mol.s⁻¹]
Eu2b= E2(11); % Momento de ordem dois de polímero vivo terminado em comonômero no reator [mol.s⁻¹]
Eu3b= E2(12); % Momento de ordem três de polímero vivo terminado em comonômero no reator [mol.s⁻¹]
Ed0= E2(13); % Momento de ordem zero de polímero morto no reator [mol.s⁻¹]
Ed1= E2(14); % Momento de ordem um de polímero morto no reator [mol.s⁻¹]
Ed2= E2(15); % Momento de ordem dois de polímero morto no reator [mol.s⁻¹]
Ed3= E2(16); % Momento de ordem três de polímero morto no reator [mol.s⁻¹]

% Parâmetros cinéticos (constantes pré-exponenciais e energias de ativação):

R= 8.314e-3; % Constante dos gases ideais [kJ.mol⁻¹.K⁻¹]

koa= 1e5; % Fator pré-exponencial cinético da etapa de ativação do catalisador [s⁻¹]
Eaa= 37.656; % Energia de ativação da etapa de ativação do catalisador [kJ.mol⁻¹]
koa= 6e6; % Fator pré-exponencial cinético da etapa de Iniciação por monômero [m³.mol⁻¹.s⁻¹]
Eaia= 37.656; % Energia de ativação da etapa de Iniciação por monômero [kJ.mol⁻¹]
koib= 6e4; % Fator pré-exponencial cinético da etapa de Iniciação por comonômero [m³.mol⁻¹.s⁻¹]
Eaib= 37.656; % Energia de ativação da etapa de Iniciação por comonômero [kJ.mol⁻¹]
kopaa= 5e6; % Fator pré-exponencial cinético da etapa de Propagação monômero/monômero [m³.mol⁻¹.s⁻¹]
Eapaa= 37.656; % Energia de ativação da etapa de Propagação monômero/monômero [kJ.mol⁻¹]
kopba= 7e6; % Fator pré-exponencial cinético da etapa de Propagação comonômero/monômero [m³.mol⁻¹.s⁻¹]
Eapba= 37.656; % Energia de ativação da etapa de Propagação comonômero/monômero [kJ.mol⁻¹]
kopbb= 7e3; % Fator pré-exponencial cinético da etapa de Propagação comonômero/comonômero [m³.mol⁻¹.s⁻¹]
Eapbb= 37.656; % Energia de ativação da etapa de Propagação comonômero/comonômero [kJ.mol⁻¹]
kopab= 3e5; % Fator pré-exponencial cinético da etapa de Propagação monômero/comonômero [m³.mol⁻¹.s⁻¹]
Eapab= 37.656; % Energia de ativação da etapa de Propagação monômero/comonômero [kJ.mol⁻¹]
kot= 4e5; % Fator pré-exponencial cinético da etapa de Transferência de comonômero [s⁻¹]
Eat= 58.576; % Energia de ativação da etapa de Transferência de comonômero [kJ.mol⁻¹]
kotB= 1e8; % Fator pré-exponencial cinético da etapa de terminação por beta hidreto [s⁻¹]
EatB= 58.576; % Energia de ativação da etapa de terminação por beta hidreto [kJ.mol⁻¹]
kod= 1e2; % Fator pré-exponencial cinético da etapa de desativação da propagação [m³.mol⁻¹.s⁻¹]
Ead= 50.208; % Energia de ativação da etapa de desativação da propagação [kJ.mol⁻¹]
kotH= 1e3; % Fator pré-exponencial cinético da etapa terminação por hidrogênio [m³.mol⁻¹.s⁻¹]
EatH= 58.576; % Energia de ativação da etapa de terminação por hidrogênio [kJ.mol⁻¹]
% Variáveis cinéticas (constantes cinéticas) do catalisador dois:

ka= koa * exp(-Eaa / R / T); % Ativação do catalisador [s⁻¹]
kia= koia * exp(-Eaia / R / T); % Iniciação por monômero [m³.mol⁻¹.s⁻¹]
kib= koib * exp(-Eaib / R / T); % Iniciação por comonômero [m³.mol⁻¹.s⁻¹]
kH= ka; % Iniciação de sítio hidreto metálico [m³.mol⁻¹.s⁻¹]
kpa= kopaa * exp(-Eapaa / R / T); % Propagação monômero/monômero [m³.mol⁻¹.s⁻¹]
kpba= kopba * exp(-Eapba / R / T); % Propagação comonômero/monômero [m³.mol⁻¹.s⁻¹]
kpbb= kopbb * exp(-Eapbb / R / T); % Propagação comonômero/comonômero [m³.mol⁻¹.s⁻¹]
kpab= kopab * exp(-Eapab / R / T); % Propagação monômero/comonômero [m³.mol⁻¹.s⁻¹]
kt= kot * exp(-Eat / R / T); % Transferência de comonômero [s⁻¹]
ktB= kotB * exp(-EatB / R / T); % Terminação por beta hidreto [s⁻¹]
kd= kod * exp(-Ead / R / T); % Desativação da propagação [m³.mol⁻¹.s⁻¹]
ktH= kotH * exp(-EatH / R / T); % Terminação por hidrogênio [m³.mol⁻¹.s⁻¹]

k2= [ka kia kib kH kpaa kpba kpbb kpab kt ktB kd ktH];

% Matrices:

$$A(1,1) = ka * V + Q;$$

$$A(1,2) = 0;$$

$$A(1,3) = 0;$$

$$A(1,4) = 0;$$

$$A(1,5) = 0;$$

$$A(1,6) = 0;$$

$$A(1,7) = 0;$$

$$A(1,8) = 0;$$

$$A(1,9) = 0;$$

$$A(1,10) = 0;$$

$$A(1,11) = 0;$$

$$A(1,12) = 0;$$

$$A(1,13) = 0;$$

$$A(1,14) = 0;$$

$$A(1,15) = 0;$$

$$A(1,16) = 0;$$

$$A(2,1) = -ka * V;$$

$$A(2,2) = kia * CM * V + kib * CC * V + Q;$$

$$A(2,3) = -kH * CM * V - kH * CC * V;$$

$$A(2,4) = 0;$$

$$A(2,5) = -kt * CC * V;$$

$$A(2,6) = 0;$$

$$A(2,7) = 0;$$

$$A(2,8) = 0;$$

$$A(2,9) = -kt * CC * V;$$

$$A(2,10) = 0;$$

$$A(2,11) = 0;$$

$$A(2,12) = 0;$$

$$A(2,13) = 0;$$

$$A(2,14) = 0;$$

$$A(2,15) = 0;$$

$$A(2,16) = 0;$$

$$A(3,1) = 0;$$

$$A(3,2) = 0;$$

$$A(3,3) = kH * CM * V + kH * CC * V + Q;$$

$$A(3,4) = 0;$$

$$A(3,5) = -ktB * V - ktH * CH * V;$$

$$A(3,6) = 0;$$

$$A(3,7) = 0;$$

$$A(3,8) = 0;$$

$$A(3,9) = -ktB * V - ktH * CH * V;$$

$$A(3,10) = 0;$$

$$A(3,11) = 0;$$

$$A(3,12) = 0;$$

$$A(3,13) = 0;$$

$$A(3,14) = 0;$$

$$A(3,15) = 0;$$

$$A(3,16) = 0;$$

$$A(4,1) = 0;$$

$$A(4,2) = 0;$$

$$A(4,3) = 0;$$

$$A(4,4) = Q;$$

$$A(4,5) = -kd * V;$$

$$A(4,6) = 0;$$

A(4,7)= 0;
A(4,8)= 0;
A(4,9)= - kd * V;
A(4,10)= 0;
A(4,11)= 0;
A(4,12)= 0;
A(4,13)= 0;
A(4,14)= 0;
A(4,15)= 0;
A(4,16)= 0;

A(5,1)= 0;
A(5,2)= - kia * CM * V;
A(5,3)= 0;
A(5,4)= 0;
A(5,5)= V * kpab * CC + V * kt * CC + V * ktB + V * kd + V * ktH * CH + Q;
A(5,6)= 0;
A(5,7)= 0;
A(5,8)= 0;
A(5,9)= - kpab * V * CM;
A(5,10)= 0;
A(5,11)= 0;
A(5,12)= 0;
A(5,13)= 0;
A(5,14)= 0;
A(5,15)= 0;
A(5,16)= 0;

A(6,1)= 0;
A(6,2)= - kia * CM * V;
A(6,3)= 0;
A(6,4)= 0;
A(6,5)= - kpa a * CM * V;
A(6,6)= V * ktB + V * kd + V * ktH * CH + V * kt * CC + V * kpab * CC + Q;
A(6,7)= 0;
A(6,8)= 0;
A(6,9)= - kpba * V * CM;
A(6,10)= - kpba * V * CM;
A(6,11)= 0;
A(6,12)= 0;
A(6,13)= 0;
A(6,14)= 0;
A(6,15)= 0;
A(6,16)= 0;

A(7,1)= 0;
A(7,2)= - kia * CM * V;
A(7,3)= 0;
A(7,4)= 0;
A(7,5)= - kpa a * CM * V;
A(7,6)= - 2 * kpa a * CM * V;
A(7,7)= V * ktB + V * kd + V * ktH * CH + V * kt * CC + V * kpab * CC + Q;
A(7,8)= 0;
A(7,9)= - kpba * V * CM;
A(7,10)= - 2 * V * kpba * CM;
A(7,11)= - kpba * V * CM;
A(7,12)= 0;
A(7,13)= 0;
A(7,14)= 0;

$$A(7,15) = 0;$$

$$A(7,16) = 0;$$

$$A(8,1) = 0;$$

$$A(8,2) = -kia * CM * V;$$

$$A(8,3) = 0;$$

$$A(8,4) = 0;$$

$$A(8,5) = -kpa * V * CM;$$

$$A(8,6) = -3 * kpa * CM * V;$$

$$A(8,7) = -3 * kpa * CM * V;$$

$$A(8,8) = ktB * V + ktH * CH * V + kt * CC * V + kd * V + V * kpab * CC + Q;$$

$$A(8,9) = -kpba * V * CM;$$

$$A(8,10) = -3 * kpba * V * CM;$$

$$A(8,11) = -3 * kpba * V * CM;$$

$$A(8,12) = -kpba * V * CM;$$

$$A(8,13) = 0;$$

$$A(8,14) = 0;$$

$$A(8,15) = 0;$$

$$A(8,16) = 0;$$

$$A(9,1) = 0;$$

$$A(9,2) = -V * kib * CC;$$

$$A(9,3) = 0;$$

$$A(9,4) = 0;$$

$$A(9,5) = -kpab * V * CC;$$

$$A(9,6) = 0;$$

$$A(9,7) = 0;$$

$$A(9,8) = 0;$$

$$A(9,9) = V * kpba * CM + V + kt * CC + V * ktB + V * kd + V * ktH * CH + Q;$$

$$A(9,10) = 0;$$

$$A(9,11) = 0;$$

$$A(9,12) = 0;$$

$$A(9,13) = 0;$$

$$A(9,14) = 0;$$

$$A(9,15) = 0;$$

$$A(9,16) = 0;$$

$$A(10,1) = 0;$$

$$A(10,2) = -V * kib * CC;$$

$$A(10,3) = 0;$$

$$A(10,4) = 0;$$

$$A(10,5) = -V * kpab * CC;$$

$$A(10,6) = -V * kpab * CC;$$

$$A(10,7) = 0;$$

$$A(10,8) = 0;$$

$$A(10,9) = 0;$$

$$A(10,10) = V * kpba * CM + V * kt * CC + V * ktB + V * kd + V * ktH * CH + Q;$$

