



MODELAGEM, SIMULAÇÃO E OTIMIZAÇÃO DA POLIMERIZAÇÃO EM SUSPENSÃO DO PVC

Natalia Mury Abi-Ramia

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

Orientadores: José Carlos Costa da Silva Pinto
Príamo Albuquerque Melo Junior

Rio de Janeiro

Maio de 2012

MODELAGEM, SIMULAÇÃO E OTIMIZAÇÃO DA POLIMERIZAÇÃO EM
SUSPENSÃO DO PVC

Natalia Mury Abi-Ramia

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

Examinada por:

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

Prof. Príamo Albuquerque Melo Junior, D.Sc.

Prof. Marcio Nele de Souza, D.Sc.

Dr. João Miguel de Faria Junior, D.Sc.

Dr. Mauro Alfredo Soto Oviedo, Ph.D.

Dr. Paulo Luiz de Andrade Coutinho, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL

MAIO DE 2012

Abi-Ramia, Natalia Mury

Modelagem, Simulação e Otimização da Polimerização em Suspensão do PVC/Natalia Mury Abi-Ramia. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2012.

XXII, 155 p.: il.; 29,7 cm.

Orientadores: José Carlos Costa da Silva Pinto

Príamo Albuquerque Melo Junior

Dissertação (mestrado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia Química, 2012.

Referências Bibliográficas: p. 148-155.

1. Otimização. 2. Polimerização em suspensão. 3. PVC. 4. Modelagem. I. Pinto, José Carlos Costa da Silva *et al.*. II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Química. III. Título.

*Imagina
Imagina
Hoje à noite
A gente se perder
Imagina
Imagina
Hoje à noite
A lua se apagar
Quem já viu a Lua Cris?
Quando a lua começa a murchar
Lua Cris
É preciso gritar e correr
Socorrer o luar*

*O samba, a viola, a roseira
Um dia a fogueira queimou
Foi tudo ilusão passageira
Que a brisa primeira levou
No peito a saudade cativa
Faz força pro tempo parar
Mas eis que chega a roda-viva
E carrega a saudade pra lá
Roda mundo, roda-gigante
Rodamoinho, roda pião
O tempo rodou num instante
Nas voltas do meu coração*

*Foi uma ilusão
Uma insensatez
Há que pôr o chão nos pés
Era como um trem
Que anda sem passar
Era um tempo sem lugar
Mas foi um sonho bom
De sonhar porque
Me sonhava com você
E então seu canto veio me acordar
Vai cessar o som
A sessão já foi
Despertar é bom
Mas dói
Num jardim fugaz
De espirais sem fim
Eu corria atrás de mim*

*Pensou que eu não vinha mais, pensou
Cansou de esperar por mim
Acenda o refletor
Apure o tamborim
Aqui é o meu lugar
Eu vim*

(Chico Buarque de Hollanda)

Dedicatória

A minha querida Universidade Federal Fluminense.

A quem amei profundamente sem jamais revelar.

Agradecimentos

A meus pais, que me induziram a conquistar os meus sonhos com as minhas próprias pernas.

A minha irmã por existir.

A meus avós Jorge, Elcy e Aurelino que, hoje, mesmo dormindo, estão de alguma forma sempre presentes.

A minha avó Iolanda que me envia bons fluidos em suas orações.

A meus tios pelo apoio moral, espiritual e financeiro.

Ao Externato Santa Ignez, a melhor escola do mundo!

A minha tia-mãe e a minha prima-irmã por possibilitarem que os meus sonhos se tornassem realidade.

Aos eternos professores da UFF, em especial a Arlindo A. Rocha, a Lacerda e a Antônio Maurício.

A Lia e a Dobel pelo voto de confiança.

A IESA Óleo & Gás pela liberação ao Mestrado e a todos os grandes Engenheiros Químicos que conheci por lá!

À amiga Alê, que abriu os caminhos para eu passar e me compreendeu durante toda, ou quase toda, a jornada.

À amiga Maíra, que fez com que o clima dos corredores da UFRJ se tornasse um pouco mais parecido com o da UFF.

Aos amigos do PEQ pelas conversas, cafés, chopps e Lapas. Aos amigos do PEQ pelos aprendizados, estudos e espírito de equipe! Tudo isto não teria a mesma magia sem vocês.

A todos os meus amigos do ESI, da UFF, da IESA e do samba pela longa espera.

A Zé e Príamo pelos ensinamentos, apoio e paciência.

A Braskem pela liberação ao Mestrado e por me influenciar em novas formas de ver o mundo!

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

MODELAGEM, SIMULAÇÃO E OTIMIZAÇÃO DA POLIMERIZAÇÃO EM SUSPENSÃO DO PVC

Natalia Mury Abi-Ramia

Maio/2012

Orientadores: José Carlos Costa da Silva Pinto

Príamo Albuquerque Melo Junior

Programa: Engenharia Química

O poli(cloreto de vinila), também conhecido como PVC, é o terceiro termoplástico mais consumido no mundo, devido à sua grande versatilidade. Seu baixo preço favorece uma constante busca de processos de produção mais viáveis economicamente, para que seja possível produzir mais PVC em menos tempo, mantendo-se a qualidade do produto final obtido, que deve estar dentro das especificações necessárias para a comercialização. Dentro deste contexto, essa dissertação de mestrado visou buscar um perfil de vazão de iniciador ótimo para aumentar a produtividade do reator de polimerização do MVC. Para tanto, foi desenvolvido um modelo matemático capaz de representar corretamente os resultados obtidos em um reator industrial, sendo validado com os dados fornecidos pela própria planta beneficiada pelo estudo. O modelo foi, então, utilizado para a minimização da função objetivo, chegando-se a um perfil de vazão de iniciador que decresce com o tempo reacional, possibilitando um incremento na produção do polímero em questão.

Abstract of Dissertation presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M.Sc.)

MODELLING, SIMULATION AND OPTIMIZATION OF PVC SUSPENSION
POLIMERIZATION

Natalia Mury Abi-Ramia

May/2012

Advisors: José Carlos Costa da Silva Pinto
Príamo Albuquerque Melo Junior

Department: Chemical Engineering

Poly(vinyl chloride), also known as PVC, is the third most consumed thermoplastic in the world, because of its versatility. Its low price favors the constant search for new production processes in order to produce larger amounts of PVC in shorter batch times, while controlling the quality of the produced polymer, which must be in agreement with the specifications required for commercialization. The main purpose of the present dissertation is to calculate optimal initiator feed flow profiles in order to improve the reactor productivity. A mathematical model was developed to represent the PVC suspension polymerization in an industrial reactor and was validated with actual plant data. The model was used to maximize the reactor productivity giving an optimal initiator flow's profile, which decreases with de batch time, allowing great increase in polymer production.

Sumário

Lista de Figuras	xi
Lista de Tabelas	xv
Lista de Símbolos	xvi
1. Introdução	1
1.1. Motivação	4
1.2. Objetivo	5
1.3. Estrutura da Dissertação	6
2. Revisão Bibliográfica.....	7
2.1. Objetivo	7
2.2. Introdução à Polimerização.....	7
2.3. Polimerização em Suspensão.....	9
2.4. Polimerização em Suspensão do Cloreto de Vinila	12
2.4.1. Produção do Mono(cloreto de vinila).....	12
2.4.2. Cinética da Polimerização	14
2.4.3. Produção do Poli(cloreto de vinila).....	18
2.4.4. Formação das Partículas de PVC	23
2.4.5. Propriedades Físicas do PVC	24
2.5. Modelagem e Otimização de Processos de Polimerização do MVC.....	28
2.6. Comentários Finais	35
3. Modelagem Matemática.....	36
3.1. Objetivo	36
3.2. Cinética da Polimerização.....	36
3.3. Balanços de Massa.....	37
3.4. Resolução Numérica	55
3.5. Validação do Modelo.....	56
3.5.1. Análise das Constantes Cinéticas	56
3.5.2. Validação do Modelo com a Corrida 1.....	62
3.5.3. Validação do Modelo com a Corrida 2.....	71
3.6. Análise de Sensibilidade	76

3.7.	Análise da Válvula de Segurança	94
3.8.	Otimização do Modelo.....	98
3.9.	Comentários Finais	104
4.	Resultados	105
4.1.	Objetivo	105
4.2.	Otimização do Modelo Matemático.....	105
4.2.1.	Vazão de Iniciador Constante.....	107
4.2.2.	Vazão de Iniciador Discretizada em Duas Partes	111
4.2.3.	Vazão de Iniciador Discretizada em Três Partes	113
4.2.4.	Vazão de Iniciador Discretizada em Oito Partes	115
4.3.	Análise das Variáveis de Interesse e dos Pesos da Função Objetivo.....	123
4.4.	Controle da Temperatura Reacional Através da Adição de Iniciadores	135
4.5.	Comentários Finais	144
5.	Conclusões e Sugestões.....	145
5.1.	Conclusões	145
5.2.	Sugestões para Trabalhos Futuros	146
6.	Referências Bibliográficas	148

Lista de Figuras

Figura 1.1 – Configurações estereorregulares do PVC: (a) Configuração isotática; (b) Configuração sindiotática; e (c) Configuração atática.	3
Figura 2.1 – Reação da produção de EDC via processo de cloração direta do eteno.....	12
Figura 2.2 – Reação da produção de EDC via processo de oxicloração do eteno.....	13
Figura 2.3 – Reação de craqueamento do EDC para a formação de MVC.	13
Figura 2.4 – Diagrama esquemático do processo balanceado de produção de MVC. ...	14
Figura 2.5 – Diagrama de blocos das principais etapas de produção do PVC.	19
Figura 2.6 – Esquemático de um reator em batelada da polimerização em suspensão do cloreto de vinila.	21
Figura 2.7 – Esquema representativo das etapas de formação da partícula de PVC. Adaptado de ALEXOPOULOS e KIPARISSIDES, 2007.	24
Figura 3.1 – Diagrama de bloco com entradas e saídas do modelo matemático desenvolvido para a polimerização em suspensão do MVC.	54
Figura 3.2 – Perfis das constantes cinéticas de propagação da fase monomérica provenientes de diferentes literaturas sobre polimerização em suspensão do cloreto de vinila.	57
Figura 3.3 – Perfis de conversão com o tempo encontrados para os diversos fatores (γ) de correção das constantes cinéticas k_{td1} e k_{td2}	61
Figura 3.4 – Perfil da temperatura da reação com o tempo da Corrida 1 fornecido pela unidade industrial para a validação do modelo.	65
Figura 3.5 – Perfis da pressão do reator versus tempo reacional obtidos pela corrida de uma batelada industrial e pelo modelo matemático desenvolvido.	66
Figura 3.6 – Perfil da pressão do reator industrial ($P_{ind.}$), onde ocorreu a batelada que gerou os resultados divulgados para a validação do modelo, como função da pressão calculada pelo modelo desenvolvido ($P_{calc.}$).	66
Figura 3.7 – Conversão de monômero variando com o tempo, de acordo com o modelo matemático, levando em consideração os dados operacionais da Corrida 1.	68
Figura 3.8 – Calor liberado pela reação ao longo do tempo, de acordo com o modelo matemático, levando em consideração os dados operacionais da Corrida 1.	68
Figura 3.9 – Perfis de conversão reacional e conversão crítica do modelo matemático variando com o tempo da batelada.	69
Figura 3.10 – Perfis da pressão do reator versus tempo reacional obtidos pela corrida de uma batelada industrial e pelo modelo desta polimerização sem ajustes nas constantes cinéticas (k_{p1} e k_{tm1}).	70
Figura 3.11 – Perfil da pressão do reator industrial, onde ocorreu a batelada que gerou os resultados divulgados para a validação do modelo, como função da pressão calculada pelo modelo desenvolvido, sem ajustes nas constantes cinéticas (k_{p1} e k_{tm1}).	70

Figura 3.12 – Perfil da temperatura da reação com o tempo da Corrida 2 fornecido pela unidade industrial para a validação do modelo.	73
Figura 3.13 – Perfis da pressão do reator versus tempo reacional obtidos pela corrida de uma batelada industrial e pelo modelo matemático desenvolvido.	74
Figura 3.14 – Conversão de monômero variando com o tempo, de acordo com o modelo matemático, levando em consideração os dados operacionais da Corrida 2.	75
Figura 3.15 – Calor liberado pela reação ao longo do tempo, de acordo com o modelo matemático, levando em consideração os dados operacionais da Corrida 2.	76
Figura 3.16 – Conversão da reação com o tempo, variando as concentrações de iniciadores adicionados no início da batelada.	79
Figura 3.17 – Pressão do reator com o tempo, variando as concentrações de iniciadores adicionados no início da batelada.	79
Figura 3.18 – Massa molar média numérica do polímero com o tempo, variando as concentrações de iniciadores adicionados no início da batelada.	80
Figura 3.19 – Massa molar média ponderal do polímero com o tempo, variando as concentrações de iniciadores adicionados no início da batelada.	81
Figura 3.20 – Valor K do polímero com o tempo, variando as concentrações de iniciadores adicionados no início da batelada.	81
Figura 3.21 – Índice de polidispersão do polímero com o tempo, variando as concentrações de iniciadores adicionados no início da batelada.	82
Figura 3.22 – Calor liberado pela reação com o tempo, variando as concentrações de iniciadores adicionados no início da batelada.	83
Figura 3.23 – Conversão da reação com o tempo, variando a massa de monômero adicionada no início da batelada.	84
Figura 3.24 – Pressão do reator com o tempo, variando a massa de monômero adicionada no início da batelada.	85
Figura 3.25 – Massa molar média numérica do polímero com o tempo, variando a massa de monômero adicionada no início da batelada.	86
Figura 3.26 – Massa molar média ponderal do polímero com o tempo, variando a massa de monômero adicionada no início da batelada.	86
Figura 3.27 – Valor K do polímero com o tempo, variando a massa de monômero adicionada no início da batelada.	87
Figura 3.28 – Índice de polidispersão do polímero com o tempo, variando a massa de monômero adicionada no início da batelada.	88
Figura 3.29 – Calor liberado pela reação com o tempo, variando a massa de monômero adicionada no início da batelada.	88
Figura 3.30 – Conversão da reação com o tempo, variando a temperatura do reator. ...	90
Figura 3.31 – Pressão do reator com o tempo, variando a temperatura do reator.	90
Figura 3.32 – Massa molar média numérica do polímero com o tempo, variando a temperatura do reator.	91
Figura 3.33 – Massa molar média ponderal do polímero com o tempo, variando a temperatura do reator.	92
Figura 3.34 – Valor K do polímero com o tempo, variando a temperatura do reator. ...	92

Figura 3.35 – Índice de polidispersão do polímero com o tempo, variando a temperatura do reator.....	93
Figura 3.36 – Calor liberado pela reação com o tempo, variando a temperatura do reator.	94
Figura 3.37 – Pressão do reator com o tempo, quando o sistema reacional perde o controle em diferentes tempos (t_v) e a válvula de segurança (com um C_v de 500) abre para controlar a pressão.....	96
Figura 3.38 – Pressão do reator com o tempo, quando o sistema reacional perde o controle em diferentes tempos (t_v) e a válvula de segurança (com um C_v de 300) abre para controlar a pressão.....	96
Figura 3.39 – Pressão do reator com o tempo, quando o sistema reacional perde o controle em diferentes tempos (t_v) e a válvula de segurança (com um C_v de 200) abre para controlar a pressão.....	97
Figura 3.40 – Diagrama esquemático do modelo de polimerização em suspensão do MVC em conjunto com o otimizador.....	103
Figura 4.1 – Vazão de iniciador otimizada, considerando a vazão constante.....	108
Figura 4.2 – Função objetivo (F_{obj1}) encontrada para cada iteração do otimizador, considerando a vazão de iniciador constante.....	109
Figura 4.3 – Conversão reacional com o tempo considerando as vazões ótimas obtidas através da otimização do modelo com diferentes chutes de vazão inicial.....	110
Figura 4.4 – Perfil de vazão de iniciador otimizada, considerando a vazão discretizada em 2 partes.....	112
Figura 4.5 – Perfil de vazão de iniciador otimizada, considerando a vazão discretizada em 3 partes.....	114
Figura 4.6 – Perfil de vazão de iniciador otimizada, considerando a vazão discretizada em 8 partes.....	116
Figura 4.7 – Perfis do calor da reação obtidos com as diferentes vazões ótimas encontradas.....	117
Figura 4.8 – Perfis do valor K obtidos com as diferentes vazões ótimas encontradas.....	117
Figura 4.9 – Perfis da conversão reacional obtidos com as diferentes vazões ótimas encontradas.....	118
Figura 4.10 – Perfis da conversão reacional obtidos com as vazões ótimas encontradas para diferentes tempos de meia vida do iniciador.....	119
Figura 4.11 – Perfil do calor da reação obtido com as massas iniciais ótimas dos iniciadores encontradas.....	121
Figura 4.12 – Perfil do valor K obtido com as massas iniciais ótimas dos iniciadores encontradas.....	122
Figura 4.13 – Perfil da conversão reacional obtido com as massas iniciais ótimas dos iniciadores encontradas.....	122
Figura 4.14 – Conversão da reação com o tempo, considerando os perfis de vazão de iniciador encontrados com a otimização, levando em conta os valores de Q_{des1} , Q_{des2} e Q_{des3}	125

Figura 4.15 – Conversão da reação com o tempo, considerando os perfis de vazão de iniciador encontrados com a otimização, levando em conta os valores de VK_{des1} , VK_{des2} e VK_{des3} .	128
Figura 4.16 – Conversão da reação com o tempo, considerando os perfis de vazão de iniciador encontrados com a otimização, levando em conta os valores de $Teste_1$, $Teste_2$ e $Teste_3$.	130
Figura 4.17 – Conversão da reação com o tempo, considerando os perfis de vazão de iniciador encontrados com a otimização, levando em conta os valores de $Teste_1'$, $Teste_2'$ e $Teste_3'$.	132
Figura 4.18 – Conversão da reação com o tempo, considerando os perfis de vazão de iniciador encontrados com a otimização, levando em conta os valores de $Teste_1''$, $Teste_2''$ e $Teste_3''$.	134
Figura 4.19 – Diagrama simbólico das entradas e saídas do modelo matemático para análise do controle da temperatura através da vazão de iniciador adicionada.	135
Figura 4.20 – Perfil da temperatura com o tempo, variando os valores de k_c .	139
Figura 4.21 – Variações na vazão de iniciador para controle da temperatura reacional, variando os valores de k_c .	140
Figura 4.22 – Perfis de conversão reacional com o tempo, variando os valores de k_c .	140
Figura 4.23 – Perfil da temperatura com o tempo, variando os valores de UA .	142
Figura 4.24 – Variações na vazão de iniciador para controle da temperatura reacional, variando os valores de UA .	143
Figura 4.25 – Perfis de conversão reacional com o tempo, variando os valores de UA .	143

Lista de Tabelas

Tabela 3.1 – Massas molares dos componentes presentes no meio reacional.....	54
Tabela 3.2 – Propriedades físico-químicas dos componentes presentes no meio reacional.	55
Tabela 3.3 – Resultados dos fatores de correção de k_{p1} e k_{tm1} , representados por δ_1 e τ_1 , respectivamente, para cada fator das constantes k_{td} , indicados pelos valores de γ	61
Tabela 3.4 – Dados da Corrida 1 fornecidos pela unidade industrial que serviram como entradas do modelo.....	63
Tabela 3.5 – Constantes cinéticas utilizadas no modelo matemático de polimerização em suspensão do MVC.....	64
Tabela 3.6 – Resultados do modelo matemático versus resultados da corrida industrial.	67
Tabela 3.7 – Resultados do modelo matemático versus resultados da corrida industrial.	71
Tabela 3.8 – Dados da Corrida 2 fornecidos pela unidade industrial.....	72
Tabela 3.9 – Constantes cinéticas utilizadas no modelo matemático de polimerização em suspensão do MVC.....	72
Tabela 3.10 – Resultados do modelo matemático versus resultados da corrida industrial.	74
Tabela 3.11 – Variação na concentração dos iniciadores para análise de sensibilidade do modelo.	78
Tabela 3.12 – Variação na massa de monômero, obtendo-se diferentes concentrações de iniciadores, para análise de sensibilidade do modelo.....	84
Tabela 3.13 – Variação na temperatura reacional, para análise de sensibilidade do modelo.	89
Tabela 3.14 – Estimativas para o Dimensionamento da PSV	95
Tabela 4.1 – Parâmetros numéricos considerados para a otimização da função objetivo.	107
Tabela 4.2 – Resultados da simulação do modelo de polimerização do MVC considerando a vazão de iniciador constante otimizada e da validação do modelo com a Corrida 1.....	108
Tabela 4.3 – Resultados da simulação do modelo de polimerização em suspensão do MVC para diferentes chutes iniciais de vazão de iniciador.....	110
Tabela 4.4 – Resultados da simulação do modelo de polimerização do MVC considerando a vazão de iniciador ótima discretizada em 2 partes e da validação do modelo com a Corrida 1.	113
Tabela 4.5 – Resultados da simulação do modelo de polimerização do MVC considerando a vazão de iniciador ótima discretizada em 3 partes e da validação do modelo com a Corrida 1.	114

Tabela 4.6 – Resultados da simulação do modelo de polimerização do MVC considerando a vazão de iniciador ótima discretizada em 8 partes e da validação do modelo com a Corrida 1.	116
Tabela 4.7 – Resultados da simulação do modelo de polimerização do MVC considerando diferentes tempos de meia vida do iniciador, adicionado a uma vazão discretizada em 2 partes.....	118
Tabela 4.8 – Massas iniciais dos iniciadores da Corrida 1, utilizadas pela unidade industrial e otimizadas pelo modelo.	120
Tabela 4.9 – Resultados da simulação do modelo de polimerização do MVC considerando as massas dos iniciadores otimizadas e da validação do modelo com a Corrida 1.....	121
Tabela 4.10 – Alteração dos valores de Q_{des} presentes na função objetivo, F_{obj}	124
Tabela 4.11 – Parâmetros considerados para a otimização da função objetivo.	124
Tabela 4.12 – Resultados da simulação do modelo de polimerização do MVC considerando as vazões de iniciador ótimas obtidas para Q_{des1} , Q_{des2} e Q_{des3}	125
Tabela 4.13 – Alteração dos valores de VK_{des} presentes na função objetivo, F_{obj}	126
Tabela 4.14 – Parâmetros considerados para a otimização da função objetivo.	126
Tabela 4.15 – Resultados da simulação do modelo de polimerização do MVC considerando as vazões de iniciador ótimas obtidas para VK_{des1} , VK_{des2} e VK_{des3}	127
Tabela 4.16 – Alteração dos valores de η_1 e η_2 presentes na função objetivo, F_{obj}	128
Tabela 4.17 – Parâmetros considerados para a otimização da função objetivo.	129
Tabela 4.18 – Resultados da simulação do modelo de polimerização do MVC considerando as vazões de iniciador ótimas obtidas para Teste ₁ , Teste ₂ e Teste ₃	129
Tabela 4.19 – Alteração do valor de η_4 presente na função objetivo, F_{obj1}	131
Tabela 4.20 – Parâmetros considerados para a otimização da função objetivo.	131
Tabela 4.21 – Resultados da simulação do modelo de polimerização do MVC considerando as vazões de iniciador ótimas obtidas para Teste ₁ ' , Teste ₂ ' e Teste ₃ '....	132
Tabela 4.22 – Alteração dos valores de η_6 presentes na função objetivo, F_{obj1}	133
Tabela 4.23 – Parâmetros considerados para a otimização da função objetivo.	133
Tabela 4.24 – Resultados da simulação do modelo de polimerização do MVC considerando as vazões de iniciador ótimas obtidas para Teste ₁ '' , Teste ₂ '' e Teste ₃ ''.	134
Tabela 4.25 – Dados de troca térmica da Corrida 1 fornecidos pela unidade industrial que serviram como entradas do modelo.	137
Tabela 4.26 – Alteração dos valores de k_c , verificando seu valor ideal para o controle da temperatura reacional.	138
Tabela 4.27 – Resultados da simulação do modelo de polimerização do MVC variando k_{c1} , k_{c2} e k_{c3}	141
Tabela 4.28 – Alteração dos valores de UA, verificando seu valor ideal para o controle da temperatura reacional.....	141
Tabela 4.29 – Resultados da simulação do modelo de polimerização do MVC variando $(UA)_1$, $(UA)_2$ e $(UA)_3$	144

Lista de Símbolos

Símbolo	Nomenclatura	Unidade
A	Área de troca térmica	m^2
cp_m	Calor específico do MVC	J/kg/K
cp_p	Calor específico do PVC	J/kg/K
cp_w	Calor específico da água	J/kg/K
C_v	Coefficiente de vazão da válvula	–
f	Fator de eficiência do iniciador	–
f_β	Fator de eficiência do iniciador β	–
f_w	Vazão de água de resfriamento	kg/s
f_i	Vazão de alimentação do iniciador	kmol/s
$f_{i\beta}$	Vazão de alimentação do iniciador β	kmol/s
F_{obj}	Função objetivo	–
F_{obj1}	Função objetivo contabilizando conversão e tempo reacionais	–
$F_{saída}$	Vazão da PSV	kmol/s
$F'_{saída}$	Vazão da PSV	lb/h
i	Tamanho das cadeias de polímero	–
I	Número de mols do iniciador	kmol
I_β	Número de mols do iniciador β	kmol
IP	Índice de Polidispersão	–
j	Fases do meio reacional ($j = 1$ para a fase rica em monômero) ($j = 2$ para a fase rica em polímero)	–

k	Ordem (0, 1 e 2) do momento das cadeias vivas e mortas	–
k_c	Ganho do controlador proporcional	kmol/s/K
k_d	Constante cinética de decomposição do iniciador	1/s
$k_{d\beta}$	Constante cinética de decomposição do iniciador β	1/s
k_i	Constante cinética de iniciação do monômero	$m^3/\text{kmol/s}$
k_p	Constante cinética de propagação	$m^3/\text{kmol/s}$
k_{pj}	Constante cinética de propagação na fase j	$m^3/\text{kmol/s}$
k_{tc}	Constante cinética de terminação por combinação	$m^3/\text{kmol/s}$
k_{td}	Constante cinética de terminação por desproporcionamento	$m^3/\text{kmol/s}$
k_{tdj}	Constante cinética de terminação por desproporcionamento na fase j	$m^3/\text{kmol/s}$
k_{tm}	Constante cinética de transferência para o monômero	$m^3/\text{kmol/s}$
k_{tmj}	Constante cinética de transferência para o monômero na fase j	$m^3/\text{kmol/s}$
n	Tamanho das cadeias de polímero	–
n_m	Número de mols de monômero na fase gasosa	gmol
M	Molécula do monômero	–
$M_{\text{água}}$	Número de mols de água do meio reacional	kmol
$M_{i\beta}^0$	Massa inicial do iniciador β	kg
m_m	Massa de monômero na fase gasosa	g
M_m	Número de mols total do monômero	kmol
M_m^0	Massa inicial do monômero	kg
Mm_j	Número de mols do monômero na fase j	kmol
MM_m	Massa molar do MVC	kg/kmol ou g/gmol

MM_w	Massa molar da água	kg/kmol
M_n	Massa molar média numérica	kg/kmol
Mp_i	Número de mols de monômero incorporados ao polímero na fase j	kmol
M_w	Massa molar média ponderal	kg/kmol
M_w^0	Massa inicial da água	kg
P	Pressão do reator	Pa a ou atm
P'	Pressão do reator	psi
P_1	Pressão a montante da válvula	Pa a
P_2	Pressão a jusante da válvula	Pa a
P'_2	Pressão a jusante da válvula	psia
P_{atm}	Pressão atmosférica	Pa a
$P_{calc.}$	Pressão calculada pelo modelo matemático	kgf/cm ² g
$P_{i \text{ ou } n}$	Número de mols de radicais poliméricos com tamanho i ou n	kmol
$P_{ind.}$	Pressão fornecida pela unidade industrial	kgf/cm ² g
p^m	Pressão parcial do monômero	Pa a
P_{max}	Pressão de abertura da válvula PSV	Pa a
P_{org}	Pressão da fase orgânica	Pa a
P^0	Pressão inicial do reator	kgf/cm ² a
P_{set}	Pressão de abertura da válvula PSV	Pa a
P_{sat}^m	Pressão de saturação do MVC	Pa a
P_{sat}^w	Pressão de saturação da água	Pa a
q	Probabilidade de propagação	—
q_j	Probabilidade de propagação na fase j	—

Q_{\max}	Calor liberado pela reação na conversão crítica	W
Q_{des}	Calor da reação desejado	W
Q_r	Calor da reação	W
Q_t	Calor removido pela camisa de resfriamento do reator	W
R	Constante universal dos gases perfeitos ou ideais	atm.l/gmol/K
$R\cdot$	Número de mols de radicais livres	kmol
r_d	Taxa de formação de radicais poliméricos	kmol/s
r_p	Taxa da reação	kmol/s
t	Tempo de reação	s ou min
$t_{1/2}$	Tempo de meia vida do iniciador	s ou min
t_{bat}	Tempo final da reação	min
T_{e_w}	Temperatura de entrada da água de resfriamento	°C
T_g	Temperatura de transição vítrea	K
T_{g_m}	Temperatura de transição vítrea do MVC	K
T_{g_p}	Temperatura de transição vítrea do PVC	K
T_j	Temperatura da camisa de resfriamento	K
T_r	Temperatura da reação	K
T'_r	Temperatura da reação	°R
T_r^0	Temperatura inicial da reação	K ou °C
T_{kick}	Temperatura de <i>kick</i> da reação	°C
T_{set}	Temperatura de <i>set point</i> do reator	K
t_v	Tempo no qual a reação perde o controle	s ou min
U	Coefficiente global de transferência de calor	W/m ² /K
V_j	Volume da camisa de resfriamento	m ³

Vf_2^0	Fração do volume livre na fase polimérica na conversão crítica	–
Vf_{cri}	Fração do volume crítico	–
Vf_{crip}	Fração do volume crítico da etapa de propagação	–
Vf_{crit}	Fração do volume crítico da etapa de terminação	–
Vf_j	Fração do volume livre na fase j	–
Vfm_j	Fração do volume livre do monômero na fase j	–
Vfp_j	Fração do volume livre do polímero na fase j	–
VK	Valor K	–
VK_{des}	Valor K desejado	–
V_m^0	Volume inicial do monômero adicionado ao reator	l
Vm_j	Volume do monômero na fase j	m^3
Vp_j	Volume do polímero na fase j	m^3
V_o	Volume orgânico	m^3
V_{o_j}	Volume orgânico da fase j	m^3
V_r^g	Volume da capa gasosa do reator	l
V_w^0	Volume de água adicionada ao reator	l
X	Conversão da reação	–
X_f	Conversão crítica	–
X_l	Conversão limite	–
y_m	Fração de monômero na fase gasosa	–
y_w	Fração de água na fase gasosa	–

SÍMBOLOS GREGOS

Símbolo	Nomenclatura	Unidade
α_m	Coeficiente de expansão volumétrica do MVC	1/K
α_p	Coeficiente de expansão volumétrica do PVC	1/K
β	Iniciador da reação de polimerização	–
γ	Fator de correção para k_{tdj}	–
δ_1	Fator de correção de k_{p1}	–
ΔH_p	Entalpia específica da reação	J/kmol
ΔH_{v_m}	Calor de vaporização do MVC	J/kmol
ΔH_{v_w}	Calor de vaporização da água	J/kmol
η_ε	Peso das variáveis na função objetivo ($\varepsilon = 1$ ou 2) Peso das variáveis na função objetivo ($\varepsilon = 3$ a 6)	1/s –
Λ_i	Número de mols de polímeros mortos com tamanho i	kmol
λ_k	Momento k do polímero vivo	Base molar
λ_{kj}	Momento k do polímero vivo na fase j	Base molar
μ_k	Momento k do polímero morto	Base molar
ρ_m	Massa específica do MVC	kg/m ³
ρ_p	Massa específica do PVC	kg/m ³
ρ_w	Massa específica da água	kg/m ³
τ_1	Fator de correção de k_{tm1}	–
φ_p	Fração volumétrica de polímero na fase polimérica	–
χ	Parâmetro de interação PVC – MVC	–

1. Introdução

Polímeros são macromoléculas compostas pela reação de moléculas menores denominadas monômeros. A reação de combinação destes monômeros é chamada de polimerização (ODIAN, 2004). O polímero pode ser de origem natural (macromoléculas encontradas na natureza, como a borracha natural), artificial (polímeros orgânicos naturais modificados, como, o acetato de celulose) ou sintética (macromoléculas produzidas por intermédio de reações químicas, como o poli(etileno)) e pode conter dezenas de milhares de unidades monoméricas, apresentando comumente uma massa molar média bastante elevada.

Materiais poliméricos podem ser classificados como plásticos, fibras, borrachas ou elastômeros, espumas, tintas e adesivos, a depender das propriedades e do uso final (RODOLFO *et al.*, 2006). As massas molares dos polímeros formados definem uma série de propriedades físicas destes materiais; portanto, de acordo com a faixa de massas molares obtidas (isto é, para cada *grade* de produção), diferentes propriedades podem ser alcançadas, gerando produtos específicos para a aplicação final. Os polímeros, de acordo com o tipo de resposta térmica, podem ser classificados ainda como termoplásticos (podem ser amolecidos e moldados repetidamente por meio do aumento da temperatura de forma reversível) ou termofixos ou termorígidos (que não podem ser amolecidos por aquecimento posterior ao processo de fabricação, sendo rígidos, insolúveis e infusíveis) (RODOLFO *et al.*, 2006).

O poli(cloreto de vinila), também conhecido como PVC, é o terceiro termoplástico mais consumido no mundo (WIEME *et al.*, 2007). A produção mundial ultrapassa 31 milhões de toneladas ao ano (MOULAY, 2010). O Brasil é responsável pelo consumo de apenas 2% desta demanda mundial (RODOLFO *et al.*, 2006), o que indica o potencial de crescimento de utilização desta resina no Brasil, quando comparado a outros países como os Estados Unidos, a China e os países da Europa Ocidental. A alta demanda mundial por PVC deve-se principalmente a sua grande versatilidade, uma vez que o PVC pode incorporar aditivos variados, permitindo que suas características finais sejam alteradas, de acordo com a aplicação. Dessa forma, pode-se produzir uma resina

rígida ou extremamente flexível, que pode ser adequada a diferentes processos de transformação, podendo ser injetada, extrudada, calandrada, espalmada, dentre outras. A grande capacidade da resina de PVC se misturar a vários aditivos está relacionada ao fato de sua molécula ser polar, por causa dos átomos de cloro presentes em sua estrutura (RODOLFO *et al.*, 2006).

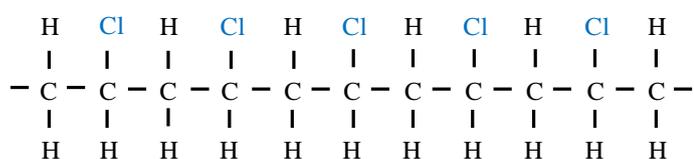
O mono(cloreto de vinila) (MVC), monômero do poli(cloreto de vinila), foi descoberto por Regnault em 1835, enquanto o polímero foi observado pela primeira vez no ano 1838. Em 1872, Baumann relatou a polimerização do cloreto de vinila, induzida pela luz solar, gerando um pó branco denominado PVC (ENDO, 2002). Em 1912, foi descoberto por Fritz Klatte o processo para a produção de MVC através da rota do acetileno, que consistia na reação deste gás com cloreto de hidrogênio. Além disso, Klatte descobriu, em 1915, a polimerização do cloreto de vinila via radicais livres, utilizando peróxidos orgânicos como iniciadores. O maior problema de tecnologia do PVC era o seu processamento, limitado pela elevada rigidez da resina, devido à forte atração polar entre segmentos da macromolécula. Além disso, a instabilidade térmica impedia o processamento da resina a altas temperaturas. Semon, em 1926, observou que a mistura entre PVC e dibutil ftalato, hoje conhecido como plastificante, possibilita o seu processamento, tornando a resina altamente flexível e com aspecto borrachoso. Desse modo, Semon inventou o primeiro elastômero termoplástico utilizado para o recobrimento de fios e cabos elétricos. A dificuldade de comercialização, devido à baixa estabilidade ao calor, também foi superada com o desenvolvimento de aditivos conhecidos como estabilizantes térmicos, feitos a partir de compostos organometálicos e sais baseados em chumbo, cádmio, bário, zinco, cálcio e estanho. Esses compostos possuem capacidade de estabilizar os compostos intermediários, responsáveis pelas reações de degradação térmica (RODOLFO *et al.*, 2006).