$$A(10,11) = 0;$$

$$A(10,12) = 0;$$

$$A(10,13) = 0;$$

$$A(10,14) = 0;$$

$$A(10,15) = 0;$$

$$A(10,16) = 0;$$

$$A(11,1) = 0;$$

$$A(11,2) = -V * kib * CC;$$

$$A(11,3) = 0;$$

$$A(11,4) = 0;$$

$$A(11,5) = -V * kpab * CC;$$

$$A(11,6) = -2 * V * kpab * CC;$$

A(11,7)= - V * kpab * CC;
A(11,8)= 0;
A(11,9)= 0;
A(11,10)= 0;
A(11,11)= V * kpba * CM + V * kt * CC + V * ktB + V * kd + V * ktH * CH + Q;
A(11,12)= 0;
A(11,13)= 0;
A(11,14)= 0;
A(11,15)= 0;
A(11,16)= 0;

A(12,1)= 0;
A(12,2)= - V * kib * CC;
A(12,3)= 0;
A(12,4)= 0;
A(12,5)= - V * kpab * CC;
A(12,6)= - 3 * V * kpab * CC;
A(12,7)= - 3 * V * kpab * CC;
A(12,8)= - V * kpab * CC;
A(12,9)= 0;
A(12,10)= 0;
A(12,11)= 0;
A(12,12)= V * kpba * CM + V * kt * CC + V * ktB + V * kd + V * ktH * CH + Q;
A(12,13)= 0;
A(12,14)= 0;
A(12,15)= 0;
A(12,16)= 0;

A(13,1)= 0;
A(13,2)= 0;
A(13,3)= 0;
A(13,4)= 0;
A(13,5)= - V * kt * CC - V * ktB - V * kd - V * ktH * CH;
A(13,6)= 0;
A(13,7)= 0;
A(13,8)= 0;
A(13,9)= - V * kt * CC - V * ktB - V * kd - V * ktH * CH;
A(13,10)= 0;
A(13,11)= 0;
A(13,12)= 0;
A(13,13)= Q;
A(13,14)= 0;
A(13,15)= 0;
A(13,16)= 0;

A(14,1)= 0;
A(14,2)= 0;
A(14,3)= 0;
A(14,4)= 0;
A(14,5)= 0;
A(14,6)= - V * kt * CC - V * ktB - V * kd - V * ktH * CH;
A(14,7)= 0;
A(14,8)= 0;
A(14,9)= 0;
A(14,10)= - V * kt * CC - V * ktB - V * kd - V * ktH * CH;
A(14,11)= 0;
A(14,12)= 0;
A(14,13)= 0;
A(14,14)= Q;

```

A(14,15)= 0;
A(14,16)= 0;

A(15,1)= 0;
A(15,2)= 0;
A(15,3)= 0;
A(15,4)= 0;
A(15,5)= 0;
A(15,6)= 0;
A(15,7)= - V * kt * CC - V * ktB - V * kd - V * ktH * CH;
A(15,8)= 0;
A(15,9)= 0;
A(15,10)= 0;
A(15,11)= - V * kt * CC - V * ktB - V * kd - V * ktH * CH;
A(15,12)= 0;
A(15,13)= 0;
A(15,14)= 0;
A(15,15)= Q;
A(15,16)= 0;

A(16,1)= 0;
A(16,2)= 0;
A(16,3)= 0;
A(16,4)= 0;
A(16,5)= 0;
A(16,6)= 0;
A(16,7)= 0;
A(16,8)= - V * kt * CC - V * ktB - V * kd - V * ktH * CH;
A(16,9)= 0;
A(16,10)= 0;
A(16,11)= 0;
A(16,12)= - V * kt * CC - V * ktB - V * kd - V * ktH * CH;
A(16,13)= 0;
A(16,14)= 0;
A(16,15)= 0;
A(16,16)= Q;

B(1,1)= ESp;
B(2,1)= ESa;
B(3,1)= ESH;
B(4,1)= ESd;
B(5,1)= Eu0a;
B(6,1)= Eu1a;
B(7,1)= Eu2a;
B(8,1)= Eu3a;
B(9,1)= Eu0b;
B(10,1)= Eu1b;
B(11,1)= Eu2b;
B(12,1)= Eu3b;
B(13,1)= Ed0;
B(14,1)= Ed1;
B(15,1)= Ed2;
B(16,1)= Ed3;

```

% Variáveis do reator:

X= A \ B;

CSTR2INT.m

function [X]= CSTRS2INT(V,T,CINT,Q,E2,k2INT)

t Otimização de parâmetros operacionais na obtenção de resinas de polietileno através de misturas de catalisadores metalocênicos

% Modelo de Reação de Polimerização do Polietileno (PE), utilizando dois catalisadores metalocênicos (single site) com cinéticas distintas, em um reator CSTR em regime permanente.

% Catalisador dois

% Concentrações do meio reacional de:

CMINT= CINT(1); % Monômero [mol.m⁻³]

CCINT= CINT(2); % Comonômero [mol.m⁻³]

CHINT= CINT(3); % Hidrogênio [mol.m⁻³]

% Vazões de entrada no reator de:

ESp= E2(1); % Sítio do catalisador dois [mol.s⁻¹]

ESa= E2(2); % Sítio ativo do catalisador 1 [mol.s⁻¹]

ESH= E2(3); % Sítio hidreto metálico do catalisador 1 [mol.s⁻¹]

ESd= E2(4); % Sítio morto do catalisador 1 [mol.s⁻¹]

Eu0a= E2(5); % Momento de ordem zero de polímero vivo terminado em monômero no reator [mol.s⁻¹]

Eu1a= E2(6); % Momento de ordem um de polímero vivo terminado em monômero no reator [mol.s⁻¹]

Eu2a= E2(7); % Momento de ordem dois de polímero vivo terminado em monômero no reator [mol.s⁻¹]

Eu3a= E2(8); % Momento de ordem três de polímero vivo terminado em monômero no reator [mol.s⁻¹]

Eu0b= E2(9); % Momento de ordem zero de polímero vivo terminado em comonômero no reator [mol.s⁻¹]

Eu1b= E2(10); % Momento de ordem um de polímero vivo terminado em comonômero no reator [mol.s⁻¹]

Eu2b= E2(11); % Momento de ordem dois de polímero vivo terminado em comonômero no reator [mol.s⁻¹]

Eu3b= E2(12); % Momento de ordem três de polímero vivo terminado em comonômero no reator [mol.s⁻¹]

Ed0= E2(13); % Momento de ordem zero de polímero morto no reator [mol.s⁻¹]

Ed1= E2(14); % Momento de ordem um de polímero morto no reator [mol.s⁻¹]

Ed2= E2(15); % Momento de ordem dois de polímero morto no reator [mol.s⁻¹]

Ed3= E2(16); % Momento de ordem três de polímero morto no reator [mol.s⁻¹]

% Parâmetros cinéticos (constantes pré-exponenciais e energias de ativação):

R= 8.314e-3; % Constante dos gases ideais [kJ.mol⁻¹.K⁻¹]

% Variáveis cinéticas (constantes cinéticas) do catalisador dois:

ka= k2INT(1); % Ativação do catalisador [s⁻¹]

kia= k2INT(2); % Iniciação por monômero [m³.mol⁻¹.s⁻¹]

kib= k2INT(3); % Iniciação por comonômero [m³.mol⁻¹.s⁻¹]

kH= k2INT(4); % Iniciação de sítio hidreto metálico [m³.mol⁻¹.s⁻¹]

kpa= k2INT(5); % Propagação monômero/monômero [m³.mol⁻¹.s⁻¹]

kpba= k2INT(6); % Propagação comonômero/monômero [m³.mol⁻¹.s⁻¹]

kpbb= k2INT(7); % Propagação comonômero/comonômero [m³.mol⁻¹.s⁻¹]

kpab= k2INT(8); % Propagação monômero/comonômero [m³.mol⁻¹.s⁻¹]

kt= k2INT(9); % Transferência de comonômero [s⁻¹]

ktB= k2INT(10); % Terminação por beta hidreto [s⁻¹]

kd= k2INT(11); % Desativação da propagação [m³.mol⁻¹.s⁻¹]

ktH= k2INT(12); % Terminação por hidrogênio [m³.mol⁻¹.s⁻¹]

% Matrizes:

A(1,1)= ka * V + Q;

A(1,2)= 0;

A(1,3)= 0;

A(1,4)= 0;

A(1,5)= 0;

A(1,6)= 0;

A(1,7)= 0;
A(1,8)= 0;
A(1,9)= 0;
A(1,10)= 0;
A(1,11)= 0;
A(1,12)= 0;
A(1,13)= 0;
A(1,14)= 0;
A(1,15)= 0;
A(1,16)= 0;

A(2,1)= - ka * V;
A(2,2)= kia * CMINT * V + kib * CCINT * V + Q;
A(2,3)= - kH * CMINT * V - kH * CCINT * V;
A(2,4)= 0;
A(2,5)= - kt * CCINT * V;
A(2,6)= 0;
A(2,7)= 0;
A(2,8)= 0;
A(2,9)= - kt * CCINT * V;
A(2,10)= 0;
A(2,11)= 0;
A(2,12)= 0;
A(2,13)= 0;
A(2,14)= 0;
A(2,15)= 0;
A(2,16)= 0;

A(3,1)= 0;
A(3,2)= 0;
A(3,3)= kH * CMINT * V + kH * CCINT * V + Q;
A(3,4)= 0;
A(3,5)= - ktB * V - ktH * CHINT * V;
A(3,6)= 0;
A(3,7)= 0;
A(3,8)= 0;
A(3,9)= - ktB * V - ktH * CHINT * V;
A(3,10)= 0;
A(3,11)= 0;
A(3,12)= 0;
A(3,13)= 0;
A(3,14)= 0;
A(3,15)= 0;
A(3,16)= 0;