Todos os estudos voltados para a elaboração de uma resina que apresentasse características de interesse comercial propiciou a produção industrial, que ocorreu primeiramente nos Estados Unidos na década de 1920 e, logo após, na Alemanha, onde a fabricação do PVC foi iniciada na década de 1930. Já no Brasil, a primeira planta de PVC foi construída em 1954, em Vila Prudente, São Paulo (RODOLFO *et al.*, 2006).

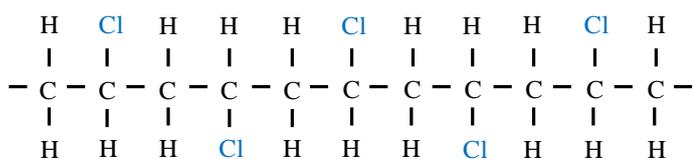
As diferentes estruturas moleculares do cloreto de vinila são apresentadas na Figura 1.1 (SUMMERS, 1997). O polímero obtido pode ser estruturado basicamente de

três maneiras distintas, de acordo com a disposição dos átomos de cloro na cadeia: configuração isotática, quando átomos de cloro ligados à cadeia principal estão distribuídos regularmente num mesmo lado da cadeia polimérica; configuração sindiotática, quando a distribuição dos átomos de cloro se dá regularmente e de forma alternada por toda cadeia; e configuração atática, quando a distribuição dos átomos de cloro na cadeia ocorre de forma irregular. Os materiais poliméricos produzidos por mecanismos via radicais livres apresentam normalmente a estrutura atática.

(a) Configuração isotática do PVC



(b) Configuração sindiotática do PVC



(c) Configuração atática do PVC

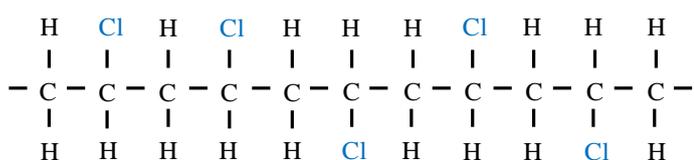


Figura 1.1 – Configurações estereorregulares do PVC: (a) Configuração isotática; (b) Configuração sindiotática; e (c) Configuração atática.

O cloreto de vinila é proveniente de duas matérias-primas naturais: o sal marinho (fonte de cloro), que representa 57% em peso dos insumos necessários para a sua produção, e o petróleo (fonte de carbono), que representa os 43% em peso restantes. Mundialmente, cerca de 80% do PVC são produzidos pelo processo de polimerização em suspensão; em torno de 10 a 15% do PVC são produzidos pelos processos em

emulsão e microssuspensão; enquanto os processos em massa e solução respondem pela parcela restante do mercado (RODOLFO *et al.*, 2006).

Por ser atóxica e inerte, a resina do PVC é extensamente utilizada para a fabricação de filmes, lacres e laminados para embalagens, brinquedos e acessórios médico-hospitalares (desde que os aditivos incorporados também tenham as mesmas características atóxicas e inertes). Além disso, o PVC é amplamente empregado para a fabricação de tubos e conexões para uso na construção civil. A presença do cloro em sua estrutura torna o PVC resistente à propagação de chamas, tornando-o útil para a fabricação de fios e cabos elétricos, eletrodutos e revestimentos residenciais. Além das excelentes características da resina listadas acima, outras propriedades favoráveis estão relacionadas ao seu longo tempo de vida útil e a sua alta capacidade de reciclagem (RODOLFO *et al.*, 2006).

1.1. Motivação

O valor comercial unitário do poli(cloreto de vinila) é relativamente baixo; portanto, estudos relacionados à otimização da produção, visando ao aumento da produtividade e à diminuição no tempo reacional requerido para a sua obtenção sem aumento dos gastos operacionais, são de interesse e de suma importância para que as indústrias garantam a relação custo/benefício desta resina.

A polimerização em suspensão do cloreto de vinila é um processo conduzido em batelada, em que o iniciador é normalmente adicionado no início da reação. Porém, algumas plantas industriais utilizam um processo em semi-batelada, adicionando iniciador ao longo da reação a uma vazão preferencialmente constante. Esta configuração pode favorecer o aumento da produção, conforme discutido por VAN SWIETEN *et al.* (2003). Entretanto, a vazão constante não é necessariamente ótima para a condução da reação, sendo possível admitir que a proposição de um perfil ótimo de vazão possa resultar em mais polímero em menos tempo.

Sabe-se que a polimerização do cloreto de vinila se autoacelera no final da reação, o que pode ser verificado pelo incremento da taxa de reação e, conseqüentemente, do calor liberado por ela. Portanto, para aumentar a produtividade é necessário acelerar a polimerização no início e desacelerá-la no fim da reação, o que já tem sido feito com o uso de misturas de iniciadores ou fazendo-se a reação em temperaturas programadas (LONGEWAY e WITENHAFFER, 2000), conforme será descrito no Capítulo 2. Portanto, o perfil de vazão ótima de iniciadores tem intuito similar de permitir o aumento da produção pelo ajuste do perfil da taxa reacional.

1.2. Objetivo

Pelos fatos mencionados na seção anterior, este trabalho tem objetivo de propor a otimização do processo de polimerização em suspensão de MVC, visando a um aumento de produtividade, por intermédio da busca de um perfil ótimo de vazão de iniciadores adicionados ao longo do tempo em um reator semi-batelada.

Para tanto, foi necessária a elaboração de um modelo matemático para simular corretamente a reação de polimerização em suspensão do MVC de uma unidade industrial. Para assegurar a eficácia do modelo, foi preciso validá-lo inicialmente com corridas de um reator de polimerização real. O modelo foi, então, usado para a otimização de uma função objetivo, com a finalidade de diminuir o tempo reacional e aumentar a quantidade de produto final obtido.

É importante destacar a originalidade deste estudo, já que não existe nenhuma publicação referente à proposição de perfis ótimos de adição de iniciadores em reatores semi-batelada de polimerização em suspensão do mono(cloreto de vinila).

1.3. Estrutura da Dissertação

Para melhor compreensão da disposição dos assuntos na dissertação, esse texto está estruturado na forma descrita a seguir. O Capítulo 2 apresenta a revisão bibliográfica englobando uma visão geral dos processos de polimerização, com ênfase particular na polimerização em suspensão do mono(cloreto de vinila). Também são exemplificadas as principais características do PVC e os trabalhos de modelagem e otimização do processo, já publicados na literatura, são listados e discutidos.

O Capítulo 3 é referente à modelagem matemática. As etapas do mecanismo de polimerização do MVC são apresentadas e os balanços de massa para os componentes reacionais são propostos, bem como as principais considerações feitas para a elaboração do modelo. São também apresentados os estudos de validação do modelo, com base em duas corridas fornecidas por uma unidade industrial de produção de PVC. A análise de sensibilidade do modelo é apresentada para comprovar que o modelo tem a capacidade de prever corretamente alterações em suas principais variáveis de entrada. Além disso, é feito um estudo para verificar a capacidade da válvula de segurança do reator industrial utilizado. Por último, descreve-se como a otimização do processo é realizada.

Os resultados da otimização estão descritos no Capítulo 4, bem como as modificações feitas no modelo para tornar possível o estudo proposto. Este capítulo também discute procedimentos para o controle da temperatura da reação de forma mais segura, com auxílio da adição de iniciador ao sistema.

Para finalizar, o Capítulo 5 relata as conclusões alcançadas com o trabalho de otimização do processo de polimerização do MVC e com as análises feitas para aprimorar a segurança operacional. O Capítulo 5 também apresenta algumas sugestões para trabalhos futuros que possibilitem a implementação e o aprimoramento dos resultados obtidos.

2. Revisão Bibliográfica

2.1. Objetivo

Este capítulo tem o objetivo de descrever os processos de polimerização, enfatizando a polimerização em suspensão do cloreto de vinila e explicitando definições que serão essenciais para o entendimento do modelo matemático, abordado no Capítulo 3. Além disso, são citados trabalhos da literatura que abordaram a modelagem e a otimização da polimerização em suspensão do MVC e que serviram como base e referência para o atual estudo.

2.2. Introdução à Polimerização

Os processos de polimerização podem ser divididos em dois tipos principais em função das características dos mecanismos: poliadição (ou polimerização em cadeia) e policondensação (ou polimerização em etapa) (RODOLFO *et al.*, 2006). Nas reações de poliadição existem espécies ativas (iniciadores, ativadores ou catalisadores) que promovem a formação da cadeia polimérica, que cresce de uma em uma unidade, não ocorrendo reação entre as cadeias em crescimento (DE FARIA, 2008). Além disso, essas reações não geram subprodutos. Os mecanismos de reação em cadeia podem ser subdivididos em polimerizações via radicais livres, polimerizações iônicas (catiônicas, aniônicas comuns e aniônicas via polímeros vivos) e polimerizações por coordenação, em que se destacam as polimerizações em cadeia do tipo Ziegler-Natta, a depender da espécie ativa que promove a reação. Os principais polímeros obtidos por reações em cadeia são o poli(cloreto de vinila), o poli(etileno), o poli(propileno), o poli(estireno) e o poli(metacrilato de metila) (RODOLFO *et al.*, 2006).

Nas reações de policondensação, não há a necessidade do uso de iniciadores, ativadores ou catalisadores, uma vez que a reação ocorre por meio da condensação sucessiva de grupos funcionais reativos existentes nos próprios monômeros (DE

FARIA, 2008). A formação da macromolécula acarreta quase sempre na formação de subprodutos, sendo geralmente necessária a eliminação destas moléculas voláteis (como H₂O, HCl, NH₃ *etc.*) no decorrer da reação. Os principais polímeros obtidos neste processo são náilons, poliésteres, resinas fenólicas, resina melamina-formaldeído e resina ureia-formaldeído (RODOLFO *et al.*, 2006).

Industrialmente, o poli(cloreto de vinila) é produzido usualmente pelo processo de poliadiação via radicais livres. De acordo com o meio físico em que são realizadas, as reações de polimerização podem ser separadas em cinco tipos diferentes de processos: suspensão, emulsão, massa, microssuspensão e solução (XIE *et al.*, 1991d). Cada processo apresenta características peculiares, permitindo produzir resinas com propriedades distintas umas das outras para diferentes tipos de aplicações (MACHADO *et al.*, 2007).

A polimerização em suspensão procura reunir as vantagens dos processos de polimerização em massa, solução e emulsão, bem como eliminar algumas de suas desvantagens (MACHADO *et al.*, 2007). Aproximadamente 80% do PVC fabricado no mundo é produzido pelo processo em suspensão (WIEME *et al.*, 2007). Esse processo apresenta muitas vantagens, como facilidades de separação, de remoção de calor e de controle da temperatura, além da obtenção de um produto com baixos níveis de impureza e de aditivção.

O motivo principal para as muitas vantagens citadas acima é o fato do produto final, obtido pela polimerização em suspensão, ter a forma de partículas esféricas de tamanho e forma relativamente homogêneos. Estas propriedades podem ser controladas com auxílio da velocidade de agitação e da quantidade de agente de suspensão. Portanto, as características morfológicas da partícula permitem que o polímero possa ser recuperado facilmente, resultando em baixo custo de separação, quando comparado às polimerizações em emulsão, solução e massa (MACHADO *et al.*, 2007). Entretanto, este processo utiliza água como meio de suspensão, sendo necessária a separação da água e o seu posterior tratamento para recuperação, etapas que não são necessárias em processos em massa (SAEKI e EMURA, 2002). Outro fator positivo do processo está relacionado com a lama polimérica produzida, que possui baixa viscosidade, possibilitando a obtenção de suspensões bem homogêneas e contribuindo para a remoção de calor do sistema. Esse fato auxilia o controle da temperatura reacional.

Além disso, o meio de suspensão (aquoso) absorve parte do calor produzido pela reação, reduzindo a quantidade de calor que deve ser retirada do reator. Por fim, o fato de as partículas formadas no processo em suspensão serem relativamente grandes (na faixa de 20 a 500 μm) e da separação do produto final por sedimentação ser fácil, não é necessário adicionar emulsificantes, nem removê-los do produto final, o que torna os níveis de impureza e aditivação no produto obtido muito baixos, quando comparados aos da polimerização em emulsão (MACHADO *et al.*, 2007).

2.3. Polimerização em Suspensão

A polimerização em suspensão equivale pictoricamente a uma polimerização em massa conduzida em gotículas de monômero suspensas em um meio aquoso. O processo é caracterizado por ser um sistema heterogêneo onde coexistem uma solução aquosa e uma fase orgânica insolúvel na água. O(s) iniciador(es) é(são) solúvel(is) na fase orgânica (monomérica), onde a reação efetivamente acontece. O monômero, juntamente com o(s) iniciador(es), são dispersos na fase aquosa contínua, por intermédio de uma agitação vigorosa e da adição de agentes de suspensão, que devem ser capazes de manter as partículas em suspensão durante a polimerização, para facilitar a remoção de calor e diminuir a viscosidade do meio.

A ocorrência do cenário ideal descrito acima depende muito da adição de estabilizantes, ou agentes de suspensão, que evitam a quebra e a coalescência das gotas monoméricas durante a reação, efeitos que afetam diretamente a distribuição final de tamanhos e a porosidade final das partículas. Portanto, estes agentes são de grande importância para o processo, uma vez que um dos grandes desafios da polimerização em suspensão é a prevenção de aglomerações da fase orgânica (monomérica) durante a reação. O estabilizante utilizado na polimerização em suspensão pode ser uma mistura de polímeros polares, com caráter hidrofílico e hidrofóbico ou, então, pós inorgânicos insolúveis em ambas as fases. O estabilizante tem a função de diminuir a tensão interfacial entre as gotas de monômero e o meio aquoso, formando um filme na interface das gotas com a água, levando à dispersão das gotas. As moléculas estabilizadoras se adsorvem sobre a superfície das gotas monoméricas, produzindo uma

fina camada e evitando a coalescência delas quando colidem (MÁRQUEZ e LAGOS, 2004; MACHADO *et al.*, 2007).

O sistema de dispersantes garante as características finais da partícula formada. O sistema dispersante primário controla o tamanho das partículas de PVC, bem como a estrutura morfológica interna. O sistema dispersante secundário garante o controle da porosidade das partículas de PVC, por meio da estabilização das partículas primárias, contribuindo para uma maior uniformidade da porosidade e menor tendência à aglomeração das partículas primárias (RODOLFO *et al.*, 2006).

A velocidade da agitação deve ser bem escolhida para o processo. Quando a velocidade é muito alta, a tensão de cisalhamento é mais intensa, diminuindo o diâmetro médio das gotas e aumentando a área interfacial das mesmas. Porém, a alta agitação pode também contribuir para a dessorção do agente de suspensão, diminuindo a camada de proteção formada pelo estabilizante, o que pode acarretar a aglomeração das partículas monoméricas (LAZRAC *et al.*, 1998).

A maioria dos sistemas de polimerização em suspensão é conduzida em reatores batelada. Industrialmente, os processos contínuos não são empregados, uma vez que os problemas causados pela incrustação de polímero nas superfícies internas dos reatores ainda não foram superados e impedem o desenvolvimento de processos contínuos em escala comercial.

Os processos de polimerização em suspensão mais utilizados comercialmente podem ser divididos em seis tipos (MACHADO *et al.*, 2007):

- (i) Polimerização em suspensão do tipo pérola, no qual o polímero gerado é solúvel em seu monômero, fazendo as gotas monoméricas se tornarem cada vez mais viscosas e se transformarem em pequenas esferas sólidas, sendo um caso típico a polimerização em batelada do estireno;
- (ii) Polimerização em suspensão do tipo granular, em que o polímero não é solúvel em seu monômero e precipita no decorrer da reação; portanto, a fase dispersa apresenta monômeros livres, fazendo com que o aumento da

viscosidade seja mais lento, sendo um exemplo típico deste processo a polimerização em batelada do cloreto de vinila;

- (iii) Polimerização em massa-suspensão ou semi-suspensão, que representa um processo de polimerização em suspensão conduzido em duas etapas: na primeira etapa ocorre uma polimerização em massa; posteriormente, a mistura reacional viscosa é transferida para outro reator, contendo água e estabilizante, onde a reação ocorre até a conversão desejada;
- (iv) Polimerização inversa, em que o monômero é solúvel em água, sendo disperso na mesma através de uma fase orgânica contínua; esta dispersão é instável e requer agitação contínua e adição de agentes estabilizantes;
- (v) Polimerização em suspensão-emulsão, processo que agrega as vantagens das polimerizações em suspensão e em emulsão para a produção de partículas com morfologia casca-núcleo e distribuição de massas molares bimodais;
- (vi) Polimerização em dispersão, que é um sistema de polimerização inicialmente homogêneo em que o iniciador é solúvel na fase orgânica, composta pelo monômero e um solvente orgânico; como o polímero formado é insolúvel no solvente, o sistema torna-se heterogêneo e a reação prossegue no meio contínuo e nas partículas poliméricas precipitadas, que absorvem monômeros e radicais presentes na fase contínua.

Nesta dissertação, o processo de polimerização do tipo granular será tratado com mais detalhes, por representar a polimerização do cloreto de vinila.

2.4. Polimerização em Suspensão do Cloreto de Vinila

Esta seção descreve o processo de polimerização em suspensão do MVC. Para tanto, a principal rota comercial de produção do mono(cloreto de vinila) é abordada, bem como a cinética da polimerização e os estágios da reação ao longo da batelada. Essa seção descreve ainda aspectos importantes da resina gerada, da formação de suas partículas e das aplicações finais.

2.4.1. Produção do Mono(cloreto de vinila)

Para que ocorra a polimerização do cloreto de vinila, é necessário produzir seu monômero, o mono(cloreto de vinila) ou MVC. A rota mais utilizada para a produção do MVC é a rota do eteno / cloro (rota balanceada), que consiste em duas tecnologias: a cloração direta do eteno e a oxicloração do eteno, ambas fornecendo o 1,2-dicloroetano, também chamado de EDC, como produto intermediário (RODOLFO *et al.*, 2006).

A cloração direta é a primeira rota tecnológica para a produção do EDC. O processo usa temperaturas que variam de 50 a 70 °C e pressões entre 4 e 5 atm, nos processos de fase líquida, ou temperaturas de 90 a 130 °C e pressões entre 7 e 10 atm, nos processos em fase gasosa. A Figura 2.1 ilustra a reação da cloração direta do eteno (RODOLFO *et al.*, 2006).

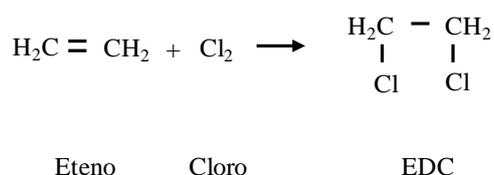


Figura 2.1 – Reação da produção de EDC via processo de cloração direta do eteno.

A segunda rota tecnológica para a produção do EDC é a oxicloração, que ocorre em fase gasosa (SAEKI e EMURA, 2002) a temperaturas que variam entre 250 e 350 °C, na presença de cloreto de cobre como catalisador. A Figura 2.2 ilustra este processo (RODOLFO *et al.*, 2006).

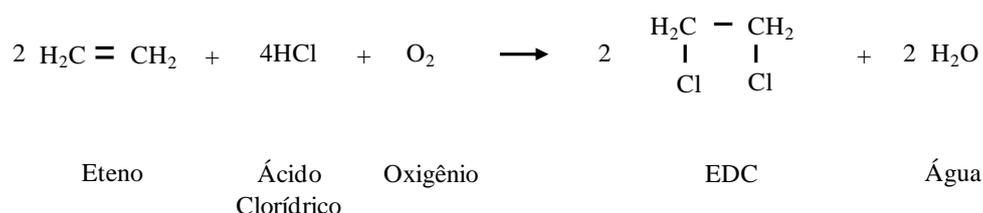


Figura 2.2 – Reação da produção de EDC via processo de oxicloração do eteno.

O oxigênio usado na reação de oxicloração costuma ser proveniente do próprio ar atmosférico. Neste caso, o gás nitrogênio presente no ar acaba prevenindo possíveis explosões do sistema reacional, por ser um gás inerte. Se o oxigênio utilizado não for proveniente do ar, deve-se fornecer uma quantidade maior de eteno para evitar a formação de uma mistura explosiva (SAEKI e EMURA, 2002).

O EDC produzido por meio das duas rotas tecnológicas exemplificadas acima deve sofrer uma reação de craqueamento, para que haja a formação do MVC e do HCl, em temperaturas entre 470 e 540 °C e pressões entre 7 e 26 atm. O craqueamento está representado na Figura 2.3 (RODOLFO *et al.*, 2006).

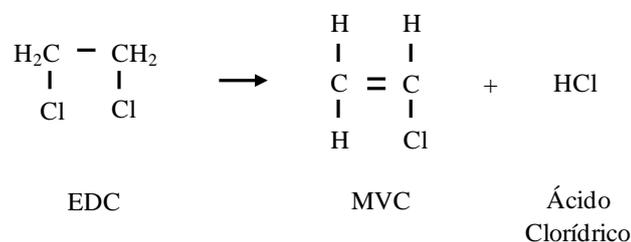


Figura 2.3 – Reação de craqueamento do EDC para a formação de MVC.

O processo que envolve a cloração direta do eteno, a oxicloração do eteno e o craqueamento do EDC é conhecido como processo balanceado devido à possibilidade

de reaproveitamento do HCl, formado no craqueamento, na reação de oxicloração. Esquemáticamente, o processo geral está representado na Figura 2.4, em que todas as etapas citadas anteriormente estão devidamente contempladas (RODOLFO *et al.*, 2006).

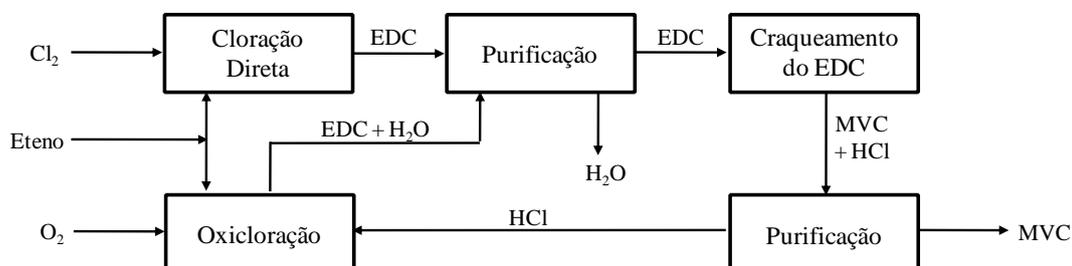


Figura 2.4 – Diagrama esquemático do processo balanceado de produção de MVC.

2.4.2. Cinética da Polimerização

Conforme já mencionado, a polimerização do cloreto de vinila é usualmente um processo de polimerização em suspensão via radicais livres. Basicamente, o mecanismo radicalar consiste em uma sequência de quatro etapas fundamentais de reação: iniciação, propagação, transferência de cadeia e terminação, detalhados a seguir.

O processo de iniciação envolve a decomposição química de moléculas instáveis, conhecidas como iniciadores, gerando radicais livres que podem reagir rapidamente com o monômero para iniciar a propagação da cadeia polimérica (SIDIROPOULOU e KIPARISSIDES, 1990). A iniciação da cadeia envolve duas etapas. Na primeira, explicitada pela Equação (2.1), há a produção de um par de radicais, por meio da decomposição do iniciador por elevação da temperatura, exposição à radiação ou alguma outra perturbação do sistema:



onde k_d é a constante de dissociação do iniciador.

Na segunda etapa de iniciação, o radical $R\cdot$ formado reage com a molécula do monômero (M), produzindo a espécie $P_1\cdot$, identificada como um radical polimérico com comprimento de cadeia igual a 1:



onde k_i é a constante cinética para a iniciação da cadeia monomérica.

De acordo com a etapa de iniciação, descrita pelas Equações (2.1) e (2.2), todos os radicais gerados são usados para formar o primeiro radical polimérico $P_1\cdot$. Porém, não é isto o que de fato ocorre, já que apenas uma parte dos radicais é efetivamente aproveitada para a formação do polímero radicalar. Portanto, é preciso incluir na equação da taxa de formação de radicais poliméricos (Equação (2.1)) a eficiência do iniciador, representada na Equação (2.3) pelo fator de eficiência, f , que informa a fração dos radicais gerados que é efetivamente utilizada para a formação dos radicais poliméricos. Esta taxa é uma medida do decaimento da concentração do iniciador e pode ser escrita conforme mostrado na Equação (2.4) (MACHADO *et al.*, 2007):

$$\frac{dR\cdot}{dt} = 2fk_dI = 2f r_d \quad (2.3)$$

$$r_d = -\frac{dI}{dt} = k_dI \quad (2.4)$$

Alguns radicais poliméricos são desperdiçados na polimerização devido ao efeito gaiola (*cage effect*), que resulta do confinamento destes radicais pelas moléculas do solvente, do monômero ou do polímero. Este efeito aumenta com a resistência que o meio oferece à difusão dos radicais formados, ampliando a probabilidade de combinação entre eles ou a participação dos mesmos em reações paralelas, que não

resultem na polimerização, já que apenas uma fração dos radicais formados consegue escapar e iniciar novas cadeias poliméricas (MACHADO *et al.*, 2007).

Cada iniciador apresenta uma eficiência e um tempo de meia vida característicos que dependem da temperatura reacional, do meio em que o iniciador se decompõe, da composição deste meio, da concentração de polímero, da mobilidade do radical primário e da massa molar das espécies presentes no sistema reacional. A eficiência do iniciador pode ser considerada constante; porém, quando o meio reacional atinge alta viscosidade, a eficiência do iniciador tende a diminuir de forma significativa (MACHADO *et al.*, 2007).

O tempo de meia vida do iniciador, $t_{1/2}$, é definido como o período de tempo em que sua concentração diminui para a metade da concentração inicial, conforme mostrado na Equação (2.5):

$$t_{1/2} = \frac{\ln(2)}{k_d} \quad (2.5)$$

A etapa de propagação consiste na etapa de crescimento da cadeia polimérica, em que o radical monomérico formado (P_1^\cdot) transfere sucessivamente o radical para outra molécula de monômero (M), formando assim os macro-radicais:



onde k_p é a constante cinética de propagação da cadeia.

A etapa de transferência de cadeia para o monômero é devida à reação do radical polimérico em crescimento com o monômero, formando uma molécula de polímero morto e um radical livre monomérico (P_1^\cdot), conforme mostrado na Equação (2.7):



onde k_{tm} é a constante cinética de transferência de cadeia para o monômero.

Existem outros tipos de transferência de cadeia, para o polímero, impurezas ou agentes de transferência de cadeia, por exemplo. Porém, o modo de transferência mais expressivo para a polimerização do MVC é a transferência de cadeia para o próprio monômero. Por isso, as demais transferências costumam ser desprezadas em estudos de PVC.

Finalmente, a etapa de terminação provoca o desaparecimento do centro ativo da cadeia em crescimento e pode ocorrer por dois mecanismos, denominados como terminação por combinação (quando os radicais poliméricos reagem entre si formando uma única molécula de polímero morto, expresso pela Equação (2.8)) e terminação por desproporcionamento (quando envolve a transferência de um átomo de hidrogênio de um radical para o outro, formando duas cadeias mortas, uma saturada (Λ_i) e outra insaturada (Λ_n^-), conforme exemplificado pela Equação (2.9)):



onde k_{tc} e k_{td} são as constantes de terminação por combinação e por desproporcionamento, respectivamente.

É importante ressaltar, no entanto, que na polimerização do cloreto de vinila a etapa de terminação por combinação não ocorre em grande extensão, quando comparada à terminação por desproporcionamento (XIE *et al.*, 1991a). Por isso, essa etapa mecanística é usualmente desprezada.

Os efeitos gel e vítreo são fenômenos cinéticos que aparecem durante o decorrer da reação de polimerização. O efeito gel está relacionado ao aumento de viscosidade no meio reacional. A alta viscosidade reduz a mobilidade das cadeias poliméricas,

resultando na diminuição drástica da taxa de terminação, aumentando a concentração de radicais livres e elevando, portanto, a taxa de propagação de radicais poliméricos, o que resulta numa autoaceleração da polimerização. Este efeito causa a elevação brusca da temperatura do reator e afeta amplamente as propriedades finais do polímero, conduzindo à produção de resinas com distribuição larga de massas molares. O aumento da viscosidade também pode diminuir o coeficiente de transferência de calor entre as paredes do reator e o fluido da camisa de resfriamento, diminuindo a capacidade de remoção de calor reacional, podendo resultar num descontrole térmico da operação (PINTO e GIUDICI, 2001; MACHADO *et al.*, 2007).

O efeito vítreo também está relacionado com o aumento da viscosidade do meio e caracteriza uma diminuição da constante cinética de propagação, quando o meio viscoso dificulta também a mobilidade das moléculas de monômero, causando uma redução das taxas de reação e das massas molares médias das cadeias poliméricas. Este fenômeno também alarga a distribuição de massas molares e afeta fortemente as propriedades finais dos polímeros. O efeito vítreo ocorre em polimerizações nas quais a temperatura da reação encontra-se abaixo da temperatura de transição vítrea do polímero, que aumenta com a concentração polimérica, costumando ocorrer em conversões acima de 90%. Como consequência, ocorre um “congelamento” da mistura reacional, já que cessam os movimentos translacionais e rotacionais das moléculas e a polimerização fica praticamente interrompida (PINTO e GIUDICI, 2001; MACHADO *et al.*, 2007).

2.4.3. Produção do Poli(cloreto de vinila)

O processo completo de produção de PVC consiste em 5 passos: 1) Carregamento do reator; 2) Reação de polimerização; 3) Recuperação do monômero não reagido; 4) Tratamento da lama e 5) Centrifugação e secagem (TACIDELLI *et al.*, 2009). A Figura 2.5 (SAEKI e EMURA, 2002) apresenta esquematicamente estas etapas.

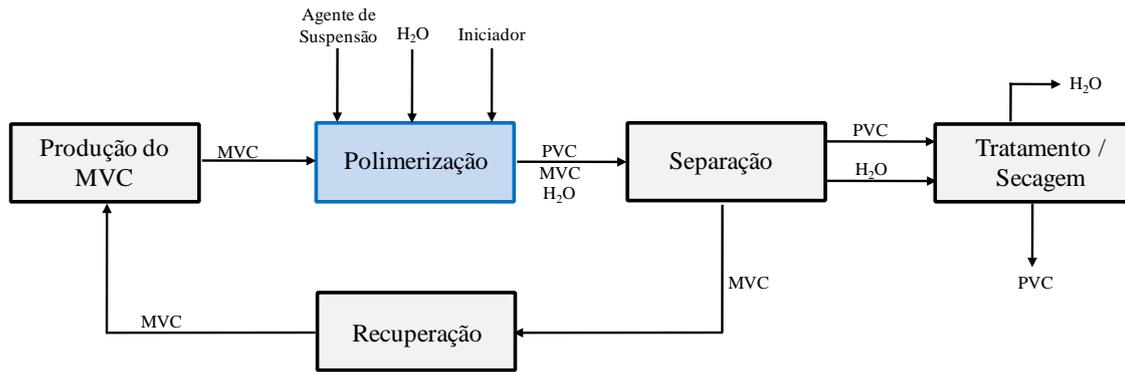


Figura 2.5 – Diagrama de blocos das principais etapas de produção do PVC.

A enorme expansão da indústria do PVC deve-se à alta versatilidade da resina e ao seu baixo preço comercial. A maior parte do PVC é produzida pelo processo de polimerização em suspensão utilizando reatores em batelada agitados, conforme já discutido. Este sistema consiste na dispersão das gotas monoméricas, contendo os iniciadores, na fase aquosa com auxílio da agitação do meio e dos agentes de suspensão (estabilizadores). O carregamento do reator normalmente se inicia com água desmineralizada e dispersantes. Por meio da utilização de alto vácuo, elimina-se a máxima quantidade possível de oxigênio do reator, já que este forma uma mistura explosiva com o MVC, além de ter efeitos adversos na polimerização, aumentando o tempo de reação e alterando as propriedades do polímero formado. Então, alimenta-se o reator com o monômero (MVC) liquefeito, em uma quantidade similar à da água. Os iniciadores podem ser alimentados no monômero ou como uma suspensão aquosa. Inicia-se o aquecimento da camisa com vapor, para que se atinja a temperatura reacional requerida, na qual os iniciadores dão início à polimerização. Quando a reação inicia, o reator deixa de ser aquecido, passando a ser resfriado, já que a reação é extremamente exotérmica. Uma faixa típica de temperaturas reacionais vai de 50 a 70 °C, dependendo do *grade* a ser produzido. A reação ocorre nas gotas monoméricas suspensas e o calor da reação é transferido destas para a fase aquosa e, então, para a parede do reator, onde ocorre a troca de calor com a água de resfriamento, que alimenta a camisa externa ao reator. Quando todo MVC da fase monomérica é consumido, a pressão do reator começa a cair, como resultado da transferência de massa do monômero da fase gasosa

para a fase polimérica (BRETELLE *et al.*, 1994; KIPARISSIDES *et al.*, 1997; RODOLFO *et al.*, 2006).

A Figura 2.6 ilustra o reator em batelada da polimerização do PVC, constituído de um agitador e de uma camisa de resfriamento. Conforme descrito anteriormente, esta representação indica a presença das fases aquosa e gasosa, bem como dos monômeros dispersos no meio de suspensão.

A reação pode ser dividida em 3 estágios. No 1º estágio coexistem três fases em equilíbrio: a fase aquosa, a fase orgânica monomérica e a fase gasosa, composta pelo monômero gasoso e pelo vapor d'água. O iniciador, presente nas gotículas de monômero, por ser solúvel nas mesmas, inicia a reação que ocorre nesta fase. Apesar de existir MVC na capa gasosa do reator, esta quantidade é ínfima em relação à carga total de monômero, conforme será demonstrado por cálculos no Capítulo 3. Portanto, esta fase será desprezada nos balanços de massa. Assim que começa a ocorrer a polimerização, os radicais formados pela decomposição térmica dos iniciadores reagem com as moléculas monoméricas produzindo o PVC, que é insolúvel em seu monômero. Quando a concentração polimérica atinge o seu limite de solubilidade o polímero precipita, formando uma quarta fase reacional, orgânica, rica em polímero. Muitos estudos se contradizem quanto à exatidão do valor da conversão que corresponde ao limite de solubilidade do PVC no MVC. Porém, todos eles indicam que a precipitação do polímero ocorre em conversões muito baixas, menores do que 0,1% (SIDIROPOULOU e KIPARISSIDES, 1990; XIE *et al.*, 1991d; KIPARISSIDES *et al.*, 1997; PINTO e GIUDICI, 2001; BAO e BROOKS, 2003; MÁRQUEZ e LAGOS, 2004).

No 2º estágio coexistem, portanto, 4 fases em equilíbrio no meio reacional: a fase aquosa, a fase gasosa e as fases rica em monômero e rica em polímero. Como o iniciador está presente nas duas fases (monomérica e polimérica), a reação ocorre em ambas as fases, porém, com taxas diferentes em cada uma delas, sendo maior na fase polimérica. A reação é mais rápida na fase rica em polímero devido ao efeito gel, que desfavorece a terminação das cadeias poliméricas. Apesar da massa da fase monomérica diminuir e a massa da fase polimérica aumentar, a composição de cada fase permanece constante, já que a mesma é acompanhada pela transferência de monômero da fase monomérica para a polimérica, mantendo a última sempre saturada com monômero. O

equilíbrio se mantém porque a difusão para as partículas poliméricas é muito alta, devido à extensa área interfacial, garantindo que a composição em cada fase permaneça constante ao longo da reação, já que as fases estão em equilíbrio termodinâmico. O segundo estágio da polimerização termina com o desaparecimento da fase monomérica, como consequência do consumo de todo o monômero que constitui esta fase. A conversão neste exato momento é chamada de conversão crítica (X_f) e gira em torno de 70 a 80%; ou seja, o segundo estágio ocorre entre a conversão de 0,1% e X_f (SIDIROPOULOU e KIPARISSIDES, 1990; XIE *et al.*, 1991d; KIPARISSIDES *et al.*, 1997; TALAMINI *et al.*, 1998b; LONGEWAY e WITENHAFFER, 2000; MÁRQUEZ e LAGOS, 2004; KRALLIS *et al.*, 2004).