A(4,1)= 0;
A(4,2)= 0;
A(4,3)= 0;
A(4,4)= Q;
A(4,5)= - kd * V;
A(4,6)= 0;
A(4,7)= 0;
A(4,8)= 0;
A(4,9)= - kd * V;
A(4,10)= 0;
A(4,11)= 0;
A(4,12)= 0;
A(4,13)= 0;
A(4,14)= 0;
A(4,15)= 0;

$$A(4,16)= 0;$$

$$A(5,1)= 0;$$

$$A(5,2)= - k_{ia} * C_{MINT} * V;$$

$$A(5,3)= 0;$$

$$A(5,4)= 0;$$

$$A(5,5)= V * k_{pab} * C_{CINT} + V * k_t * C_{CINT} + V * k_{tB} + V * k_d + V * k_{tH} * C_{HINT} + Q;$$

$$A(5,6)= 0;$$

$$A(5,7)= 0;$$

$$A(5,8)= 0;$$

$$A(5,9)= - k_{pab} * V * C_{MINT};$$

$$A(5,10)= 0;$$

$$A(5,11)= 0;$$

$$A(5,12)= 0;$$

$$A(5,13)= 0;$$

$$A(5,14)= 0;$$

$$A(5,15)= 0;$$

$$A(5,16)= 0;$$

$$A(6,1)= 0;$$

$$A(6,2)= - k_{ia} * C_{MINT} * V;$$

$$A(6,3)= 0;$$

$$A(6,4)= 0;$$

$$A(6,5)= - k_{paa} * C_{MINT} * V;$$

$$A(6,6)= V * k_{tB} + V * k_d + V * k_{tH} * C_{HINT} + V * k_t * C_{CINT} + V * k_{pab} * C_{CINT} + Q;$$

$$A(6,7)= 0;$$

$$A(6,8)= 0;$$

$$A(6,9)= - k_{pba} * V * C_{MINT};$$

$$A(6,10)= - k_{pba} * V * C_{MINT};$$

$$A(6,11)= 0;$$

$$A(6,12)= 0;$$

$$A(6,13)= 0;$$

$$A(6,14)= 0;$$

$$A(6,15)= 0;$$

$$A(6,16)= 0;$$

$$A(7,1)= 0;$$

$$A(7,2)= - k_{ia} * C_{MINT} * V;$$

$$A(7,3)= 0;$$

$$A(7,4)= 0;$$

$$A(7,5)= - k_{paa} * C_{MINT} * V;$$

$$A(7,6)= - 2 * k_{paa} * C_{MINT} * V;$$

$$A(7,7)= V * k_{tB} + V * k_d + V * k_{tH} * C_{HINT} + V * k_t * C_{CINT} + V * k_{pab} * C_{CINT} + Q;$$

$$A(7,8)= 0;$$

$$A(7,9)= - k_{pba} * V * C_{MINT};$$

$$A(7,10)= - 2 * V * k_{pba} * C_{MINT};$$

$$A(7,11)= - k_{pba} * V * C_{MINT};$$

$$A(7,12)= 0;$$

$$A(7,13)= 0;$$

$$A(7,14)= 0;$$

$$A(7,15)= 0;$$

$$A(7,16)= 0;$$

$$A(8,1)= 0;$$

$$A(8,2)= - k_{ia} * C_{MINT} * V;$$

$$A(8,3)= 0;$$

$$A(8,4)= 0;$$

$$A(8,5)= - k_{paa} * V * C_{MINT};$$

$$A(8,6)= - 3 * k_{paa} * C_{MINT} * V;$$

$A(8,7) = -3 * k_{paa} * CMINT * V;$
 $A(8,8) = ktB * V + ktH * CHINT * V + kt * CCINT * V + kd * V + V * k_{pab} * CCINT + Q;$
 $A(8,9) = -k_{pba} * V * CMINT;$
 $A(8,10) = -3 * k_{pba} * V * CMINT;$
 $A(8,11) = -3 * k_{pba} * V * CMINT;$
 $A(8,12) = -k_{pba} * V * CMINT;$
 $A(8,13) = 0;$
 $A(8,14) = 0;$
 $A(8,15) = 0;$
 $A(8,16) = 0;$

$A(9,1) = 0;$
 $A(9,2) = -V * k_{ib} * CCINT;$
 $A(9,3) = 0;$
 $A(9,4) = 0;$
 $A(9,5) = -k_{pab} * V * CCINT;$
 $A(9,6) = 0;$
 $A(9,7) = 0;$
 $A(9,8) = 0;$
 $A(9,9) = V * k_{pba} * CMINT + V + kt * CCINT + V * ktB + V * kd + V * ktH * CHINT + Q;$
 $A(9,10) = 0;$
 $A(9,11) = 0;$
 $A(9,12) = 0;$
 $A(9,13) = 0;$
 $A(9,14) = 0;$
 $A(9,15) = 0;$
 $A(9,16) = 0;$

$A(10,1) = 0;$
 $A(10,2) = -V * k_{ib} * CCINT;$
 $A(10,3) = 0;$
 $A(10,4) = 0;$
 $A(10,5) = -V * k_{pab} * CCINT;$
 $A(10,6) = -V * k_{pab} * CCINT;$
 $A(10,7) = 0;$
 $A(10,8) = 0;$
 $A(10,9) = 0;$
 $A(10,10) = V * k_{pba} * CMINT + V * kt * CCINT + V * ktB + V * kd + V * ktH * CHINT + Q;$
 $A(10,11) = 0;$
 $A(10,12) = 0;$
 $A(10,13) = 0;$
 $A(10,14) = 0;$
 $A(10,15) = 0;$
 $A(10,16) = 0;$

$A(11,1) = 0;$
 $A(11,2) = -V * k_{ib} * CCINT;$
 $A(11,3) = 0;$
 $A(11,4) = 0;$
 $A(11,5) = -V * k_{pab} * CCINT;$
 $A(11,6) = -2 * V * k_{pab} * CCINT;$
 $A(11,7) = -V * k_{pab} * CCINT;$
 $A(11,8) = 0;$
 $A(11,9) = 0;$
 $A(11,10) = 0;$
 $A(11,11) = V * k_{pba} * CMINT + V * kt * CCINT + V * ktB + V * kd + V * ktH * CHINT + Q;$
 $A(11,12) = 0;$
 $A(11,13) = 0;$
 $A(11,14) = 0;$
 $A(11,15) = 0;$

$$A(11,16)=0;$$

$$A(12,1)=0;$$

$$A(12,2)=-V * kib * CCINT;$$

$$A(12,3)=0;$$

$$A(12,4)=0;$$

$$A(12,5)=-V * kpab * CCINT;$$

$$A(12,6)=-3 * V * kpab * CCINT;$$

$$A(12,7)=-3 * V * kpab * CCINT;$$

$$A(12,8)=-V * kpab * CCINT;$$

$$A(12,9)=0;$$

$$A(12,10)=0;$$

$$A(12,11)=0;$$

$$A(12,12)=V * kpba * CMINT + V * kt * CCINT + V * ktB + V * kd + V * ktH * CHINT + Q;$$

$$A(12,13)=0;$$

$$A(12,14)=0;$$

$$A(12,15)=0;$$

$$A(12,16)=0;$$

$$A(13,1)=0;$$

$$A(13,2)=0;$$

$$A(13,3)=0;$$

$$A(13,4)=0;$$

$$A(13,5)=-V * kt * CCINT - V * ktB - V * kd - V * ktH * CHINT;$$

$$A(13,6)=0;$$

$$A(13,7)=0;$$

$$A(13,8)=0;$$

$$A(13,9)=-V * kt * CCINT - V * ktB - V * kd - V * ktH * CHINT;$$

$$A(13,10)=0;$$

$$A(13,11)=0;$$

$$A(13,12)=0;$$

$$A(13,13)=Q;$$

$$A(13,14)=0;$$

$$A(13,15)=0;$$

$$A(13,16)=0;$$

$$A(14,1)=0;$$

$$A(14,2)=0;$$

$$A(14,3)=0;$$

$$A(14,4)=0;$$

$$A(14,5)=0;$$

$$A(14,6)=-V * kt * CCINT - V * ktB - V * kd - V * ktH * CHINT;$$

$$A(14,7)=0;$$

$$A(14,8)=0;$$

$$A(14,9)=0;$$

$$A(14,10)=-V * kt * CCINT - V * ktB - V * kd - V * ktH * CHINT;$$

$$A(14,11)=0;$$

$$A(14,12)=0;$$

$$A(14,13)=0;$$

$$A(14,14)=Q;$$

$$A(14,15)=0;$$

$$A(14,16)=0;$$

$$A(15,1)=0;$$

$$A(15,2)=0;$$

$$A(15,3)=0;$$

$$A(15,4)=0;$$

$$A(15,5)=0;$$

$$A(15,6)=0;$$

$A(15,7) = -V * kt * CCINT - V * ktB - V * kd - V * ktH * CHINT;$
 $A(15,8) = 0;$
 $A(15,9) = 0;$
 $A(15,10) = 0;$
 $A(15,11) = -V * kt * CCINT - V * ktB - V * kd - V * ktH * CHINT;$
 $A(15,12) = 0;$
 $A(15,13) = 0;$
 $A(15,14) = 0;$
 $A(15,15) = Q;$
 $A(15,16) = 0;$

$A(16,1) = 0;$
 $A(16,2) = 0;$
 $A(16,3) = 0;$
 $A(16,4) = 0;$
 $A(16,5) = 0;$
 $A(16,6) = 0;$
 $A(16,7) = 0;$
 $A(16,8) = -V * kt * CCINT - V * ktB - V * kd - V * ktH * CHINT;$
 $A(16,9) = 0;$
 $A(16,10) = 0;$
 $A(16,11) = 0;$
 $A(16,12) = -V * kt * CCINT - V * ktB - V * kd - V * ktH * CHINT;$
 $A(16,13) = 0;$
 $A(16,14) = 0;$
 $A(16,15) = 0;$
 $A(16,16) = Q;$

$B(1,1) = ESp;$
 $B(2,1) = ESa;$
 $B(3,1) = ESH;$
 $B(4,1) = ESd;$
 $B(5,1) = Eu0a;$
 $B(6,1) = Eu1a;$
 $B(7,1) = Eu2a;$
 $B(8,1) = Eu3a;$
 $B(9,1) = Eu0b;$
 $B(10,1) = Eu1b;$
 $B(11,1) = Eu2b;$
 $B(12,1) = Eu3b;$
 $B(13,1) = Ed0;$
 $B(14,1) = Ed1;$
 $B(15,1) = Ed2;$
 $B(16,1) = Ed3;$

% Variáveis do reator:

$X = A \setminus B;$

OTIPOL.m

function [out] = OTIPOL(Y, Xd)

% Otimizador do Modelo de Reação de Polimerização do Polietileno (PE), utilizando dois catalisadores metalocênicos (single site) com cinéticas distintas, em um reator CSTR em regime permanente.