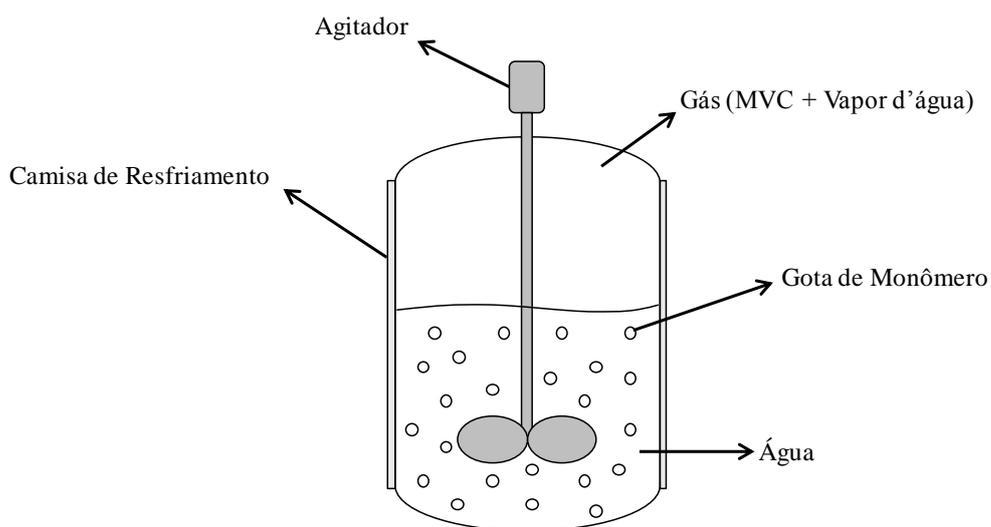


Figura 2.6 – Esquemático de um reator em batelada da polimerização em suspensão do cloreto de vinila.

No 3º estágio, que ocorre numa faixa de conversão entre X_f e 100%, coexistem três fases em equilíbrio: a aquosa, a polimérica e a gasosa. A reação ocorre apenas em uma fase, a polimérica. Com isso, a fração mássica monomérica no polímero decresce, enquanto a conversão se aproxima de um valor final limite (KIPARISSIDES *et al.*, 1997).

Enquanto existir a fase monomérica, ou seja, até o final do 2º estágio, a pressão do reator depende da pressão de vapor do monômero e da água. Portanto, se a polimerização ocorrer a uma temperatura constante, a pressão do reator também será constante. Após atingir a conversão crítica, a partir do 3º estágio, a fase monomérica terá sido completamente consumida e a pressão do sistema começará a cair, como resultado da transferência de massa de monômero da fase gasosa para a fase polimérica, devido às condições de subsaturação. Neste instante, a taxa de polimerização pode crescer dramaticamente, alcançando o seu valor máximo. Nessa fase, a remoção de calor é crítica para o sistema. No processo industrial, a polimerização do PVC termina quando uma determinada queda na pressão é atingida (XIE *et al.*, 1991d; BRETELLE e MACCHIETTO, 1993; DIMIAN *et al.*, 1995; LONGEWAY e WITENHAFER, 2000; KRALLIS *et al.*, 2004).

A polimerização em suspensão do PVC não é conduzida até altas conversões, para evitar a formação de longas ramificações na cadeia polimérica, por causa da etapa de transferência de cadeia para o polímero, cessando em uma conversão limite X_1 , que aumenta com o aumento da temperatura reacional. Nesta conversão limite a temperatura de transição vítrea (T_g) é igual à temperatura da polimerização, ou seja, o sistema polimérico atinge um estado semelhante ao sólido, no qual a polimerização para de ocorrer (TALAMINI *et al.*, 1998a; ENDO, 2002).

Como a reação é extremamente exotérmica, a remoção do calor do meio reacional é um fator limitante para o aumento da capacidade dos reatores. Os distúrbios que ocorrem durante a reação, especialmente o calor liberado, que apresenta um pico no final da polimerização, e o aumento na viscosidade da mistura reacional, provocam muitos desafios no controle das variáveis operacionais. A utilização de serpentinas de resfriamento geralmente não é viável devido à possibilidade de incrustações e dificuldade de limpeza das mesmas. Os reatores de PVC atuais possuem dois sistemas de remoção de calor: a camisa de resfriamento e condensadores de refluxo, que condensam o MVC gasoso presente no topo do reator. As chicanas presentes em seu interior, a água de carga adicionada no decorrer da reação e o aumento da agitação também facilitam a troca térmica, embora diferentes agitações do meio reacional influenciem as características dos grãos de PVC formados (ALBRIGHT e SONI, 1982; NAGY e AGACHI, 1997; MEJDELL *et al.*, 1999; RODOLFO *et al.*, 2006).

Com o fim da reação, o monômero não reagido é recuperado, com a passagem da lama polimérica por uma seção de *stripping*, onde o MVC remanescente é removido pela aplicação de vácuo e aumento na temperatura. O teor de MVC residual na resina está relacionado com as condições da reação, com o tratamento posterior da lama e, principalmente, com a porosidade do PVC produzido. Resinas com maior porosidade permitem a remoção do MVC residual com maior facilidade do que as resinas de baixa porosidade. Logo após a separação, a lama constituída de PVC e água segue para um processo de centrifugação e de secadores, para remoção de água. A resina seca passa por uma peneira e é, então, armazenada para a comercialização (RODOLFO *et al.*, 2006).

2.4.4. Formação das Partículas de PVC

As primeiras partículas que se formam na polimerização do cloreto de vinila são chamadas de microdomínios e possuem diâmetros entre 0,01 e 0,02 μm ($X < 0,01\%$). As partículas resultam da precipitação e da coagulação dos primeiros radicais poliméricos formados e possuem um tempo de vida menor do que 30 s. A junção de microdomínios forma domínios ($X < 1\%$), que são o núcleo das partículas primárias, com diâmetros entre 0,1 e 0,3 μm . Os domínios também podem ser formados e expandidos pela precipitação de macroradicaís e macromoléculas. Este estágio se completa para valores de conversão entre 5 e 10%. Novas aglomerações permitem o crescimento do domínio, resultando na formação de partículas primárias (conversão entre 15 e 30%), cujo diâmetro médio está entre 0,8 e 1,0 μm . As partículas primárias aumentam seu tamanho até a conversão crítica, quando a fase monomérica desaparece. A partir daí, as partículas crescem por meio da aglomeração de microdomínios ou domínios (5 – 10 μm) até a conversão final ser alcançada. Não existe uma fronteira bem definida entre estes estágios. Portanto, dois estágios consecutivos podem ocorrer simultaneamente durante a polimerização (XIE *et al.*, 1991a; XIE *et al.*, 1991d). A Figura 2.7 (ALEXOPOULOS e KIPARISSIDES, 2007) ilustra as etapas de formação da partícula.

O processo de formação das partículas é de suma importância, já que a nucleação, o crescimento e a aglomeração das partículas primárias são responsáveis pela morfologia interna do polímero formado, propriedade que afeta diretamente as características de aditivação, processamento e aplicação (KIPARISSIDES *et al.*, 1994).

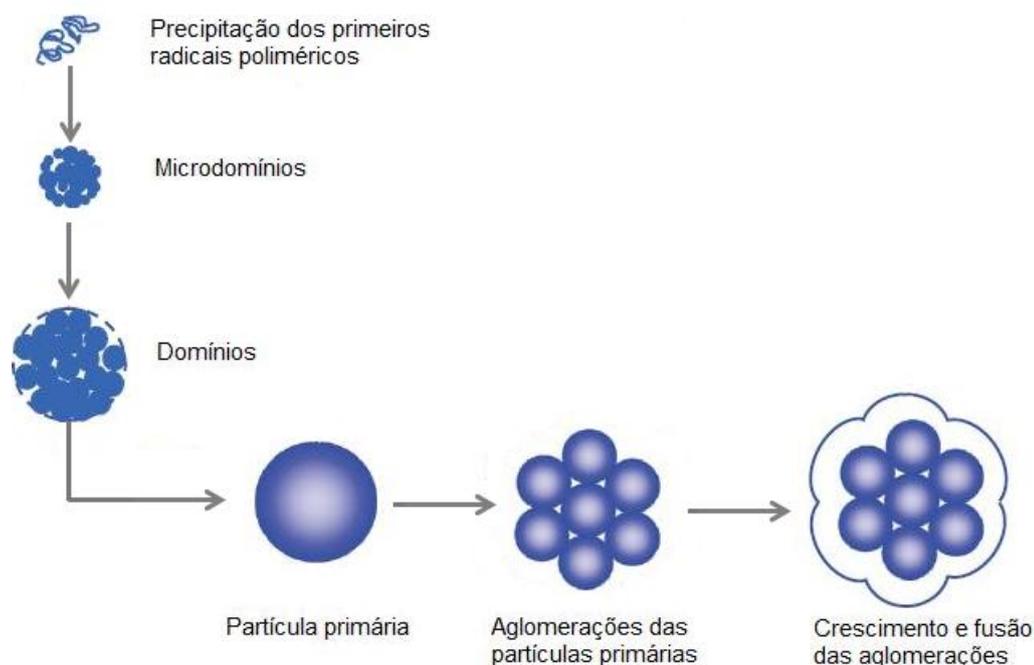


Figura 2.7 – Esquema representativo das etapas de formação da partícula de PVC. Adaptado de ALEXOPOULOS e KIPARISSIDES, 2007.

2.4.5. Propriedades Físicas do PVC

As propriedades físicas do PVC são de extrema importância para a sua comercialização, já que elas estão diretamente relacionadas à capacidade de absorção de estabilizantes e plastificantes e à estabilidade à degradação térmica na etapa de transformação da resina em artigos finais. Discutem-se a seguir as principais propriedades do poli(cloreto de vinila).

Valor K

Valor K (VK) é uma medida indireta da massa molar, representada em termos da viscosidade relativa da solução do polímero em solvente padrão puro. A massa molar média é determinante para a processabilidade e definição das propriedades mecânicas finais da resina. Como a transferência de cadeia para o monômero é a etapa dominante da polimerização do MVC, ela também controla a massa molar média do PVC, que depende essencialmente da temperatura reacional (XIE *et al.*, 1991a; XIE *et al.*, 1991b; DE FARIA, 2008; DE FARIA *et al.*, 2009a).

A temperatura é inversamente proporcional à massa molar média do PVC. Como a reação é baseada no mecanismo via radicais livres e maiores temperaturas implicam em maiores taxas de decomposição dos iniciadores, isso provoca o aumento da quantidade de radicais por massa de monômero alimentado. Além disso, temperaturas mais altas aumentam a colisão entre os radicais, favorecendo a etapa de terminação (RODOLFO *et al.*, 2006). Finalmente, o aumento de temperatura favorece a etapa de transferência de cadeia para o monômero, que controla a massa molar da resina de PVC.

Densidade Aparente (BD)

É uma razão entre a massa e o volume da resina, expressa em g/cm^3 , e indica a massa da resina que ocupa um determinado volume sendo útil para avaliação da produtividade da polimerização (DE FARIA, 2008). A densidade aparente depende das características morfológicas do polímero e dá informações indiretas sobre a porosidade da resina.

Géis ou *Fish-Eye* (FE)

Géis ou *fish-eyes* são partículas não porosas ou pouco porosas que não se plastificam quando submetidas a condições específicas de processamento. A formação de géis depende principalmente das condições da polimerização (tempo, temperatura e agitação) que podem gerar partículas com baixíssima porosidade. A limpeza do reator é um fator importante para minimizar a formação dos géis, uma vez que as partículas não

retiradas do reator, entre uma batelada e outra, podem sofrer polimerização adicional e gerar estruturas morfológicas inadequadas (RODOLFO *et al.*, 2006).

Absorção de Plastificante a Frio (CPA)

O CPA é o tempo necessário para formar o *dry-blend*, ou mistura seca, depois do PVC ser misturado com aditivos líquidos, como plastificantes, por exemplo. Este parâmetro quantifica a porosidade da resina de forma indireta. Assim, o CPA é um bom indicador da facilidade de remoção do MVC residual da resina produzida (DE FARIA, 2008).

A porosidade das partículas pode ser controlada pelo ajuste da temperatura de polimerização. Em altas temperaturas, as constantes cinéticas são maiores e os microgrãos de PVC crescem mais rapidamente, afetando a estrutura interna das partículas (OZKAYA *et al.*, 1993; DE FARIA, *et al.*, 2010a; DE FARIA, *et al.*, 2010b). A conversão, assim como a temperatura, é inversamente proporcional à porosidade das partículas. Entretanto, o efeito de agentes de suspensão secundários permite obter resinas com valores de porosidade adequados, sem comprometer a conversão da polimerização (RODOLFO *et al.*, 2006). Além disso, a alta relação entre a massa de MVC adicionada ao reator e a massa de água de suspensão aumenta a probabilidade de colisão e a taxa de coalescência das partículas monoméricas. Então, o número de partículas produzidas aumenta, diminuindo a porosidade da resina formada e sua uniformidade, tornando sua superfície mais rugosa (ETESAMI *et al.*, 2008).

Granulometria ou Distribuição de Tamanhos de Partícula (DTP)

A distribuição de tamanhos de partículas está intimamente relacionada aos fenômenos de quebra e coalescência das partículas, sendo influenciada principalmente pelo agente de suspensão e pelas características de agitação do meio reacional (CASTOR, 2010). A distribuição ideal de partículas deve ser uniforme, já que com tamanhos semelhantes o material responde da mesma maneira às variações dos processos de transformação, promovendo maior homogeneidade para a resina fundida (DE FARIA, 2008).

Estabilidade Térmica

A estabilidade térmica define o grau de degradação do PVC quando aquecido a diferentes temperaturas. O processamento posterior da resina apresenta condições críticas de temperatura, exigindo que a resina tenha uma boa estabilidade térmica para possibilitar este processamento (DE FARIA, 2008).

A degradação do PVC pode se dar devido à ausência de estabilizantes e à exposição ao calor ou às radiações gama e ultravioleta. Este processo libera HCl e forma sequências poliênicas e ligações cruzadas na cadeia, o que resulta num rápido processo de degradação, seguido normalmente pela alteração da coloração da resina para amarelo. As sequências de polienos conjugados, formada pela desidrocloração do PVC, conferem coloração indesejada ao polímero. Quando o número de duplas ligações conjugadas é suficientemente grande, estas sequências são oxidadas facilmente. Então, para a estabilização do PVC, é necessário prevenir a desidrocloração térmica, bem como a destruição das sequências poliênicas formadas neste processo (RODOLFO e MEI, 2007).

A estabilidade térmica do PVC também é função do histórico térmico do qual a resina foi submetida (RODOLFO *et al.*, 2006). A estabilidade é influenciada por defeitos estruturais do PVC, como, por exemplo, a presença de cloro terciário em sua estrutura, que é o defeito com maior atuação na instabilidade térmica do polímero formado. Portanto, uma maneira de aumentar a estabilidade térmica do PVC é minimizar a quantidade de defeitos estruturais em sua molécula (XIE *et al.*, 1994). Além disso, a presença de íons metálicos acima de determinados limites na água do processo igualmente acarreta problemas de estabilidade térmica.

Algumas variáveis de processo influenciam diferentes propriedades da partícula de PVC. A agitação, por exemplo, estabiliza a suspensão formada, controlando o tamanho das partículas poliméricas, além de afetar a porosidade e a densidade aparente das mesmas. A razão monômero/água pode provocar instabilidade e distorção na distribuição de tamanhos de partícula, afetando também a porosidade e a densidade aparente da resina obtida, caso haja excesso do monômero. Por fim, a presença de traços de oxigênio no meio reacional provoca efeitos adversos nas propriedades químicas e

físicas do PVC, reduzindo os tamanhos da partícula e a sua porosidade (RODOLFO *et al.*, 2006).

Para monitorar as propriedades ligadas à morfologia das partículas de PVC, pode-se utilizar com sucesso a técnica de espectroscopia do infravermelho próximo (NIRS), que assegura a produção de uma resina com especificações adequadas para a comercialização. DE FARIA *et al.* (2009a) e DE FARIA *et al.* (2009b) demonstraram que, a partir desta técnica, é possível acompanhar em tempo real as características do PVC como, por exemplo, BD, CPA e DTP, tornando possível o controle da morfologia das partículas durante a batelada, através da manipulação da velocidade de agitação e da quantidade de agentes de suspensão adicionados (DE FARIA *et al.*, 2009c).

2.5. Modelagem e Otimização de Processos de Polimerização do MVC

Estudos de modelagem e simulação para a polimerização em suspensão do cloreto de vinila vêm sendo reportados na literatura há algum tempo. O primeiro trabalho relatado na literatura, apresentando o modelo de polimerização do MVC em duas fases reacionais, foi proposto por TALAMINI *et al.* (1966). Este modelo considerava que não havia transferência de radicais entre as duas fases e a concentração de iniciador permanecia constante no tempo. Além disso, o mesmo não foi eficiente para prever o comportamento do sistema em altas conversões. Posteriormente, ABDEL-ALIM e HAMIELEC (1972) fizeram alterações no primeiro modelo, levando em consideração a alteração do volume nas duas fases, bem como a mudança na concentração do iniciador. Além disso, também foi contabilizado o controle difusional das reações de propagação e terminação em altas conversões. THIELE *et al.* (1978) propuseram um modelo modificado com duas fases reacionais, que levava em conta a transferência de radicais entre as duas fases.

Desde então, diversas outras análises foram desenvolvidas para simplificar e melhor representar matematicamente a polimerização em suspensão do MVC. SIDIROPOULOU e KIPARISSIDES (1990) apresentaram bons resultados ao

simplificar seu modelo, considerando que a polimerização pode ser considerada em duas fases desde o começo da polimerização, como consequência do PVC ser praticamente insolúvel em seu monômero. XIE *et al.* (1991a) também fizeram esta consideração, uma vez que a solubilidade do polímero em seu monômero é muito baixa, sendo considerado ainda que a fase monomérica é constituída apenas de monômero, enquanto a polimérica possui, aproximadamente, 30% de MVC.