% Chamada do CSTR1 e CSTR2

% Etapas do Mecanismo de Polimerização do PE:

% Sp --> Sa (ka) Ativação do catalisador

% Sa + Ma --> P1a (kia)(kp) Iniciação da cadeia polimérica por monômero

% Sa + Mb --> P1b (kib)(kp) Iniciação da cadeia polimérica por comonômero

% Pna + Ma --> P(n+1)a (kpa)(kp) (n>1) Propagação monômero / monômero

% Pnb + Ma --> P(n+1)a (kpba)(kp) (n>1) Propagação comonômero / monômero

% Pnb + Mb --> P(n+1)b (kpbb)(kp) (n>1) Propagação comonômero / comonômero

% Pna + Mb --> P(n+1)b (kpab)(kp) (n>1) Propagação monômero / comonômero

% P(n-1)a + Ma --> Pna (kp) (n>2) Taxa de consumo do Pn pelo monômero / monômero

% P(n-1)b + Ma --> Pna (kp) (n>2) Taxa de consumo do Pn pelo comonômero / monômero

% P(n-1)a + Mb --> Pnb (kp) (n>2) Taxa de consumo do Pn pelo monômero / comonômero

% P(n-1)b + Mb --> Pnb (kp) (n>2) Taxa de consumo do Pn pelo comonômero / comonômero

% Pna + H2 --> Dn + SH (ktH) Terminação por hidrogênio de cadeia polimérica
% terminada em monômero

% Pnb + H2 --> Dn + SH (ktH) Terminação por hidrogênio de cadeia polimérica
% terminada em comonômero

% Pna --> Dn + SH (ktB) Terminação por beta-hidreto de cadeia polimérica
% terminada em monômero

% Pnb --> Dn + SH (ktB) Terminação por beta-hidreto de cadeia polimérica
% terminada em comonômero

% Pna + Mb --> Dn + Sa (kt) Transferência de comonômero em cadeia
% polimérica terminada em monômero

% Pnb + Mb --> Dn + Sa (kt) Transferência de comonômero em cadeia
% polimérica terminada em comonômero

% Pna --> Dn + Sd (kd) Desativação de cadeia
% polimérica terminada em monômero

% Pnb --> Dn + Sd (kd) Desativação de cadeia
% polimérica terminada em comonômero

% SH + Ma --> Sa (kh = ka) Iniciação de um sítio hidreto metálico a partir
% de monômero

% SH + Mb --> Sa (kh = ka) Iniciação de um sítio hidreto metálico a partir
% de comonômero

% Massa molar eteno:
MMeteno= 28; % [g.mol⁻¹]

% Variáveis manipuladas:
PM= Y(1); % Pressão parcial de eteno (monômero) [bar]
rH2C2= Y(2); % Razão de pressão parcial entre hidrogênio e eteno (monomero)
T= Y(3); % Temperatura do meio reacional[K]
rSp= Y(4); % Razão da vazão de entrada de catalisadores dois pelo catalisador um no reator
EC= Y(5); % Vazão de entrada de 1-hexeno (comonômero) [mol.s⁻¹]

ESp1= Y(6); % Vazão de entrada de sítio do catalisador um [mol.s⁻¹]

% Pressões parciais:

PH= PM * rH2C2; % Hidrogênio [bar]

% Parâmetros do reator:

V= 0.6; % Volume do meio reacional [m³]

t= 7200; % Tempo de residência do reator [s¹]

% Entrada do reator:

Q= V / t; % Vazão volumétrica de entrada [m³.s⁻¹]

% Vazão de entrada do reator:

ESp2= ESp1 * rSp ; % Sítio do catalisador dois [mol.s⁻¹]

ESa= 0; % Sítio ativo [mol.s⁻¹]

ESH= 0; % Sítio hidreto metálico [mol.s⁻¹]

ESd= 0; % Sítio morto [mol.s⁻¹]

Eu0a= 0; % Momento de ordem zero de polímero vivo terminado em monômero [mol.s⁻¹]

Eu1a= 0; % Momento de ordem um de polímero vivo terminado em monômero [mol.s⁻¹]

Eu2a= 0; % Momento de ordem dois de polímero vivo terminado em monômero [mol.s⁻¹]

Eu3a= 0; % Momento de ordem três de polímero vivo terminado em monômero [mol.s⁻¹]

Eu0b= 0; % Momento de ordem zero de polímero vivo terminado em comonômero [mol.s⁻¹]

Eu1b= 0; % Momento de ordem um de polímero vivo terminado em comonômero [mol.s⁻¹]

Eu2b= 0; % Momento de ordem dois de polímero vivo terminado em comonômero [mol.s⁻¹]

Eu3b= 0; % Momento de ordem três de polímero vivo terminado em comonômero [mol.s⁻¹]

Ed0= 0; % Momento de ordem zero de polímero morto [mol.s⁻¹]

Ed1= 0; % Momento de ordem um de polímero morto [mol.s⁻¹]

Ed2= 0; % Momento de ordem dois de polímero morto [mol.s⁻¹]

Ed3= 0; % Momento de ordem três de polímero morto [mol.s⁻¹]

E1(1)= ESp1; % Sítio do catalisador um [mol.s⁻¹]

E1(2)= ESa; % Sítio ativo [mol.s⁻¹]

E1(3)= ESH ; % Sítio hidreto metálico [mol.s⁻¹]

E1(4)= ESd; % Sítio morto [mol.s⁻¹]

E1(5)= Eu0a; % Momento de ordem zero de polímero vivo terminado em monômero [mol.s⁻¹]

E1(6)= Eu1a; % Momento de ordem um de polímero vivo terminado em monômero [mol.s⁻¹]

E1(7)= Eu2a; % Momento de ordem dois de polímero vivo terminado em monômero [mol.s⁻¹]

E1(8)= Eu3a; % Momento de ordem três de polímero vivo terminado em monômero [mol.s⁻¹]

E1(9)= Eu0b; % Momento de ordem zero de polímero vivo terminado em comonômero [mol.s⁻¹]

E1(10)= Eu1b; % Momento de ordem um de polímero vivo terminado em comonômero [mol.s⁻¹]

E1(11)= Eu2b; % Momento de ordem dois de polímero vivo terminado em comonômero [mol.s⁻¹]

E1(12)= Eu3b; % Momento de ordem três de polímero vivo terminado em comonômero [mol.s⁻¹]

E1(13)= Ed0; % Momento de ordem zero de polímero morto [mol.s⁻¹]

E1(14)= Ed1; % Momento de ordem um de polímero morto [mol.s⁻¹]

E1(15)= Ed2; % Momento de ordem dois de polímero morto [mol.s⁻¹]

E1(16)= Ed3; % Momento de ordem três de polímero morto [mol.s⁻¹]

E2(1)= ESp2; % Sítio do catalisador dois [mol.s⁻¹]

E2(2)= ESa; % Sítio ativo [mol.s⁻¹]

E2(3)= ESH ; % Sítio hidreto metálico [mol.s⁻¹]

E2(4)= ESd; % Sítio morto [mol.s⁻¹]

E2(5)= Eu0a; % Momento de ordem zero de polímero vivo terminado em monômero [mol.s⁻¹]

E2(6)= Eu1a; % Momento de ordem um de polímero vivo terminado em monômero [mol.s⁻¹]

E2(7)= Eu2a; % Momento de ordem dois de polímero vivo terminado em monômero [mol.s⁻¹]

E2(8)= Eu3a; % Momento de ordem três de polímero vivo terminado em monômero [mol.s⁻¹]

E2(9)= Eu0b; % Momento de ordem zero de polímero vivo terminado em comonômero [mol.s⁻¹]

E2(10)= Eu1b; % Momento de ordem um de polímero vivo terminado em comonômero [mol.s⁻¹]

E2(11)= Eu2b; % Momento de ordem dois de polímero vivo terminado em comonômero [mol.s⁻¹]

bb Otimização de parâmetros operacionais na obtenção de resinas de polietileno através de misturas de catalisadores metalocênicos

E2(12)= Eu3b; % Momento de ordem três de polímero vivo terminado em comonômero [mol.s⁻¹]
E2(13)= Ed0; % Momento de ordem zero de polímero morto [mol.s⁻¹]
E2(14)= Ed1; % Momento de ordem um da de polímero morto [mol.s⁻¹]
E2(15)= Ed2; % Momento de ordem dois de polímero morto [mol.s⁻¹]
E2(16)= Ed3; % Momento de ordem três de polímero morto [mol.s⁻¹]

% Concentrações do meio reacional:

CM= (3 * (PM / (T - 273)) + 0.04 * PM) * 1000; % Concentração de Eteno (monômero) [mol.m⁻³] VER
CC= EC / Q; % Concentração de 1-hexeno (comonômero) [mol.m⁻³]
CH= (0.0432 * PH - 0.0053 * (PH / (T - 273))) * 1000; % Concentração de Hidrogênio [mol.m⁻³] VER

C(1)= CM; % Concentração de eteno (monômero) [mol.m⁻³]
C(2)= CC; % Concentração de 1-hexeno (comonômero) [mol.m⁻³]
C(3)= CH; % Concentração de hidrogênio [mol.m⁻³]

[X1 k1]= CSTRS1(V,T,C,Q,E1); % Catalisador um

[X2 k2]= CSTRS2(V,T,C,Q,E2); % Catalisador dois

% Variáveis cinéticas, constante cinética da etapa de:

ka1= k1(1,1); % ativação catalisador 1
kia1= k1(1,2); % iniciação por monômero catalisador 1
kib1= k1(1,3); % iniciação por comonômero catalisador 1
kH1= k1(1,4); % Iniciação de sítio hidreto metálico catalisador 1
kpaa1 = k1(1,5); % Propagação monômero/monômero catalisador 1
kpba1 = k1(1,6); % Propagação comonômero/monômero catalisador 1
kpbb1 = k1(1,7); % Propagação comonômero/comonômero catalisador 1
kpab1 = k1(1,8); % Propagação monômero/comonômero catalisador 1
kt1= k1(1,9); % Transferência de comonômero catalisador 1
ktB1= k1(1,10); % Terminação por beta hidreto catalisador 1
kd1= k1(1,11); % Desativação da propagação catalisador 1
ktH1= k1(1,12); % Terminação por hidrogênio catalisador 1

ka2= k2(1,1); % ativação catalisador 2
kia2= k2(1,2); % iniciação por monômero catalisador 2
kib2= k2(1,3); % iniciação por comonômero catalisador 2
kH2= k2(1,4); % Iniciação de sítio hidreto metálico catalisador 2
kpaa2 = k2(1,5); % Propagação monômero/monômero catalisador 2
kpba2 = k2(1,6); % Propagação comonômero/monômero catalisador 2
kpbb2 = k2(1,7); % Propagação comonômero/comonômero catalisador 2
kpab2 = k2(1,8); % Propagação monômero/comonômero catalisador 2
kt2= k2(1,9); % Transferência de comonômero catalisador 2
ktB2= k2(1,10); % Terminação por beta hidreto catalisador 2
kd2= k2(1,11); % Desativação da propagação catalisador 2
ktH2= k2(1,12); % Terminação por hidrogênio catalisador 2

% Catalisador um:

CSp1= X1(1,1); % Concentração de catalisador catalisador um [mol.m⁻³]
CSa1= X1(2,1); % Concentração de sítio ativo [mol.m⁻³]
CSH1= X1(3,1); % Concentração de sítio hidreto metálico [mol.m⁻³]
CSd1= X1(4,1); % Concentração de sítio morto [mol.m⁻³]
u0a1= X1(5,1); % Concentração de momento de ordem zero de polímero vivo [mol.m⁻³]
u1a1= X1(6,1); % Concentração de momento de ordem um da de polímero vivo [mol.m⁻³]
u2a1= X1(7,1); % Concentração de momento de ordem dois de polímero vivo [mol.m⁻³]
u3a1= X1(8,1); % Concentração de momento de ordem três de polímero vivo [mol.m⁻³]
u0b1= X1(9,1); % Concentração de momento de ordem zero de polímero vivo [mol.m⁻³]
u1b1= X1(10,1); % Concentração de momento de ordem um da de polímero vivo [mol.m⁻³]

$u2b1 = X1(11,1)$; % Concentração de momento de ordem dois de polímero vivo [mol.m⁻³]
 $u3b1 = X1(12,1)$; % Concentração de momento de ordem três de polímero vivo [mol.m⁻³]
 $d01 = X1(13,1)$; % Concentração de momento de ordem zero de polímero morto [mol.m⁻³]
 $d11 = X1(14,1)$; % Concentração de momento de ordem um de polímero morto [mol.m⁻³]
 $d21 = X1(15,1)$; % Concentração de momento de ordem dois de polímero morto [mol.m⁻³]
 $d31 = X1(16,1)$; % Concentração de momento de ordem três de polímero morto [mol.m⁻³]

% Catalisador dois:

$CSp2 = X2(1,1)$; % Concentração de catalisador catalisador dois [mol.m⁻³]
 $CSa2 = X2(2,1)$; % Concentração de sítio ativo [mol.m⁻³]
 $CSH2 = X2(3,1)$; % Concentração de sítio hidreto metálico [mol.m⁻³]
 $CSD2 = X2(4,1)$; % Concentração de sítio morto [mol.m⁻³]
 $u0a2 = X2(5,1)$; % Concentração de momento de ordem zero de polímero vivo [mol.m⁻³]
 $u1a2 = X2(6,1)$; % Concentração de momento de ordem um de polímero vivo [mol.m⁻³]
 $u2a2 = X2(7,1)$; % Concentração de momento de ordem dois de polímero vivo [mol.m⁻³]
 $u3a2 = X2(8,1)$; % Concentração de momento de ordem três de polímero vivo [mol.m⁻³]
 $u0b2 = X2(9,1)$; % Concentração de momento de ordem zero de polímero vivo [mol.m⁻³]
 $u1b2 = X2(10,1)$; % Concentração de momento de ordem um de polímero vivo [mol.m⁻³]
 $u2b2 = X2(11,1)$; % Concentração de momento de ordem dois de polímero vivo [mol.m⁻³]
 $u3b2 = X2(12,1)$; % Concentração de momento de ordem três de polímero vivo [mol.m⁻³]
 $d02 = X2(13,1)$; % Concentração de momento de ordem zero de polímero morto [mol.m⁻³]
 $d12 = X2(14,1)$; % Concentração de momento de ordem um de polímero morto [mol.m⁻³]
 $d22 = X2(15,1)$; % Concentração de momento de ordem dois de polímero morto [mol.m⁻³]
 $d32 = X2(16,1)$; % Concentração de momento de ordem três de polímero morto [mol.m⁻³]

% Distribuição de Massas molares (DMM):

$Mn1 = ((d11 + u1a1 + u1b1) / (d01 + u0a1 + u0b1)) * MMeteno$ % Massa molar numérica média (catalisador um) [g^{*}mol⁻¹]

$Mn2 = ((d12 + u1a2 + u1b2) / (d02 + u0a2 + u0b2)) * MMeteno$ % Massa molar numérica média (catalisador dois) [g^{*}mol⁻¹]

$Mnc = ((d11 + u1a1 + u1b1 + d12 + u1a2 + u1b2) / (d01 + u0a1 + u0b1 + d02 + u0a2 + u0b2)) * MMeteno$ % Massa molar numérica média (combinação dos dois catalisadores) [g^{*}mol⁻¹]

$Mw1 = ((d21 + u2a1 + u2b1) / (d11 + u1a1 + u1b1)) * MMeteno$ % Massa molar ponderal média (catalisador um) [g^{*}mol⁻¹]

$Mw2 = ((d22 + u2a2 + u2b2) / (d12 + u1a2 + u1b2)) * MMeteno$ % Massa molar ponderal média (catalisador dois) [g^{*}mol⁻¹]

$Mwc = ((d21 + u2a1 + u2b1 + d22 + u2a2 + u2b2) / (d11 + u1a1 + u1b1 + d12 + u1a2 + u1b2)) * MMeteno$ % Massa molar ponderal média (combinação dos dois catalisadores) [g^{*}mol⁻¹]

$Mz1 = ((d31 + u3a1 + u3b1) / (d21 + u2a1 + u2b1)) * MMeteno$ % Massa molar z-médio (catalisador um) [g^{*}mol⁻¹]

$Mz2 = ((d32 + u3a2 + u3b2) / (d22 + u2a2 + u2b2)) * MMeteno$ % Massa molar z-médio (catalisador dois) [g^{*}mol⁻¹]

$Mzc = ((d31 + u3a1 + u3b1 + d32 + u3a2 + u3b2) / (d21 + u2a1 + u2b1 + d22 + u2a2 + u2b2)) * MMeteno$ % Massa molar z-médio (combinação dos dois catalisadores) [g^{*}mol⁻¹]

% Polidispersão:

$Pd1 = Mw1 / Mn1$ % Polidispersão Catalisador um

$Pd2 = Mw2 / Mn2$ % Polidispersão Catalisador dois

$Pdc = Mwc / Mnc$ % Polidispersão Combinação dos dois catalisadores

% Taxa de consumo de monômero (eteno):

$RM1 = kia1 * CSa1 * CM + kpa1 * CM * u0a1 + kpba1 * CM * u0b1 + kH1 * CM * CSH1$; % Catalisador um [mol^{*}m⁻³*s⁻¹]

$RM2 = kia2 * CSa2 * CM + kpa2 * CM * u0a2 + kpba2 * CM * u0b2 + kH2 * CM * CSH2$; % Catalisador dois [mol^{*}m⁻³*s⁻¹]

% Taxa de consumo de 1-hexeno (comonômero):

dd Otimização de parâmetros operacionais na obtenção de resinas de polietileno através de misturas de catalisadores metalocênicos

$RC1 = kib1 * CC * CSa1 + kpbb1 * CC * u0b1 + kpab1 * CC * u0a1 + kt1 * CC * u0a1 + kt1 * CC * u0b1 + kH1 * CC * CSH1$; % Catalisador um $[mol * m^{-3} * s^{-1}]$

$RC2 = kib2 * CC * CSa2 + kpbb2 * CC * u0b2 + kpab2 * CC * u0a2 + kt2 * CC * u0a2 + kt2 * CC * u0b2 + kH2 * CC * CSH2$; % Catalisador dois $[mol * m^{-3} * s^{-1}]$

% Taxa de reação da etapa de propagação:

$Rp1 = kpa1 * CM * u0a1 + kpba1 * CM * u0b1 + kpbb1 * CC * u0b1 + kpab1 * CC * u0a1$; % Catalisador um $[mol * m^{-3} * s^{-1}]$

$Rp2 = kpa2 * CM * u0a2 + kpba2 * CM * u0b2 + kpbb2 * CC * u0b2 + kpab2 * CC * u0a2$; % Catalisador dois $[mol * m^{-3} * s^{-1}]$

% Taxa de reação de transferência:

$RtC1 = kt1 * CC * u0a1 + kt1 * CC * u0b1$; % por comonomero (catalisador um) $[mol * m^{-3} * s^{-1}]$

$RtC2 = kt2 * CC * u0a2 + kt2 * CC * u0b2$; % por comonomero (catalisador dois) $[mol * m^{-3} * s^{-1}]$

$RtB1 = ktB1 * u0a1 + ktB1 * u0b1$; % por beta hidreto (catalisador um) $[mol * m^{-3} * s^{-1}]$

$RtB2 = ktB2 * u0a2 + ktB2 * u0b2$; % por beta hidreto (catalisador dois) $[mol * m^{-3} * s^{-1}]$

$RtH1 = ktH1 * CH * u0a1 + ktH1 * CH * u0b1$; % por hidrogênio (catalisador um) $[mol * m^{-3} * s^{-1}]$

$RtH2 = ktH2 * CH * u0a2 + ktH2 * CH * u0b2$; % por hidrogênio (catalisador dois) $[mol * m^{-3} * s^{-1}]$

% Razão de transferência de cadeia por propagação:

$\tau1 = (RtC1 + RtB1 + RtH1) / (Rp1 + RC1)$; % Catalisador um

$\tau2 = (RtC2 + RtB2 + RtH2) / (Rp2 + RC2)$; % Catalisador dois

% Teor de 1-hexeno (comonômero) incorporado:

$Tc1 = (RC1 / RM1) * 100$ % Taxa de consumo de 1-hexeno/taxa de consumo de eteno em Catalisador um [% m.m.]

$Tc2 = (RC2 / RM2) * 100$ % Taxa de consumo de 1-hexeno/taxa de consumo de eteno em Catalisador dois [% m.m.]

$Tcc = (RC1 + RC2) / (RM1 + RM2) * 100$ % Combinação dos catalisadores [% m.m.]