PINTO (1990a) desenvolveu um modelo para simular a polimerização do MVC em massa e suspensão, em reatores contínuos, para analisar o comportamento dinâmico dessas reações. Foi observado que este sistema apresenta múltiplos estados estacionários para determinados parâmetros e condições de reação.

BRETELLE e MACCHIETTO (1993) apresentaram uma simulação dinâmica de um reator industrial de polimerização do MVC, sendo necessário o ajuste de alguns parâmetros para reproduzir os resultados obtidos industrialmente. O modelo desenvolvido utilizou as constantes cinéticas apresentadas no trabalho de XIE *et al.* (1991b) e possibilitou, inclusive, o estudo da planta para casos em que havia a perda de controle reacional (*runway*) causada por problemas de troca térmica da camisa de resfriamento.

KIPARISSIDES *et al.* (1997) também desenvolveram um modelo matemático para simular o comportamento dinâmico da polimerização em suspensão do PVC em um reator batelada industrial. Este modelo foi capaz de prever a concentração de monômero nas fases gasosa, aquosa e polimérica, a conversão reacional, a taxa de polimerização, as características estruturais das cadeias poliméricas (como, por exemplo, M_n , M_w , ramificações longas e curtas das cadeias e número de ligações duplas terminais), a pressão e a temperatura do reator, bem como a temperatura de saída da camisa de resfriamento. Para a validação do modelo foram utilizados resultados experimentais presentes na literatura, como temperatura e pressão do reator, conversão final da reação e as massas molares médias do polímero formado, estando estes resultados em conformidade com as previsões do modelo.

WIEME *et al.* (2007) também desenvolveram um modelo matemático para a simulação da polimerização em suspensão do MVC em batelada, em escala piloto e industrial. O modelo contemplou o balanço de massa e energia do reator, permitindo

calcular a conversão do monômero, a distribuição de massas molares, a temperatura e pressão reacionais, a vazão e o perfil de temperatura do fluido de resfriamento, bem como um possível *runaway* da reação e a consequente explosão do reator.

Em outra investigação, WIEME *et al.* (2009a) desenvolveram um modelo para cálculo da eficiência do iniciador como função do tempo e das condições de polimerização. Posteriormente, WIEME *et al.* (2009b) estudaram a transferência de radicais entre as fases reativas da polimerização em suspensão do PVC, percebendo que esta transferência é mais pronunciada em baixas temperaturas. Também verificaram que os radicais de cadeia pequena são transferidos da fase rica em polímero para a fase rica em monômero, enquanto radicais com cadeias de comprimento maior se movem em sentido contrário. A quantidade de radicais que se movem da fase monomérica para a fase polimérica é maior do que aqueles que se movem em sentido contrário. Este aumento da concentração de radicais na fase polimérica faz a taxa da reação aumentar.

Além da evolução dos estudos de modelagem e simulação na polimerização em suspensão do MVC, também foram observadas publicações que visaram a aumentar a produtividade reacional. Como este processo de produção de PVC é em batelada, o aumento de produtividade está diretamente relacionado à diminuição no tempo de reação.

Com este intuito, KIPARISSIDES *et al.* (1997) estudaram a possibilidade de aumentar a produtividade operacional, observando que a utilização de iniciadores com alto tempo de meia vida requer um tempo de polimerização alto e possui um baixo pico de liberação de calor, enquanto a utilização de iniciadores com baixo tempo de meia vida apresenta um comportamento oposto. Os autores concluíram, portanto, que o ideal seria utilizar uma mistura de iniciadores com baixo e alto tempos de meia vida, para se decomponem em tempos de reação diferentes. Neste caso, o iniciador rápido se decompõe primeiro, acelerando a polimerização logo no início da reação, sendo consumido até o final da mesma. O iniciador mais lento, com maior tempo de meia vida, leva a reação adiante. Com isto, o perfil da taxa de reação torna-se mais ameno, produzindo mais polímero em menos tempo, com uma liberação de calor possível de ser removida do sistema.

Uma forma atrativa de operação também foi estudada por PINTO e GIUDICI (2001) que propuseram, através da otimização dinâmica, uma formulação para alcançar a mistura de iniciadores ótima, capaz de aumentar a taxa da polimerização ao longo da batelada, tendo como objetivo minimizar o tempo da reação de polimerização do cloreto de vinila para uma dada conversão final. As variáveis manipuladas, para tanto, foram as concentrações dos diferentes iniciadores adicionados no início da batelada. Os resultados mostraram que a otimização da quantidade de uma mistura de iniciadores diminuiu em mais de 30% o tempo de reação, quando comparado à otimização de apenas um iniciador.

KRALLIS *et al.* (2004) desenvolveram um modelo matemático para a polimerização em suspensão do cloreto de vinila iniciada por uma mistura de iniciadores monofuncionais e bifuncionais, sendo que o último apresenta dois grupos de peróxido por molécula de iniciador. Este modelo foi capaz de prever as concentrações monoméricas no gás, na água e na fase polimérica, a conversão da reação, a taxa de polimerização, as características estruturais da cadeia polimérica, a temperatura, a pressão reacional, a vazão do fluido de refrigeração e a temperatura da camisa de resfriamento. Foi demonstrado que, com uma mistura de iniciadores monofuncionais e bifuncionais, uma alta massa molar e uma alta taxa de polimerização foram obtidas. Além disso, o uso de iniciadores bifuncionais resultou em uma redução significativa do tempo reacional, sem impactar na massa molar final do polímero; ou seja, para a mesma massa de iniciadores adicionada ao reator, a conversão da reação obtida com o uso de iniciadores bifuncionais é maior do que a obtida utilizando-se um iniciador monofuncional. Foi notado também que a taxa de reação apresentou uma inclinação maior no início da polimerização para a reação que utilizou iniciador bifuncional. As massas molares média numérica e ponderal não variaram expressivamente com o tipo de iniciador utilizado, o que se deve ao fato de a massa molar do PVC ser controlada principalmente pela etapa de transferência para o monômero, o que significa que a massa molar depende principalmente da temperatura reacional.

Outra forma considerada atrativa para aumento da produtividade da reação é obtida através da alteração da temperatura reacional. NAGY e AGACHI (1997) demonstraram que utilizar uma política de temperatura reacional para a polimerização (ou seja, utilizar um perfil de temperatura e não uma temperatura constante ao longo da

reação) pode ocasionar um aumento da qualidade do produto e uma diminuição do tempo reacional, acarretando uma maior produção de PVC. Assim, a polimerização pode ocorrer com uma taxa constante de reação, consistente com a capacidade de remoção de calor do sistema de refrigeração. Uma forma de conseguir isto é pela variação programada de temperatura, que altera a temperatura reacional de maneira que a taxa da reação se mantenha constante. Porém, esta prática de implementar uma política de temperatura ótima, manipulando esta variável por meio da vazão de água de resfriamento, é complicada em escala industrial. Além disso, uma variação na temperatura reacional pode afetar negativamente a qualidade do polímero produzido, já que influencia o índice de polidispersão do mesmo (PINTO e GIUDICI, 2001).

Para incrementar a produção pela temperatura programada, deve-se aumentar a temperatura da reação inicialmente e diminuí-la no final da polimerização, o que também faz com que a reação se acelere no início, aumentando a produção de polímero. Como as massas moleculares do produto final dependem da temperatura reacional, devem-se ajustar as temperaturas ótimas para a produção de PVC dentro das especificações desejadas. LONGEWAY e WITENHAFER (2000) simularam a reação de produção do PVC com temperatura programada, visando a obter um perfil de temperaturas capaz de fornecer uma resina com a mesma massa molar da obtida via polimerização isotérmica. Para tanto, eles desenvolveram um modelo de polimerização do cloreto de vinila capaz de prever as massas moleculares do polímero formado. Os resultados obtidos comprovaram que, para uma conversão reacional de 80%, fica possível obter redução apreciável no tempo de reação (de aproximadamente 100 minutos), aumentando assim a produção de PVC.

XIE *et al.* (1991c) demonstraram que a utilização do processo em semi-batelada, adicionando MVC ao reator, aumenta a produtividade da reação e diminui os defeitos estruturais das moléculas de PVC. Apesar do volume total da fase polimérica aumentar com a conversão, a razão entre monômero e polímero na fase polimérica é constante para qualquer conversão, enquanto a pressão do reator permanecer constante. Portanto, uma das formas de operar reatores em semi-batelada é deixar o reator como batelada até atingir a conversão crítica, na qual a quantidade de monômero na fase polimérica começa a variar. Com isso, a adição de monômero mantém sua quantidade nesta fase constante. Além disso, XIE *et al.* (1990) realizaram um estudo, indicando que as

reações responsáveis pela formação de estruturas defeituosas são favorecidas por baixas concentrações monoméricas; ou seja, manter a concentração monomérica a mais alta possível, após a conversão crítica, pode minimizar a formação destes compostos indesejados.

Em contrapartida, TACIDELLI *et al.* (2009) alcançaram maior produtividade em reatores de polimerização em suspensão de PVC de uma planta industrial através do aumento da temperatura final da reação e da adição de agentes reacionais (MVC) ao longo da reação. Os pesquisadores fizeram experimentos para analisar o efeito de cada técnica, separadamente, sobre a qualidade da resina formada e a produtividade do processo. Além disso, eles utilizaram ferramentas estatísticas para otimizar os resultados obtidos com os dois processos em conjunto. Para tanto, empregaram como parâmetros de otimização a qualidade da resina formada (densidade aparente, porosidade e valor K) e a produtividade (tempo reacional). Os autores observaram que não houve diferença significativa alguma na qualidade do produto final com a implantação das duas técnicas, obtendo-se um aumento de aproximadamente 19% da produtividade, sem a necessidade de investimento na unidade. É importante frisar que, apesar da adição de MVC no decorrer da reação aumentar a produtividade reacional, ela pode acarretar certos problemas de obstrução no ponto de injeção do monômero no reator, além de alterar a relação entre o MVC e a água da suspensão, que diminui a densidade da partícula de PVC.

A utilização de grandes reatores propicia uma quantidade maior de PVC produzido. Porém, existem problemas atrelados à implantação e operação dos mesmos. Um deles é a limpeza manual do equipamento com o término da batelada. O desenvolvimento da tecnologia de limpeza automática por jato de água de altíssima pressão minimiza esta dificuldade, que é um grande obstáculo para o desenvolvimento de reatores maiores. Caso o reator não esteja totalmente limpo antes da próxima batelada, a capacidade de troca térmica entre o reator e a camisa de resfriamento diminui, havendo o risco do produto final apresentar *fish-eyes*, comprometendo a qualidade do produto gerado. Outro grande desafio desta estratégia é a remoção do calor gerado pela reação, que diminui com o aumento das dimensões do reator. Uma maneira de aumentar a troca térmica envolve a instalação de chicanas internas, atreladas ao sistema de resfriamento. Porém, isto pode se tornar um problema, pois dificulta a

agitação do meio e aumenta os pontos de deposição de polímero no reator. Pode-se também utilizar um sistema de água gelada (em torno de 10 °C) ao invés da água da torre de resfriamento (em torno de 30 °C) para resfriar o meio reacional. Contudo, este arranjo encarece bastante a operação. Outra maneira, mais eficiente que as anteriores, para aumentar a remoção de calor é instalar um condensador de refluxo no topo do reator, ocasionando a condensação do MVC gasoso, que retorna como líquido para o reator e remove o calor latente de vaporização do monômero. Com a adição de um condensador de refluxo, é possível aumentar a capacidade de polimerização em até 50% (SAEKI e EMURA, 2002).

Outra técnica que diminui o tempo reacional foi reportada na patente de VAN SWIETEN *et al.* (2003), em que há uma adição contínua de iniciador com baixo tempo de meia vida durante a reação, visando a manter a taxa de polimerização constante e maximizando, assim, a capacidade de troca térmica do reator. Este processo diminuiu a quantidade de iniciador residual no final da reação, aumentou a qualidade do produto final, por acarretar um baixo nível de formação de *fish-eyes*, e se mostrou mais seguro para as operações industriais. Porém, esta tecnologia não prevê a implementação de um perfil ótimo de vazão de iniciador, já que o mesmo é adicionado preferencialmente a uma vazão constante que não necessariamente é a melhor prática para o aumento da produção.

Cabe ressaltar que o acréscimo de iniciador ao longo da reação já havia sido reportado por MRAZEK *et al.* (1991); porém, a análise realizada por sua equipe não desenvolveu um modelo matemático, sendo estritamente experimental. Neste contexto, uma série de dosagens de iniciador foi testada, encontrando-se uma adição adequada que permitiu uma redução de 15% da quantidade total requerida de iniciador, sem alteração na conversão e no tempo reacional. Portanto, a produtividade do processo não foi o enfoque deste estudo.

2.6. Comentários Finais

Tomando por base a revisão bibliográfica descrita neste capítulo, pode-se afirmar que, apesar da existência de vários estudos na literatura sobre a modelagem da polimerização em suspensão do MVC, incluindo a otimização de seu processo, não constam referências sobre um estudo que indique o perfil ótimo de vazão de iniciador a ser adicionado na reação em batelada do PVC. Conforme discutido, VAN SWIETEN *et al.* (2003) desenvolveram uma pesquisa que indicou melhorias econômicas utilizando reatores em semi-batelada, porém, a vazão de iniciador sugerida era preferencialmente constante. Portanto, o atual estudo é inédito, por buscar exatamente o perfil de vazão que melhor se adéqua ao processo, em termos de aumento de produção do polímero em questão.

3. Modelagem Matemática

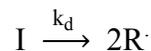
3.1. Objetivo

Este capítulo apresenta o modelo matemático desenvolvido para simular a polimerização em suspensão do mono(cloreto de vinila). O modelo foi validado com dados de duas corridas industriais, possibilitando a sua utilização para os estudos de otimização do processo e proposição de um perfil de vazão ótimo de alimentação de iniciador durante a batelada.

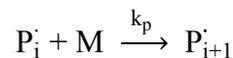
3.2. Cinética da Polimerização

Conforme já descrito no Capítulo 2, a polimerização em suspensão do cloreto de vinila é conduzida pelo mecanismo via radicais livres, no qual as etapas predominantes estão listadas abaixo.

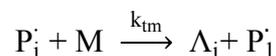
- 1) Iniciação – formação dos radicais primários (Equações (2.1) e (2.2))



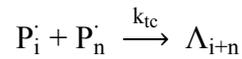
- 2) Propagação – crescimento da cadeia polimérica (Equação (2.6))



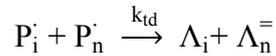
- 3) Transferência para o monômero – etapa controladora da massa molar (Equação (2.7))



4) Terminação por combinação – formação do polímero morto (Equação (2.8))



5) Terminação por desproporcionamento – formação do polímero morto (Equação (2.9))



É importante lembrar que a etapa de terminação por combinação para a polimerização do MVC pode ser desprezada (XIE *et al.*, 1991a). As hipóteses e considerações utilizadas para a elaboração do modelo matemático foram:

- (i) As taxas de polimerização nas fases aquosa e gasosa são desprezíveis;
- (ii) As gotas de monômero são idênticas, do ponto de vista das concentrações e estágios de polimerização, de maneira que o balanço de massa pode ser feito para o conjunto das gotas presentes no reator;
- (iii) A polimerização ocorre nas fases monomérica e polimérica durante o primeiro estágio de reação ($X \leq X_f$) e exclusivamente na fase polimérica no segundo estágio de reação ($X > X_f$);
- (iv) As diferentes fases encontram-se em equilíbrio termodinâmico ao longo da reação;
- (v) A concentração do iniciador é igual nas duas fases reacionais;
- (vi) As etapas de iniciação térmica, de transferência de cadeia para impurezas e inibidores e de terminação por combinação podem ser desprezadas.

3.3. Balanços de Massa

Os principais componentes presentes no meio reacional são água (meio dispersante da suspensão), monômero, iniciadores e polímero. Os balanços de massa foram, então, escritos para cada um destes componentes. A reação ocorre em três etapas distintas, conforme já citado anteriormente; porém, como a primeira etapa pode ser desprezada, por representar uma conversão menor do que 0,1%, consideram-se apenas duas etapas

que compreendem a faixa de conversão entre zero e a conversão crítica ($0 < X \leq X_f$) e entre a conversão crítica e 100% de conversão ($X_f < X < 100\%$) (SIDIROPOULOU e KIPARISSIDES, 1990; XIE *et al.*, 1991a).

De acordo com as equações cinéticas descritas anteriormente, o balanço de iniciador pode ser escrito como:

$$\frac{dI_\beta}{dt} = f_{i_\beta} - k_{d\beta}I_\beta \quad (3.1)$$

onde I_β simboliza o número de mols do iniciador β utilizado para a iniciação da reação. O termo f_{i_β} indica a vazão de iniciador β adicionado ao longo do tempo ao reator. Os dados fornecidos pela planta não contemplam a alimentação contínua de iniciadores; portanto, este termo será nulo para fins de validação do modelo. O termo de alimentação diferente de zero é considerado apenas na etapa de otimização, onde o perfil ótimo para f_{i_β} será encontrado, conforme descrito no Capítulo 4.