% Atividade catalítica:

$Ac1 = RM1 * V * MMeteno / ES1$ % Catalisador um $[g(poli.) * mol^{-1}(cat.um)]$

$Ac2 = RM2 * V * MMeteno / ES2$ % Catalisador dois $[g(poli.) * mol^{-1}(cat.dois)]$

$Acc = (RM1 + RM2) * V * MMeteno / (ES1 + ES2)$ % Combinações dos catalisadores $[g(poli.) * mol^{-1}(cat.comb)]$

% Taxa de polímero simulado:

$Mpol1 = Ac1 * ES1$; % Massa de polímero formado por catalisador 1 [gPol]

$Mpol2 = Ac2 * ES2$; % Massa de polímero formado por catalisador 2 [gPol]

$Mpolt = Mpol1 + Mpol2$; % Massa de polímero formado total [gPol]

$Fpol1 = Mpol1 / Mpolt$ % Fração de polímero formado por catalisador 1

$Fpol2 = Mpol2 / Mpolt$ % Fração de polímero formado por catalisador 2

% Fração molar limitante:

$Ninfd = Xd(5)$;

$WXc = 1 - Fpol1 * (\tau1 * Ninfd + 1) * \exp(-\tau1 * Ninfd) - Fpol2 * (\tau2 * Ninfd + 1) * \exp(-\tau2 * Ninfd)$;

% Valores desejados:

$Mwd = Xd(1)$; % Massa molar ponderal média $[g * mol^{-1}]$

$Mzd = Xd(2)$; % Massa molar z-média $[g * mol^{-1}]$

$Pdd = Xd(3)$; % Polidispersão

$Tcd = Xd(4)$; % Teor de 1-buteno (comonômero) incorporado [% m.m.]

$Ninfd = Xd(5)$;

$WXd = Xd(6)$;

% Função objetivo:

$Fo = ((Mwc - Mwd) / Mwd) ^ 2 + ((Mzc - Mzd) / Mzd) ^ 2 + ((Pdc - Pdd) / Pdd) ^ 2 + ((Tcc - Tcd) / Tcd) ^ 2 + ((WXc - WXd) / WXd) ^ 2$; % Função erro

$out = Fo' * Fo$;

OVMPE.m

% Chamada do otimizador do Modelo de Reação de Polimerização do Polietileno (PE), utilizando dois catalisadores metalocênicos (single site) com cinéticas distintas, em um reator CSTR em regime permanente.

% Chute inicial:

PMci= 7; % Pressão parcial de eteno (monômero) [bar]
 rH2C2ci= 0.01; % Razão de pressão parcial entre hidrogênio e eteno (monômero)
 Tci= 353; % Temperatura do meio reacional[K]
 rSpci= 0.1; % Razão de vazão de entrada entre o catalisador dois e o catalisador um no reator
 ECci= 1e-4; % Vazão de entrada de 1-hexeno (comonômero) no reator [mol.s⁻¹]
 ESp1ci= 1e-6; % Vazão de entrada de sítio do catalisador um [mol.s⁻¹]

Yo= [PMci rH2C2ci Tci rSpci ECci ESp1ci];

% Mínimos:

PMmin= 1e-6; % Pressão parcial de eteno (monômero) [bar]
 rH2C2min= 0; % Razão da pressão parcial entre hidrogênio e eteno (monômero)
 Tmin= 313; % Temperatura do meio reacional[K]
 rSpmin= 0; % Razão de vazão de entrada de catalisador dois e o catalisador um no reator
 ECmin= 0; % Vazão de entrada de 1-hexeno (comonômero) no reator [mol.s⁻¹]
 ESp1min= 1e-25; % Vazão de entrada de sítio do catalisador um [mol.s⁻¹]

Ymin= [PMmin rH2C2min Tmin rSpmin ECmin ESp1min];

% Máximos:

PMmax= 20; % Pressão parcial de eteno (monômero) [bar]
 rH2C2max= 0.5; % Razão da pressão parcial entre hidrogênio e eteno (monômero)
 Tmax= 373; % Temperatura do meio reacional[K]
 rSpmax= 1000; % Razão da vazão de entrada de catalisador dois e o catalisador um no reator
 ECmax= 3; % Vazão de entrada de 1-hexeno (comonômero) no reator [mol.s⁻¹]
 ESp1max= 1; % Vazão de entrada de sítio do catalisador um [mol.s⁻¹]

Ymax= [PMmax rH2C2max Tmax rSpmax ECmax ESp1max];

% DMM desejada da SPV2:

%Resina 1

Mwd= 165000; % Massa molar ponderal média [g*mol⁻¹]
 Mzd= 325000; % Massa molar z-média [g*mol⁻¹] VEEER
 Pdd= 2.7; % Polidispersão
 Tcd= 10; % Teor de 1-hexeno (comonômero) incorporado [% m.m.]
 Ninfd=5e3; % Número de monômeros referente a massa molar de restrição
 WXd= 0.5; % Fração mássica acima de Ninfd desejada

%Resina 2

% Mwd= 97200; % Massa molar ponderal média [g*mol⁻¹]
 % Mzd= 350000; % Massa molar z-média [g*mol⁻¹] VEEER
 % Pdd= 2.2; % Polidispersão
 % Tcd= 3; % Teor de 1-hexeno (comonômero) incorporado [% m.m.]

Xd(1)= Mwd; % Massa molar ponderal média [g*mol⁻¹]
 Xd(2)= Mzd; % Massa molar z-média [g*mol⁻¹]
 Xd(3)= Pdd; % Polidispersão
 Xd(4)= Tcd; % Teor de 1-hexeno (comonômero) incorporado [% m.m.]
 Xd(5)= Ninfd;
 Xd(6)=WXd;

options = optimset('Algorithm','interior-point')

```
vm= fmincon('OTIPOL',Yo,[],[],[],[],Ymin,Ymax,[],options,Xd);
```

```
% Cálculos utilizados em OTIPOL para mostrar gráfico no final
```

```
% Massa molar eteno:
```

```
MMeteno= 28; % [g.mol-1]
```

```
% Variáveis manipuladas:
```

```
PM= vm(1); % Pressão parcial de eteno (monômero) [bar]
```

```
rH2C2= vm(2); % Razão de pressão parcial entre hidrogênio e eteno (monomero)
```

```
T= vm(3); % Temperatura do meio reacional[K]
```

```
rSp= vm(4); % Razão de vazão de entrada de catalisadores dois e o catalisador um no reator
```

```
EC= vm(5); % Vazão de entrada de 1-buteno (comonômero) [mol.s-1]
```

```
ESp1= vm(6); % Vazão de entrada de sítio do catalisador um [mol.s-1]
```

```
% Pressões parciais:
```

```
PH= PM * rH2C2; % Hidrogênio [bar]
```

```
% Parâmetros do reator:
```

```
V= 0.6; % Volume do meio reacional [m3]
```

```
t= 7200; % Tempo de residência do reator [s1]
```

```
% Entrada do reator:
```

```
Q= V / t; % Vazão de entrada [m3.s-1]
```

```
% Vazões de entrada do reator:
```

```
ESp2= ESp1 * rSp ; % Sítio do catalisador dois [mol.s-1]
```

```
ESa= 0; % Sítio ativo [mol.s-1]
```

```
ESH= 0; % Sítio hidreto metálico [mol.s-1]
```

```
ESd= 0; % Sítio morto [mol.s-1]
```

```
Eu0a= 0; % Momento de ordem zero de polímero vivo terminado em monômero [mol.s-1]
```

```
Eu1a= 0; % Momento de ordem um de polímero vivo terminado em monômero [mol.s-1]
```

```
Eu2a= 0; % Momento de ordem dois de polímero vivo terminado em monômero [mol.s-1]
```

```
Eu3a= 0; % Momento de ordem três de polímero vivo terminado em monômero [mol.s-1]
```

```
Eu0b= 0; % Momento de ordem zero de polímero vivo terminado em comonômero [mol.s-1]
```

```
Eu1b= 0; % Momento de ordem um de polímero vivo terminado em comonômero [mol.s-1]
```

```
Eu2b= 0; % Momento de ordem dois de polímero vivo terminado em comonômero [mol.s-1]
```

```
Eu3b= 0; % Momento de ordem três de polímero vivo terminado em comonômero [mol.s-1]
```

```
Ed0= 0; % Momento de ordem zero de polímero morto [mol.s-1]
```

```
Ed1= 0; % Momento de ordem um de polímero morto [mol.s-1]
```

```
Ed2= 0; % Momento de ordem dois de polímero morto [mol.s-1]
```

```
Ed3= 0; % Momento de ordem três de polímero morto [mol.s-1]
```

```
E1(1)= ESp1; % Sítio do catalisador um [mol.s-1]
```

```
E1(2)= ESa; % Sítio ativo [mol.s-1]
```

```
E1(3)= ESH ; % Sítio hidreto metálico [mol.s-1]
```

```
E1(4)= ESd; % Sítio morto [mol.s-1]
```

```
E1(5)= Eu0a; % Momento de ordem zero de polímero vivo terminado em monômero [mol.s-1]
```

```
E1(6)= Eu1a; % Momento de ordem um de polímero vivo terminado em monômero [mol.s-1]
```

```
E1(7)= Eu2a; % Momento de ordem dois de polímero vivo terminado em monômero [mol.s-1]
```

```
E1(8)= Eu3a; % Momento de ordem três de polímero vivo terminado em monômero [mol.s-1]
```

```
E1(9)= Eu0b; % Momento de ordem zero de polímero vivo terminado em comonômero [mol.s-1]
```

```
E1(10)= Eu1b; % Momento de ordem um de polímero vivo terminado em comonômero [mol.s-1]
```

```
E1(11)= Eu2b; % Momento de ordem dois de polímero vivo terminado em comonômero [mol.s-1]
```

```
E1(12)= Eu3b; % Momento de ordem três de polímero vivo terminado em comonômero [mol.s-1]
```

```
E1(13)= Ed0; % Momento de ordem zero de polímero morto [mol.s-1]
```

```
E1(14)= Ed1; % Momento de ordem um de polímero morto [mol.s-1]
```

```
E1(15)= Ed2; % Momento de ordem dois de polímero morto [mol.s-1]
```

E1(16)= Ed3; % Momento de ordem três de polímero morto [mol.s⁻¹]

E2(1)= ESp2; % Sítio do catalisador dois [mol.s⁻¹]

E2(2)= ESa; % Sítio ativo [mol.s⁻¹]

E2(3)= ESH ; % Sítio hidreto metálico [mol.s⁻¹]

E2(4)= ESd; % Sítio morto [mol.s⁻¹]

E2(5)= Eu0a; % Momento de ordem zero de polímero vivo terminado em monômero [mol.s⁻¹]

E2(6)= Eu1a; % Momento de ordem um de polímero vivo terminado em monômero [mol.s⁻¹]

E2(7)= Eu2a; % Momento de ordem dois de polímero vivo terminado em monômero [mol.s⁻¹]

E2(8)= Eu3a; % Momento de ordem três de polímero vivo terminado em monômero [mol.s⁻¹]

E2(9)= Eu0b; % Momento de ordem zero de polímero vivo terminado em comonômero [mol.s⁻¹]