O balanço de massa do monômero em uma fase homogênea pode ser dado como:

$$\frac{dMm}{dt} = - (k_p + k_{tm}) \left(\frac{Mm}{V_0} \right) \left(\frac{\lambda_0}{V_0} \right) V_0 - y_m F_{saída} \quad (3.2)$$

É sabido que, até a conversão crítica (X_f), a polimerização ocorre em duas fases (monomérica e polimérica); portanto, o balanço de massa deve ser escrito, levando-se em conta a existência dessas duas fases, sendo o total constituído da soma dos balanços de cada uma delas:

$$\begin{aligned} \frac{dMm}{dt} = & - (k_{p1} + k_{tm1}) \left(\frac{Mm_1}{V_0} \right) \left(\frac{\lambda_{01}}{V_0} \right) V_{01} \\ & - (k_{p2} + k_{tm2}) \left(\frac{Mm_2}{V_0} \right) \left(\frac{\lambda_{02}}{V_0} \right) V_{02} - y_m F_{saída} \end{aligned} \quad (3.3)$$

O termo $F_{saída}$ representa a vazão do gás presente na capa gasosa do reator que é liberado pela válvula de segurança de pressão (PSV), caso esta esteja aberta. Como a fase gasosa possui basicamente dois componentes, o cloreto de vinila e a água, o termo $F_{saída}$ está presente no balanço destes dois componentes, podendo ser definido com auxílio do coeficiente de vazão da válvula (C_v) como segue (CRANE, 1988):

$$C_v = \frac{F'_{saída}}{82} \sqrt{\frac{T_r}{\Delta P' P_2}} \quad (3.4)$$

onde o coeficiente C_v é definido como a vazão de água, em galões por minuto, escoando a uma temperatura de 60 °F através da válvula com uma perda de carga de 1 psi. Esta constante exprime a capacidade da válvula, sendo crucial para o fornecimento da mesma pelo seu fabricante.

Fazendo as alterações necessárias para ajustar a dimensão das variáveis da Equação (3.4), para que as mesmas fiquem expressas em unidade SI, utilizada no modelo matemático, esta equação pode ser reescrita da forma:

$$F_{saída} = 4,36894 \times 10^{-8} C_v \sqrt{\frac{\Delta P P_2}{T_r}} \quad (3.5)$$

sendo,

$$\Delta P = P_1 - P_2 \quad (3.6)$$

considerando P_2 , pressão a jusante da válvula, igual a pressão atmosférica e P_1 , pressão a montante da válvula, igual a pressão do reator, P :

$$F_{saída} = 4,36894 \times 10^{-8} C_v \sqrt{\frac{(P - P_{atm}) P_{atm}}{T_r}} \quad (3.7)$$

A pressão P do reator está relacionada com a pressão de vapor do monômero e da água, podendo ser calculada da forma descrita a seguir. No primeiro estágio da reação ($0 < X \leq X_f$), como há monômero livre, a pressão parcial exercida pela fase orgânica da reação é definida como:

$$P_{\text{org}} = P_{\text{sat}}^m \quad (3.8)$$

A solubilidade do MVC no PVC pode ser descrita pela equação de *Flory-Huggins* (Xie *et al.*, 1987):

$$\ln\left(\frac{P^m}{P_{\text{sat}}^m}\right) = \ln(1 - \varphi_p) + \varphi_p + \chi\varphi_p^2 \quad (3.9)$$

Portanto, como não há mais monômero livre no segundo estágio da reação, a pressão parcial exercida pela fase orgânica pode ser calculada com auxílio da Equação (3.9):

$$P_{\text{org}} = P_{\text{sat}}^m (1 - \varphi_p) e^{(\varphi_p + \chi\varphi_p^2)} \quad (3.10)$$

onde a fração volumétrica do polímero é definida como:

$$\varphi_p = \frac{\mu_1 \frac{MM_m}{\rho_p}}{V_0} \quad (3.11)$$

em que o momento de ordem 1 das cadeias mortas (μ_1) será definido posteriormente e o parâmetro de interação de Flory χ (XIE *et al.*, 1987) é dado por:

$$\chi = \frac{1286,4}{T_r} - 3,02 \quad (3.12)$$

Finalmente, considerando que as espécies químicas do monômero e da água são imiscíveis na faixa de temperaturas reacionais analisada, a pressão no reator corresponde à pressão de vapor do monômero e do vapor d'água e pode ser calculada com auxílio da Equação (3.13) (DE ROO *et al.*, 2005):

$$P = P_{\text{org}} + P_{\text{sat}}^w \quad (3.13)$$

O volume da fase orgânica (V_o), que contém apenas os hidrocarbonetos, representa a soma dos volumes da fase polimérica (V_{o2}) e monomérica (V_{o1}) e varia significativamente ao longo da reação, uma vez que o polímero formado possui densidade maior do que o monômero:

$$V_{o1} = Mp_1 \frac{MM_m}{\rho_p} + Mm_1 \frac{MM_m}{\rho_m} \quad (3.14)$$

$$V_{o2} = Mp_2 \frac{MM_m}{\rho_p} + Mm_2 \frac{MM_m}{\rho_m} \quad (3.15)$$

$$V_o = V_{o1} + V_{o2} \quad (3.16)$$

onde Mm_j é o número de mols do monômero na fase j e Mp_j o número de mols de monômero incorporados ao polímero na fase j , respectivamente. Ambos serão definidos posteriormente.

Os balanços de massa para as cadeias poliméricas (cadeias vivas e mortas) presentes no meio reacional geram um número infinito de equações, uma vez que cada espécie presente na reação (diferenciadas pelo tamanho da cadeia) necessita de uma equação diferencial que represente o seu balanço de massa particular. Por isso, costuma-se fazer o uso de uma técnica matemática capaz de acoplar estas infinitas equações

diferenciais e reduzir o número de equações do modelo matemático. Este método é conhecido como técnica dos momentos (RAY, 1972) e consiste em calcular os momentos estatísticos das distribuições de tamanhos das cadeias vivas e mortas presentes no reator, restringindo a análise baseada nas grandezas estatísticas (KRALLIS *et al.*, 2004).

Os três primeiros momentos de cada distribuição são os mais importantes, por conterem todas as informações necessárias para a determinação das massas molares médias ponderal e numérica do polímero formado. O momento de ordem zero representa a concentração total de cadeias de polímero em base molar; o momento de primeira ordem representa o número total de unidades de monômero contidas no polímero; e, finalmente, o momento de segunda ordem representa a heterogeneidade da distribuição das massas molares no polímero produzido (LAURENCE *et al.*, 1994).

Para as cadeias vivas (radicais) com tamanho igual a 1, é possível escrever para uma única fase:

$$\begin{aligned} \frac{dP_1^{\cdot}}{dt} = & 2fk_dI + k_{tm} \left(\frac{Mm}{V_0} \right) \sum_{n=1}^{\infty} P_n^{\cdot} - k_p \left(\frac{Mm}{V_0} \right) P_1^{\cdot} - k_{tm} \left(\frac{Mm}{V_0} \right) P_1^{\cdot} \\ & - k_{td} \left(\frac{P_1^{\cdot}}{V_0} \right) \sum_{n=1}^{\infty} P_n^{\cdot} \end{aligned} \quad (3.17)$$

Para as cadeias vivas (radicais) com tamanho maior do que 1, é possível escrever para uma única fase:

$$\frac{dP_i^{\cdot}}{dt} = k_p \left(\frac{Mm}{V_0} \right) P_{i-1}^{\cdot} - k_p \left(\frac{Mm}{V_0} \right) P_i^{\cdot} - k_{tm} \left(\frac{Mm}{V_0} \right) P_i^{\cdot} - k_{td} \left(\frac{P_i^{\cdot}}{V_0} \right) \sum_{n=1}^{\infty} P_n^{\cdot} \quad (3.18)$$

com $i \geq 2$.

Define-se o momento de ordem k de distribuição das cadeias vivas como:

$$\lambda_k = \sum_{i=1}^{\infty} i^k P_i \quad (3.19)$$

A equação que contém todas as cadeias vivas de tamanho $1 < i < \infty$ com o momento de ordem k pode ser obtida multiplicando-se a Equação (3.18) por i^k , aplicando o somatório de 2 até ∞ e somando a Equação (3.17), multiplicada por 1^k . Com isso, obtém-se:

$$\begin{aligned} \frac{d\lambda_k}{dt} = & 2fk_d I + k_p \left(\frac{Mm}{V_0}\right) \sum_{i=2}^{\infty} i^k P_{i-1} - k_p \left(\frac{Mm}{V_0}\right) \lambda_k - k_{tm} \left(\frac{Mm}{V_0}\right) \lambda_k \\ & - k_{td} \left(\frac{\lambda_k}{V_0}\right) \sum_{n=1}^{\infty} P_n + k_{tm} \left(\frac{Mm}{V_0}\right) \sum_{n=1}^{\infty} P_n \end{aligned} \quad (3.20)$$

fazendo as considerações:

$$\lambda_0 = \sum_{n=1}^{\infty} P_n \quad (3.21)$$

$$\sum_{i=2}^{\infty} i^k P_{i-1} = \sum_{i=1}^{\infty} (i+1)^k P_i \quad (3.22)$$

a Equação (3.20) transforma-se em:

$$\begin{aligned} \frac{d\lambda_k}{dt} = & 2fk_d I + k_p \left(\frac{Mm}{V_0}\right) \sum_{i=1}^{\infty} (i+1)^k P_i - k_p \left(\frac{Mm}{V_0}\right) \lambda_k - k_{tm} \left(\frac{Mm}{V_0}\right) \lambda_k \\ & - k_{td} \left(\frac{\lambda_k}{V_0}\right) \lambda_0 + k_{tm} \left(\frac{Mm}{V_0}\right) \lambda_0 \end{aligned} \quad (3.23)$$

Com o intuito de calcular as massas molares médias, os momentos de ordem 0, 1 e 2 devem ser encontrados. Adotando a hipótese do estado quasi-estacionário, por causa

da altíssima reatividade dos radicais livres, é possível admitir que o termo $d\lambda_k/dt$ é igual a zero (ODIAN, 2004). Então, para $k = 0$:

$$-k_{td} \left(\frac{\lambda_0^2}{V_0} \right) + 2f k_d I = 0 \quad (3.24)$$

A Equação (3.24) é resolvida para λ_0 como uma equação de segundo grau.

Os momentos de ordem 1 e 2 podem ser calculados, a partir do momento de ordem 0, da seguinte forma:

$$\left(\frac{\lambda_1}{V_0} \right) = \frac{1}{(1-q)} \left(\frac{\lambda_0}{V_0} \right) \quad (3.25)$$

$$\left(\frac{\lambda_2}{V_0} \right) = \frac{(1+q)}{(1-q)^2} \left(\frac{\lambda_0}{V_0} \right) \quad (3.26)$$

sendo q a probabilidade de propagação, dada por:

$$q = \frac{k_p \left(\frac{Mm}{V_0} \right)}{k_p \left(\frac{Mm}{V_0} \right) + k_{tm} \left(\frac{Mm}{V_0} \right) + k_{td} \left(\frac{\lambda_0}{V_0} \right)} \quad (3.27)$$

Assim, como a reação ocorre em duas fases, até a conversão alcançar seu valor crítico, podem-se escrever as Equações (3.24), (3.25), (3.26) e (3.27) para cada uma das fases reacionais na forma:

$$\lambda_{0j} = \sqrt{\frac{\sum_{\beta} 2f_{\beta} k_{d\beta} I_{\beta} V_{0j}}{k_{tdj}}} \quad (3.28)$$

$$q_j = \frac{k_{pj} \left(\frac{Mm_j}{V_{0j}} \right)}{k_{pj} \left(\frac{Mm_j}{V_{0j}} \right) + k_{tmj} \left(\frac{Mm_j}{V_{0j}} \right) + k_{tdj} \left(\frac{\lambda_{0j}}{V_{0j}} \right)} \quad (3.29)$$

$$\lambda_{1j} = \frac{\lambda_{0j}}{1 - q_j} \quad (3.30)$$

$$\lambda_{2j} = \frac{\lambda_{0j}(1 + q_j)}{(1 - q_j)^2} \quad (3.31)$$

onde $j = 1$ representa a fase rica em monômero e $j = 2$ representa a fase rica em polímero.

A Equação (3.28) indica a existência de β iniciadores, uma vez que as unidades industriais costumam utilizar mais de um iniciador para a polimerização do cloreto de vinila.

As respectivas eficiências dos iniciadores (f_β) utilizados na planta industrial não foram mensuradas. Com isso, as mesmas tiveram de ser estipuladas para cada corrida validada, conforme indicado adiante. Estes valores, portanto, não representam as eficiências reais dos iniciadores empregados, tendo sido necessário ajustar a constante cinética da etapa de propagação, conforme será discutido posteriormente.

As quantidades de monômero Mm_j nas diferentes fases podem ser calculadas com auxílio de relações termodinâmicas de equilíbrio, onde a fase rica em monômero é representada por $j=1$ e a fase rica em polímero é representada por $j=2$. Para $X < X_f$:

$$Mm_2 = Mp_2 \frac{(1 - X_f)}{X_f} \quad (3.32)$$

$$Mm_1 = Mm - Mm_2 \quad (3.33)$$

para $X \geq X_f$:

$$Mm_2 = Mm \quad (3.34)$$

$$Mm_1 = 0 \quad (3.35)$$

sendo Mp_j o número de mols de monômero incorporados ao polímero na fase rica em monômero ($j=1$) e na fase rica em polímero ($j=2$). Para $0 < X < 100\%$:

$$Mp_2 = \mu_1 \quad (3.36)$$

Como a solubilidade do polímero no monômero é muito baixa, considera-se que, assim que é formado, o polímero precipita:

$$Mp_1 = 0 \quad (3.37)$$

O momento de ordem 1 do polímero morto (μ_1) será definido posteriormente.

A conversão crítica pode ser calculada pela seguinte expressão de natureza empírica (RASE, 1977):

$$X_f = 0,8075 + 0,5 \times 10^{-3}(T_r - 273,15) - 0,25 \times 10^{-4}(T_r - 273,15)^2 \quad (3.38)$$

Para encontrar os momentos de ordem 0, 1 e 2, contabilizando as duas fases, basta somar os respectivos momentos em cada fase:

$$\lambda_0 = \lambda_{01} + \lambda_{02} \quad (3.39)$$

$$\lambda_1 = \lambda_{11} + \lambda_{12} \quad (3.40)$$

$$\lambda_2 = \lambda_{21} + \lambda_{22} \quad (3.41)$$

Para as cadeias mortas com tamanho de cadeia i , pode-se escrever para uma única fase:

$$\frac{d\Lambda_i}{dt} = k_{tm} \left(\frac{Mm}{V_0} \right) P_i + k_{td} \left(\frac{P_i}{V_0} \right) \sum_{n=1}^{\infty} P_n \quad (3.42)$$

Definindo o momento de ordem k de distribuição das cadeias mortas como:

$$\mu_k = \sum_{i=1}^{\infty} i^k \Lambda_i \quad (3.43)$$

Multiplicando-se a Equação (3.42) por i^k , aplicando o somatório de 1 até ∞ e considerando os momentos, conforme definidos pelas Equações (3.19) e (3.43), obtém-se:

$$\frac{d\mu_k}{dt} = k_{tm} \left(\frac{Mm}{V_0} \right) \lambda_k + \left(\frac{k_{td}}{V_0} \right) \lambda_0 \lambda_k \quad (3.44)$$

de maneira que:

$$\frac{d\mu_0}{dt} = k_{tm} \left(\frac{Mm}{V_0} \right) \lambda_0 + \left(\frac{k_{td}}{V_0} \right) \lambda_0^2 \quad (3.45)$$

como, para $0 < X \leq X_f$, a reação ocorre nas duas fases reacionais, então:

$$\frac{d\mu_0}{dt} = k_{tm1} \left(\frac{Mm_1}{V_{O1}} \right) \lambda_{01} + k_{tm2} \left(\frac{Mm_2}{V_{O2}} \right) \lambda_{02} + \left(\frac{k_{td1}}{V_{O1}} \right) \lambda_{01}^2 + \left(\frac{k_{td2}}{V_{O2}} \right) \lambda_{02}^2 \quad (3.46)$$

enquanto para $X > X_f$ (fim da fase monomérica, $V_{O1} = 0$), a reação ocorre apenas na fase polimérica ($j = 2$).

$$\frac{d\mu_0}{dt} = k_{tm2} \left(\frac{Mm_2}{Vo_2} \right) \lambda_{02} + \left(\frac{k_{td2}}{Vo_2} \right) \lambda_{02}^2 \quad (3.47)$$

De forma similar:

$$\frac{d\mu_1}{dt} = k_{tm} \left(\frac{Mm}{Vo} \right) \lambda_1 + \left(\frac{k_{td}}{Vo} \right) \lambda_0 \lambda_1 \quad (3.48)$$

de maneira que, para $0 < X \leq X_f$:

$$\frac{d\mu_1}{dt} = k_{tm1} \left(\frac{Mm_1}{Vo_1} \right) \lambda_{11} + k_{tm2} \left(\frac{Mm_2}{Vo_2} \right) \lambda_{12} + \left(\frac{k_{td1}}{Vo_1} \right) \lambda_{01} \lambda_{11} + \left(\frac{k_{td2}}{Vo_2} \right) \lambda_{02} \lambda_{12} \quad (3.49)$$

e para $X > X_f$ (fim da fase monomérica, $Vo_1 = 0$):

$$\frac{d\mu_1}{dt} = k_{tm2} \left(\frac{Mm_2}{Vo_2} \right) \lambda_{12} + \left(\frac{k_{td2}}{Vo_2} \right) \lambda_{02} \lambda_{12} \quad (3.50)$$

De forma similar:

$$\frac{d\mu_2}{dt} = k_{tm} \left(\frac{Mm}{Vo} \right) \lambda_2 + \left(\frac{k_{td}}{Vo} \right) \lambda_0 \lambda_2 \quad (3.51)$$

de maneira que, para $0 < X \leq X_f$:

$$\frac{d\mu_2}{dt} = k_{tm1} \left(\frac{Mm_1}{Vo_1} \right) \lambda_{21} + k_{tm2} \left(\frac{Mm_2}{Vo_2} \right) \lambda_{22} + \left(\frac{k_{td1}}{Vo_1} \right) \lambda_{01} \lambda_{21} + \left(\frac{k_{td2}}{Vo_2} \right) \lambda_{02} \lambda_{22} \quad (3.52)$$

e para $X > X_f$ (fim da fase monomérica, $Vo_1 = 0$):

$$\frac{d\mu_2}{dt} = k_{tm2} \left(\frac{Mm_2}{Vo_2} \right) \lambda_{22} + \left(\frac{k_{td2}}{Vo_2} \right) \lambda_{02} \lambda_{22} \quad (3.53)$$

Então, conforme já informado, com os momentos de ordem 0, 1 e 2 das cadeias vivas e mortas calculam-se as massas molares médias, bem como o índice de polidispersão das cadeias poliméricas, conforme exposto a seguir.