E2(10)= Eu1b; % Momento de ordem um de polímero vivo terminado em comonômero [mol.s⁻¹]

E2(11)= Eu2b; % Momento de ordem dois de polímero vivo terminado em comonômero [mol.s⁻¹]

E2(12)= Eu3b; % Momento de ordem três de polímero vivo terminado em comonômero [mol.s⁻¹]

E2(13)= Ed0; % Momento de ordem zero de polímero morto [mol.s⁻¹]

E2(14)= Ed1; % Momento de ordem um de polímero morto [mol.s⁻¹]

E2(15)= Ed2; % Momento de ordem dois de polímero morto [mol.s⁻¹]

E2(16)= Ed3; % Momento de ordem três de polímero morto [mol.s⁻¹]

% Concentrações do meio reacional:

CM= (3 * (PM / (T - 273)) + 0.04 * PM) * 1000; % Concentração de Eteno (monômero) [mol.m⁻³] VER

CC= EC / Q; % Concentração de 1-hexeno (comonômero) [mol.m⁻³]

CH= (0.0432 * PH - 0.0053 * (PH / (T - 273))) * 1000; % Concentração de Hidrogênio [mol.m⁻³] VER

C(1)= CM; % Concentração de eteno (monômero) [mol.m⁻³]

C(2)= CC; % Concentração de 1-hexeno (comonômero) [mol.m⁻³]

C(3)= CH; % Concentração de hidrogênio [mol.m⁻³]

[X1 k1]= CSTRS1(V,T,C,Q,E1); % Catalisador um

[X2 k2]= CSTRS2(V,T,C,Q,E2); % Catalisador dois

% Variáveis cinéticas, constante cinética da etapa de:

ka1= k1(1,1); % ativação catalisador 1

kia1= k1(1,2); % iniciação por monômero catalisador 1

kib1= k1(1,3); % iniciação por comonômero catalisador 1

kH1= k1(1,4); % Iniciação de sítio hidreto metálico catalisador 1

kpa1 = k1(1,5); % Propagação monômero/monômero catalisador 1

kpba1 = k1(1,6); % Propagação comonômero/monômero catalisador 1

kpbb1 = k1(1,7); % Propagação comonômero/comonômero catalisador 1

kpab1 = k1(1,8); % Propagação monômero/comonômero catalisador 1

kt1= k1(1,9); % Transferência de comonômero catalisador 1

ktB1= k1(1,10); % Terminação por beta hidreto catalisador 1

kd1= k1(1,11); % Desativação da propagação catalisador 1

ktH1= k1(1,12); % Terminação por hidrogênio catalisador 1

ka2= k2(1,1); % ativação catalisador 2

kia2= k2(1,2); % iniciação por monômero catalisador 2

kib2= k2(1,3); % iniciação por comonômero catalisador 2

kH2= k2(1,4); % Iniciação de sítio hidreto metálico catalisador 2

kpa2 = k2(1,5); % Propagação monômero/monômero catalisador 2

kpba2 = k2(1,6); % Propagação comonômero/monômero catalisador 2

kpbb2 = k2(1,7); % Propagação comonômero/comonômero catalisador 2

kpab2 = k2(1,8); % Propagação monômero/comonômero catalisador 2

kt2= k2(1,9); % Transferência de comonômero catalisador 2

ktB2= k2(1,10); % Terminação por beta hidreto catalisador 2

kd2= k2(1,11); % Desativação da propagação catalisador 2

ktH2= k2(1,12); % Terminação por hidrogênio catalisador 2

% Catalisador um:

CSp1= X1(1,1); % Concentração de catalisador um [mol.m⁻³]

CSa1= X1(2,1); % Concentração de sítio ativo [mol.m⁻³]

CSH1= X1(3,1); % Concentração de sítio hidreto metálico [mol.m⁻³]

CSd1= X1(4,1); % Concentração de sítio morto [mol.m⁻³]

u0a1= X1(5,1); % Concentração de momento de ordem zero de polímero vivo [mol.m⁻³]

u1a1= X1(6,1); % Concentração de momento de ordem um da de polímero vivo [mol.m⁻³]

u2a1= X1(7,1); % Concentração de momento de ordem dois de polímero vivo [mol.m⁻³]

u3a1= X1(8,1); % Concentração de momento de ordem três de polímero vivo [mol.m⁻³]

u0b1= X1(9,1); % Concentração de momento de ordem zero de polímero vivo [mol.m⁻³]

u1b1= X1(10,1); % Concentração de momento de ordem um da de polímero vivo [mol.m⁻³]

u2b1= X1(11,1); % Concentração de momento de ordem dois de polímero vivo [mol.m⁻³]

u3b1= X1(12,1); % Concentração de momento de ordem três de polímero vivo [mol.m⁻³]

d01= X1(13,1); % Concentração de momento de ordem zero de polímero morto [mol.m⁻³]

d11= X1(14,1); % Concentração de momento de ordem um de polímero morto [mol.m⁻³]

d21= X1(15,1); % Concentração de momento de ordem dois de polímero morto [mol.m⁻³]

d31= X1(16,1); % Concentração de momento de ordem três de polímero morto [mol.m⁻³]

% Catalisador dois:

CSp2= X2(1,1); % Concentração de catalisador dois [mol.m⁻³]

CSa2= X2(2,1); % Concentração de sítio ativo [mol.m⁻³]

CSH2= X2(3,1); % Concentração de sítio hidreto metálico [mol.m⁻³]

CSd2= X2(4,1); % Concentração de sítio morto [mol.m⁻³]

u0a2= X2(5,1); % Concentração de momento de ordem zero de polímero vivo [mol.m⁻³]

u1a2= X2(6,1); % Concentração de momento de ordem um de polímero vivo [mol.m⁻³]

u2a2= X2(7,1); % Concentração de momento de ordem dois de polímero vivo [mol.m⁻³]

u3a2= X2(8,1); % Concentração de momento de ordem três de polímero vivo [mol.m⁻³]

u0b2= X2(9,1); % Concentração de momento de ordem zero de polímero vivo [mol.m⁻³]

u1b2= X2(10,1); % Concentração de momento de ordem um de polímero vivo [mol.m⁻³]

u2b2= X2(11,1); % Concentração de momento de ordem dois de polímero vivo [mol.m⁻³]

u3b2= X2(12,1); % Concentração de momento de ordem três de polímero vivo [mol.m⁻³]

d02= X2(13,1); % Concentração de momento de ordem zero de polímero morto [mol.m⁻³]

d12= X2(14,1); % Concentração de momento de ordem um de polímero morto [mol.m⁻³]

d22= X2(15,1); % Concentração de momento de ordem dois de polímero morto [mol.m⁻³]

d32= X2(16,1); % Concentração de momento de ordem três de polímero morto [mol.m⁻³]

% Distribuição de Massas molares (DMM):

Mn1= ((d11 + u1a1 + u1b1) / (d01 + u0a1 + u0b1)) * MMeteno % Massa molar numérica média (catalisador um) [g*mol⁻¹]

Mn2= ((d12 + u1a2 + u1b2) / (d02 + u0a2 + u0b2)) * MMeteno % Massa molar numérica média (catalisador dois) [g*mol⁻¹]

Mnc= ((d11 + u1a1 + u1b1 + d12 + u1a2 + u1b2) / (d01 + u0a1 + u0b1 + d02 + u0a2 + u0b2)) * MMeteno % Massa molar numérica média (combinação dos dois catalisadores) [g*mol⁻¹]

Mw1= ((d21 + u2a1 + u2b1) / (d11 + u1a1 + u1b1)) * MMeteno % Massa molar ponderal média (catalisador um) [g*mol⁻¹]

Mw2= ((d22 + u2a2 + u2b2) / (d12 + u1a2 + u1b2)) * MMeteno % Massa molar ponderal média (catalisador dois) [g*mol⁻¹]

Mwc= ((d21 + u2a1 + u2b1 + d22 + u2a2 + u2b2) / (d11 + u1a1 + u1b1 + d12 + u1a2 + u1b2)) * MMeteno % Massa molar ponderal média (combinação dos dois catalisadores) [g*mol⁻¹]

Mz1= ((d31 + u3a1 + u3b1) / (d21 + u2a1 + u2b1)) * MMeteno % Massa molar z-médio (catalisador um) [g*mol⁻¹]

Mz2= ((d32 + u3a2 + u3b2) / (d22 + u2a2 + u2b2)) * MMeteno % Massa molar z-médio (catalisador dois) [g*mol⁻¹]

Mzc= ((d31 + u3a1 + u3b1 + d32 + u3a2 + u3b2) / (d21 + u2a1 + u2b1 + d22 + u2a2 + u2b2)) * MMeteno % Massa molar z-médio (combinação dos dois catalisadores) [g*mol⁻¹]

% Polidispersão:

Pd1= Mw1 / Mn1 % Polidispersão Catalisador um

Pd2= Mw2 / Mn2 % Polidispersão Catalisador dois

Pdc= Mwc / Mnc % Polidispersão Combinação dos dois catalisadores

% Taxa de reação de monômero (eteno):

RM1= kia1 * CSa1 * CM + kpa1 * CM * u0a1 + kpba1 * CM * u0b1 + kH1 * CM * CSH1; % Catalisador um
[mol*m⁻³*s⁻¹]

RM2= kia2 * CSa2 * CM + kpa2 * CM * u0a2 + kpba2 * CM * u0b2 + kH2 * CM * CSH2; % Catalisador dois
[mol*m⁻³*s⁻¹]

% Taxa de reação de 1-hexeno (comonômero):

RC1= kib1 * CC * CSa1 + kpbb1 * CC * u0b1 + kpab1 * CC * u0a1 + kt1 * CC * u0a1 + kt1 * CC * u0b1 + kH1 *
CC * CSH1; % Catalisador um [mol*m⁻³*s⁻¹]

RC2= kib2 * CC * CSa2 + kpbb2 * CC * u0b2 + kpab2 * CC * u0a2 + kt2 * CC * u0a2 + kt2 * CC * u0b2 + kH2 *
CC * CSH2; % Catalisador dois [mol*m⁻³*s⁻¹]

% Taxa de reação da etapa de propagação:

Rp1= kpa1 * CM * u0a1 + kpba1 * CM * u0b1 + kpbb1 * CC * u0b1 + kpab1 * CC * u0a1; % Catalisador um
[mol*m⁻³*s⁻¹]

Rp2= kpa2 * CM * u0a2 + kpba2 * CM * u0b2 + kpbb2 * CC * u0b2 + kpab2 * CC * u0a2; % Catalisador dois
[mol*m⁻³*s⁻¹]

% Taxa de reação de transferência:

RtC1= kt1 * CC * u0a1 + kt1 * CC * u0b1; % por comonomero (catalisador um) [mol*m⁻³*s⁻¹]

RtC2= kt2 * CC * u0a2 + kt2 * CC * u0b2; % por comonomero (catalisador dois) [mol*m⁻³*s⁻¹]

RtB1= ktB1 * u0a1 + ktB1 * u0b1; % por beta hidreto (catalisador um) [mol*m⁻³*s⁻¹]

RtB2= ktB2 * u0a2 + ktB2 * u0b2; % por beta hidreto (catalisador dois) [mol*m⁻³*s⁻¹]

RtH1= ktH1 * CH * u0a1 + ktH1 * CH * u0b1; % por hidrogênio (catalisador um) [mol*m⁻³*s⁻¹]

RtH2= ktH2 * CH * u0a2 + ktH2 * CH * u0b2; % por hidrogênio (catalisador dois) [mol*m⁻³*s⁻¹]

% Razão de transferência de cadeia por propagação:

tau1 = (RtC1 + RtB1 + RtH1)/(Rp1 + RC1); % Catalisador um

tau2 = (RtC2 + RtB2 + RtH2)/(Rp2 + RC2); % Catalisador dois

% Teor de 1-hexeno (comonômero) incorporado:

Tc1= (RC1 / RM1) * 100 % Taxa de consumo de 1-hexeno/taxa de consumo de eteno em Catalisador um [%
m.m.]

Tc2= (RC2 / RM2) * 100 % Taxa de consumo de 1-hexeno/taxa de consumo de eteno em Catalisador dois [%
m.m.]

Tcc= (RC1 + RC2) / (RM1 + RM2) * 100 % Combinação dos catalisadores [% m.m.]

% Atividade catalítica:

Ac1= RM1 * V * MMeteno / ES_{p1} % Catalisador um [g(poli.)*mol⁻¹(cat.um)]

Ac2= RM2 * V * MMeteno / ES_{p2} % Catalisador dois [g(poli.)*mol⁻¹(cat.dois)]

Acc= (RM1 + RM2) * V * MMeteno / (ES_{p1} + ES_{p2}) % Combinações dos catalisadores [g(poli.)*mol⁻¹
(cat.comb)]

% Taxa de polímero simulado:

Mpol1= Ac1 * ES_{p1}; % Massa de polímero formado por catalisador 1 [gPol]

Mpol2= Ac2 * ES_{p2}; % Massa de polímero formado por catalisador 2 [gPol]

Mpolt = Mpol1 + Mpol2; % Massa de polímero formado total [gPol]

Fpol1 = Mpol1 / Mpolt % Fração de polímero formado por catalisador 1

Fpol2 = Mpol2 / Mpolt % Fração de polímero formado por catalisador 2

%Fração molar limitante:

WXc= 1-Fpol1*(tau1*Ninfd+1)*exp(-tau1*Ninfd)-Fpol2*(tau2*Ninfd+1)*exp(-tau2*Ninfd);

% Valores desejados:

```

Mwd= Xd(1); % Massa molar ponderal média [g*mol^-1]
Mzd= Xd(2); % Massa molar z-média [g*mol^-1]
Pdd= Xd(3); % Polidispersão
Tcd= Xd(4); % Teor de 1-buteneno (comonômero) incorporado [% m.m.]

% DMM Schutz-Flory

n= [200:100:100000000];

F1= n*tau1^2.*exp(-n.*tau1); % Catalisador um
F2= n*tau2^2.*exp(-n.*tau2); % Catalisador dois

figure(1)
semilogx(n,F1,'g',n,F2,'b');
legend('Distribuição MM Polímero 1','Distribuição MM Polímero 2');
figure(2)
semilogx(n,Fpol1.*F1,'g',n,Fpol2.*F2,'b',n,Fpol1.*F1+Fpol2.*F2,'k');
legend('Fração Polímero 1','Fração Polímero 2','Combinação das Frações');

% Avaliação de resultados

disp(['      Desejado   Calculado'])
disp(['Mw:      ', num2str(Mwd), ' ', num2str(Mwc)])% Mw
disp(['Mz:      ', num2str(Mzd), ' ', num2str(Mzc)])% Mz
disp(['Pd:      ', num2str(Pdd), ' ', num2str(Pdc)])% Polidispersão
disp(['Tc:      ', num2str(Tcd), ' ', num2str(Tcc)])% Teor de comonômero incorporado
disp([' '])
disp([' '])
disp(['Pressão Parcial de eteno (bar):      ', num2str(vm(1))] % Pressão parcial de eteno
(monômero) [bar]
disp(['Razão Pressão H2/ Pressão eteno:      ', num2str(vm(2))] % Razão pressão parcial
hidrogênio eteno (monômero)
disp(['Temperatura (K) =      ', num2str(vm(3))] % Temperatura do meio reacional [K]
disp(['Razão Catalisador 2/catalisador 1 (mol/mol) :      ', num2str(vm(4))] % Razão de taxa de entrada
de catalisador dois um no reator
disp(['Taxa de entrada de 1-hexeno (mol/s):      ', num2str(vm(5))] % Taxa de entrada de 1-
hexeno (comonômero) no reator [mol*s-1]
disp(['Taxa de entrada de sítio ativo catalisador 1 (mol/s):      ', num2str(vm(6))] % Taxa de entrada de
sítio do catalisador um [mol.s^-1]

% Análise de sensibilidade:
%Parte 1

resp = [vm(1) vm(2) vm(3) vm(4) vm(5) vm(6) k2(1) k2(2) k2(3) k2(4) k2(5) k2(6) k2(7) k2(8) k2(9) k2(10)
k2(11) k2(12)];
otim = [Mwc Mzc Pdc Tcc]; % respostas

for lin = 1:18; % Referente a parâmetros operacionais (PM, rH2C2, T, rSp, EC, ESp1)
    respint = resp;
    respint(lin) = respint(lin)*1.0001;
    k2INT=[respint(7:18)];

    CMINT= (3 * (respint(1) / (respint(3) - 273)) + 0.04 * respint(1)) * 1000; % Concentração de Eteno
(monômero) [mol.m^-3]
    CCINT= respint(5) / Q; % Concentração de 1-hexeno (comonômero) [mol.m^-3]
    CHINT= (0.0432 * respint(1)*respint(2) - 0.0053 * (respint(1)*respint(2) / (respint(3) - 273)))*1000; %
Concentração de Hidrogênio [mol.m^-3]

    CINT(1)= CMINT; % Concentração de eteno (monômero) [mol.m^-3]

```


CINT(2)= CCINT; % Concentração de 1-hexeno (comonômero) [mol.m⁻³]

CINT(3)= CHINT; % Concentração de hidrogênio [mol.m⁻³]

[X3]= CSTRS2INT(V,T,CINT,Q,E2,k2INT);

% Catalisador dois:

CSp2= X3(1,1); % Concentração de catalisador catalisador dois [mol.m⁻³]

CSa2= X3(2,1); % Concentração de sítio ativo [mol.m⁻³]

CSH2= X3(3,1); % Concentração de sítio hidreto metálico [mol.m⁻³]

CSd2= X3(4,1); % Concentração de sítio morto [mol.m⁻³]

u0a2= X3(5,1); % Concentração de momento de ordem zero de polímero vivo [mol.m⁻³]

u1a2= X3(6,1); % Concentração de momento de ordem um de polímero vivo [mol.m⁻³]

u2a2= X3(7,1); % Concentração de momento de ordem dois de polímero vivo [mol.m⁻³]

u3a2= X3(8,1); % Concentração de momento de ordem três de polímero vivo [mol.m⁻³]

u0b2= X3(9,1); % Concentração de momento de ordem zero de polímero vivo [mol.m⁻³]

u1b2= X3(10,1); % Concentração de momento de ordem um de polímero vivo [mol.m⁻³]

u2b2= X3(11,1); % Concentração de momento de ordem dois de polímero vivo [mol.m⁻³]

u3b2= X3(12,1); % Concentração de momento de ordem três de polímero vivo [mol.m⁻³]

d02= X3(13,1); % Concentração de momento de ordem zero de polímero morto [mol.m⁻³]

d12= X3(14,1); % Concentração de momento de ordem um de polímero morto [mol.m⁻³]

d22= X3(15,1); % Concentração de momento de ordem dois de polímero morto [mol.m⁻³]

d32= X3(16,1); % Concentração de momento de ordem três de polímero morto [mol.m⁻³]

Mncint= ((d11 + u1a1 + u1b1 + d12 + u1a2 + u1b2) / (d01 + u0a1 + u0b1 + d02 + u0a2 + u0b2)) *

MMeteno; % Massa molar numérica média (combinação dos dois catalisadores) [g*mol⁻¹]

Mwcint= ((d21 + u2a1 + u2b1 + d22 + u2a2 + u2b2) / (d11 + u1a1 + u1b1 + d12 + u1a2 + u1b2)) *

MMeteno; % Massa molar ponderal média (combinação dos dois catalisadores) [g*mol⁻¹]

Mzccint= ((d31 + u3a1 + u3b1 + d32 + u3a2 + u3b2) / (d21 + u2a1 + u2b1 + d22 + u2a2 + u2b2)) *

MMeteno; % Massa molar z-médio (combinação dos dois catalisadores) [g*mol⁻¹]

% Taxa de reação de monômero (eteno):

RM1int= kia1 * CSa1 * CMINT + kpaa1 * CMINT * u0a1 + kpba1 * CMINT * u0b1 + kH1 * CMINT * CSH1; % Catalisador um [mol*m⁻³*s⁻¹]

RM2int= respint(8) * CSa2 * CMINT + respint(11) * CMINT * u0a2 + respint(12) * CMINT * u0b2 + respint(10) * CMINT * CSH2; % Catalisador dois [mol*m⁻³*s⁻¹]

% Taxa de reação de 1-hexeno (comonômero):

RC1int= kib1 * CCINT * CSa1 + kpbb1 * CCINT * u0b1 + kpab1 * CCINT * u0a1 + kt1 * CCINT * u0a1 + kt1 * CCINT * u0b1 + kH1 * CCINT * CSH1; % Catalisador um [mol*m⁻³*s⁻¹]

RC2int= kib2 * CCINT * CSa2 + kpbb2 * CCINT * u0b2 + kpab2 * CCINT * u0a2 + kt2 * CCINT * u0a2 + kt2 * CCINT * u0b2 + kH2 * CCINT * CSH2; % Catalisador dois [mol*m⁻³*s⁻¹]

Tccint= (RC1int + RC2int) / (RM1int + RM2int) * 100; % Combinação dos catalisadores [% m.m.]

% Polidispersão:

Pdcint= Mwcint / Mncint; % Polidispersão Combinação dos dois catalisadores

otimint = [Mwcint Mzccint Pdcint Tccint];

Sensib(lin,:) = (otimint-otim)/(respint(lin)-resp(lin))*resp(lin)./otim;
end;