Pode-se definir a massa molar média numérica M_n como sendo dependente do número de moléculas dentro de cada faixa da massa molar, enquanto a massa molar média ponderal M_w é sensível à massa de cada macromolécula que forma o polímero:

$$M_n = MM_m \frac{(\mu_1 + \lambda_1)}{(\mu_0 + \lambda_0)} \quad (3.54)$$

$$M_w = MM_m \frac{(\mu_2 + \lambda_2)}{(\mu_1 + \lambda_1)} \quad (3.55)$$

O índice de polidispersão, IP, é encontrado como a razão entre as massas molares médias ponderal e numérica:

$$IP = \frac{M_w}{M_n} \quad (3.56)$$

Polímeros que possuem, hipoteticamente, um único tamanho de macromolécula, apresentam $IP = 1$, enquanto o IP de polímeros reais é superior a 1. As resinas de PVC apresentam, em geral, uma distribuição estreita de massa molar com um IP aproximadamente igual a 2. Conforme já informado, este valor pode ser explicado pelo fato de a etapa de transferência de cadeia controlar a massa molar na polimerização do MVC. Se a terminação por combinação fosse a mais recorrente, o valor de IP seria próximo a 1,5 (RODOLFO *et al.*, 2006).

Já o valor K está correlacionado com a massa molar média ponderal do polímero da seguinte forma (SKILLICORN *et al.*, 1993):

$$VK = 0,848222 \times M_w^{0,385611} \quad (3.57)$$

A conversão da reação pode ser definida como:

$$X = \frac{\mu_1 + \lambda_1}{Mm + \mu_1 + \lambda_1} \quad (3.58)$$

Porém, o momento de ordem 1 das cadeias vivas (λ_1) é desprezível, quando comparado com o respectivo momento das cadeias mortas (μ_1) (ODIAN, 2004). Portanto, a Equação (3.58) pode ser reescrita como:

$$X = \frac{\mu_1}{Mm + \mu_1} \quad (3.59)$$

É importante frisar a existência de MVC na fase gasosa do reator; porém, a mesma pode ser desprezada, já que a sua quantidade é ínfima, conforme demonstrado abaixo.

Considerando a fase gasosa como sendo gás ideal:

$$PV_r^g = n_m RT_r \quad (3.60)$$

$$m_m = \frac{PV_r^g MM_m}{RT_r} \quad (3.61)$$

onde $P = 9 \text{ atm}$, $V_r^g = 5.800 \text{ l}$, $MM_m = 62,5 \text{ g/gmol}$, $R = 0,082 \text{ (atm.l)/(gmol.K)}$, $T_r = 333,15 \text{ K}$, sendo estes os dados operacionais fornecidos para a validação do modelo com a Corrida 1 de uma unidade industrial real, conforme será descrito posteriormente. Então:

$$m_m = 119.425 \text{ g} = 119,4 \text{ kg} \quad (3.62)$$

Ou seja, a quantidade máxima de MVC no céu gasoso do reator é de 119,4 kg, o que representa 0,5% do MVC total adicionado (22.352,82 kg). Portanto, esta quantidade não será levada em consideração no cálculo da conversão reacional.

A taxa global de consumo de monômero pode ser escrita como:

$$r_p = (k_{p1} + k_{tm1}) \left(\frac{Mm_1}{V_{O1}} \right) \left(\frac{\lambda_{01}}{V_{O1}} \right) V_{O1} + (k_{p2} + k_{tm2}) \left(\frac{Mm_2}{V_{O2}} \right) \left(\frac{\lambda_{02}}{V_{O2}} \right) V_{O2} \quad (3.63)$$

O balanço de massa da água utilizada para formar a suspensão do MVC também é essencial para a elaboração do modelo, uma vez que, com a abertura da válvula de segurança (PSV), este composto também é descarregado do reator na forma de vapor, influenciando o balanço de energia da reação, conforme será verificado posteriormente. O balanço de massa da água pode ser escrito da forma:

$$\frac{dM_{\text{água}}}{dt} = -y_w F_{\text{saída}} \quad (3.64)$$

Deve-se enfatizar que, em condições normais, sem abertura da válvula de segurança (PSV), $F_{\text{saída}} = 0$. Caso haja abertura da PSV, a vazão ($F_{\text{saída}}$) poderá ser encontrada a partir da Equação (3.5). A análise feita para a abertura da válvula de segurança será descrita na seção apropriada.

A reação de polimerização em suspensão do cloreto de vinila é extremamente exotérmica. O calor liberado pela reação é dado por:

$$Q_r = r_p(-\Delta H_p) \quad (3.65)$$

O sistema de resfriamento do reator deve ser dimensionado para controlar a temperatura reacional. Para critério de modelagem, o perfil de temperatura utilizado foi fornecido pela própria unidade industrial, conforme será indicado na validação do modelo.

Com o decorrer da reação, as etapas de propagação e terminação passam a ser controladas pela difusão, correspondendo respectivamente aos efeitos vítreo e gel. Com

isso, as reações na fase rica em polímero tornam-se controladas pela difusão, enquanto as reações da fase monomérica são controladas pela reação (PINTO e GIUDICI, 2001; DE ROO *et al.*, 2005).

Para levar em consideração o efeito gel, fez-se uso da Teoria do Volume Livre. O volume livre é o espaço vazio que não é ocupado pelas moléculas existentes no meio racional, podendo ser definido como a fração volumétrica de vazios na massa reacional, através da qual ocorre a movimentação molecular e a difusão. Quanto menor o volume livre, maior a restrição a esta movimentação; portanto, ao se aproximar do ponto de transição vítrea ocorre a diminuição do volume livre, cessando o movimento de translação molecular. Neste instante a velocidade de reação cai drasticamente, diminuindo a taxa de reação (MACHADO *et al.*, 2007).

As frações de volumes livres do monômero e do polímero em cada fase reacional podem ser calculadas, conforme se segue:

$$V_{fm_j} = \left(0,025 + \alpha_m(T_r - T_{g_m})\right) \left(\frac{V_{m_j}}{V_{o_j}}\right) \quad (3.66)$$

$$V_{fp_j} = \left(0,025 + \alpha_p(T_r - T_{g_p})\right) \left(\frac{V_{p_j}}{V_{o_j}}\right) \quad (3.67)$$

tendo-se o volume do monômero nas fases monomérica ($j = 1$) e polimérica ($j = 2$):

$$V_{m_j} = M_{m_j} \frac{MM_m}{\rho_m} \quad (3.68)$$

e o volume do polímero nestas mesmas duas fases:

$$V_{p_j} = M_{p_j} \frac{MM_m}{\rho_p} \quad (3.69)$$

Deve ser observado que $V_{p_1} = 0$, já que o polímero é insolúvel no monômero.

Então, o volume livre total na fase monomérica e polimérica pode ser descrito como um somatório das fases orgânicas presentes em cada uma delas:

$$Vf_1 = Vfm_1 + Vfp_1 \quad (3.70)$$

$$Vf_2 = Vfm_2 + Vfp_2 \quad (3.71)$$

O volume crítico, presente nas constantes cinéticas de propagação e terminação, demonstradas mais a frente, é o volume livre calculado no início da reação. Dessa forma, $1/Vf$ será sempre maior do que $1/Vf_{cri}$, mantendo o valor de dentro da exponencial, das constantes cinéticas da reação, sempre negativo.

Os volumes críticos das etapas de propagação e terminação são (PINTO e GIUDICI, 2001):

$$Vf_{crip} = Vf_2^0 \quad (3.72)$$

$$Vf_{crit} = 0,8(0,025 + \alpha_m(T_r - Tg_m)) \quad (3.73)$$

sendo Vf_2^0 a fração de volume livre na fase polimérica no instante em que a conversão atinge X_f .

Para o desenvolvimento do modelo foi preciso fazer um levantamento de algumas propriedades dos componentes presentes no meio reacional. Estas propriedades estão contempladas nas Tabela 3.1 e Tabela 3.2. As equações apresentadas neste capítulo constituem o modelo utilizado nesse trabalho para descrever as reações de polimerização do MVC em suspensão, com os parâmetros definidos nas Tabela 3.1 e Tabela 3.2. A partir destas equações, tornou-se possível simular a reação de polimerização em suspensão do MVC, sendo necessária, para esta simulação, a definição de algumas variáveis de entrada como a temperatura reacional, os tipos e as quantidades de iniciadores, bem como as quantidades de monômero e de água adicionadas no início da batelada.

Tabela 3.1 – Massas molares dos componentes presentes no meio reacional.

Componentes	Massas Molares	Unidade
Iniciador 1 ($t_{1/2} = 65$ min a 60 °C)	346,459	kg/kmol
Iniciador 2 ($t_{1/2} = 37$ min a 60 °C)	306,440	kg/kmol
Iniciador 3 ($t_{1/2} = 347$ min a 60 °C)	174,23	kg/kmol
Iniciador 4 ($t_{1/2} = 60$ min a 64 °C)	244,4	kg/kmol
MVC	62,5	kg/kmol
Água	18,0	kg/kmol

Com as variáveis de entrada como, por exemplo, o perfil de temperatura reacional, os tipos e quantidades dos iniciadores utilizados, a quantidade de monômero e de água, o modelo matemático tem a capacidade de calcular uma série de variáveis que expressam os resultados da reação de polimerização. As principais variáveis são a pressão, a taxa de reação, o calor liberado, a conversão e o valor K da resina produzida. Simplificadamente, as entradas e saídas do modelo estão indicadas na Figura 3.1.

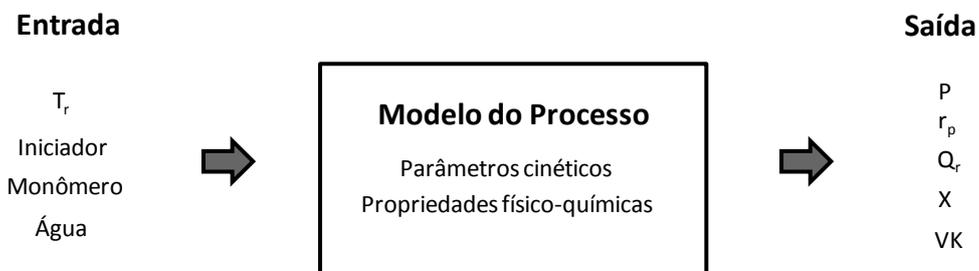


Figura 3.1 – Diagrama de bloco com entradas e saídas do modelo matemático desenvolvido para a polimerização em suspensão do MVC.

Tabela 3.2 – Propriedades físico-químicas dos componentes presentes no meio reacional.

Propriedades	Unidades	Referências Bibliográficas
$\alpha_m = 0,000998$	1/K	XIE <i>et al.</i> (1991a)
$\alpha_p = 0,000547$	1/K	XIE <i>et al.</i> (1991a)
$cp_m = -1,651.10^2 + 5,165T_r$	J/kg/K	PERRY e GREEN (1997)
$cp_p = 1220(0,64 + 1,2.10^{-3}T_r)$	J/kg/K	VAN KREVELEN (1997)
$cp_w = 4186,8$	J/kg/K	PINTO (1990b)
$\Delta H_p = -1056,25.10^5$	J/kmol	VCM (1999)
$\rho_m = 947,1 - 1,746(T_r - 273,15) - 3,24 \times 10^{-3}(T_r - 273,15)^2$	kg/m ³	XIE <i>et al.</i> (1987)
$\rho_p = 1000e^{(0,4296 - 3,274 \times 10^{-4}T_r)}$	kg/m ³	XIE <i>et al.</i> (1987)
$\rho_w = 1000,86 - 0,080569(T_r - 273,15) - 0,0035(T_r - 273,15)^2$	kg/m ³	PERRY e GREEN (1997)
$\Delta H_{V_m} = 3,557.10^7 \left(1 - \frac{T_r}{425}\right)^{0,4825}$	J/kmol	PINTO (1990b)
$\Delta H_{V_w} = 5,7608 \times 10^7 \left(1 - \frac{T_r}{647,3}\right)^{\left(0,6964 - 0,7797 \frac{T_r}{647,3} + 0,47678 \left(\frac{T_r}{647,3}\right)^2\right)}$	J/kmol	PINTO (1990b)
$P_{sat}^m = e^{\left(126,85 - \frac{5760,1}{T_r} - 17,914 \ln(T_r) + 2,4917 \times 10^{-2} T_r\right)}$	Pa	DAUPERT e DANNER (1985)
$P_{sat}^w = e^{\left(72,55 - \frac{7206,7}{T_r} - 7,1386 \ln(T_r) + 4,046 \times 10^{-6} T_r^2\right)}$	Pa	DAUPERT e DANNER (1985)
$Tg_m = 70,0$	K	XIE <i>et al.</i> (1991a)
$Tg_p = 87,1 - 0,132(T_r - 273,15) + 273,15$	K	XIE <i>et al.</i> (1991a)

3.4. Resolução Numérica

O código do modelo matemático, descrito nas seções anteriores, foi implementado em linguagem FORTRAN. As equações do balanço foram integradas numericamente com o integrador DASSL, baseado em um método de discretização implícita BDF

(*backward differentiation*) para a integração dinâmica das equações algébrico-diferenciais. A precisão de integração foi sempre mantida igual a 1×10^{-6} .

O computador utilizado para as simulações possuía a seguinte configuração: Athlon 64 X2 Dual Core, 2Gb de memória RAM, 250Gb de HD.

3.5. Validação do Modelo

O modelo matemático desenvolvido para prever os resultados da polimerização do MVC deve ser confiável, para que possa ser utilizado na otimização da produção do polímero em questão. Portanto, os resultados obtidos pelo modelo foram comparados com dados operacionais reais fornecidos pela unidade industrial de duas diferentes corridas reacionais (aqui intituladas de Corrida 1 e Corrida 2), ocorridas em um mesmo reator sob condições operacionais diferentes, com o intuito de validar o modelo matemático. Porém, antes de apresentar os resultados obtidos desta validação, será descrita brevemente a análise realizada para as constantes cinéticas utilizadas no modelo.

3.5.1. Análise das Constantes Cinéticas

Algumas constantes cinéticas presentes na literatura tiveram de ser re-estimadas. A equação da constante cinética de propagação da fase monomérica (k_{p1}), utilizada no modelo matemático, é dada na forma (PINTO e GIUDICI, 2001):

$$k_{p1} = k_{td1}^{0,5} \times 10,4e^{\left(-\frac{1902}{T_r}\right)} \quad (3.74)$$

Porém, para adaptação às corridas fornecidas para validação do modelo, esta equação precisará ser multiplicada por um fator capaz de corrigir o valor estimado para

a eficiência média dos iniciadores, tornando possível o ajuste dos perfis de pressão do modelo, de acordo com os dados adquiridos nas corridas industriais. Assim, a equação obtida terá a forma:

$$k_{p1} = \delta_1 \cdot k_{td1}^{0,5} \times 10,4e^{\left(-\frac{1902}{T_r}\right)} \quad (3.75)$$

onde δ_1 é o fator de correção de k_{p1} e terá um determinado valor para cada corrida.

É importante citar que a própria literatura apresenta divergências com relação às equações das constantes de propagação (k_{p1}). A Figura 3.2 demonstra a divergência existente entre elas, de acordo com alguns trabalhos de modelagem de polimerização em suspensão do MVC já realizados anteriormente, indicando inclusive que a ordem de grandeza destas constantes é discrepante em determinados casos. Por isso, há necessidade de colocar o gráfico em escala logarítmica.

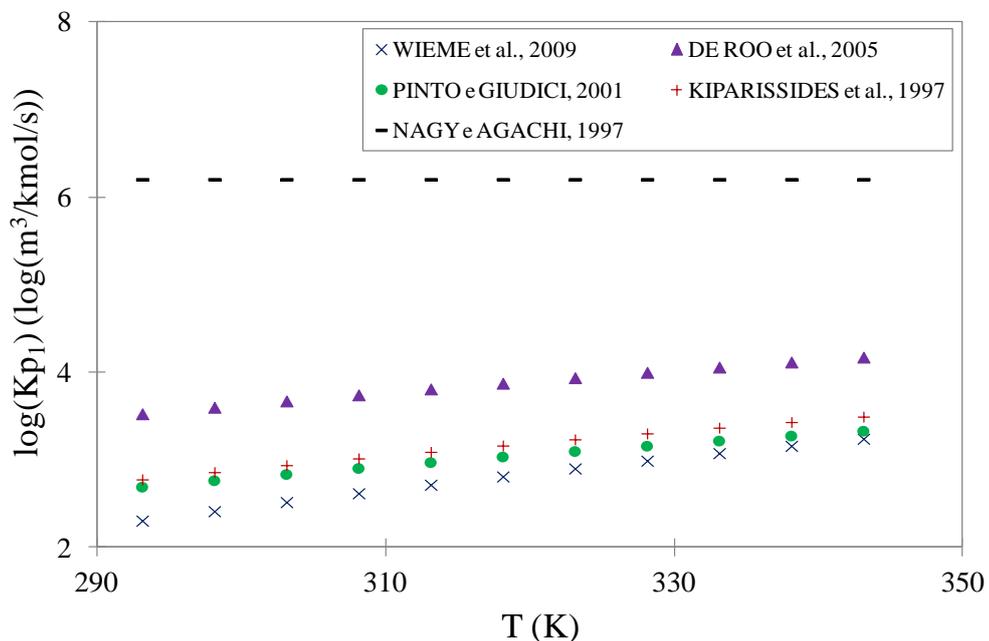


Figura 3.2 – Perfis das constantes cinéticas de propagação da fase monomérica provenientes de diferentes literaturas sobre polimerização em suspensão do cloreto de vinila.

Conforme citado anteriormente, a constante de propagação da fase monomérica utilizada no modelo desenvolvido nesta dissertação foi a presente no artigo do PINTO e GIUDICI (2001), uma vez que apresentou maior coerência com as outras constantes cinéticas (k_{p2} , k_{td1} , k_{td2} , k_{tm1} e k_{tm2}) do próprio artigo. Ou seja, as constantes cinéticas possuíam uma correlação já esperada como, por exemplo: $k_{p1} \approx k_{p2}$ e variando muito pouco com a conversão da reação; $k_{td1} \gg k_{td2}$ e $k_{tm1}/k_{p1} \approx k_{tm2}/k_{p2} \approx \text{constantes}$.

Conforme já explicado anteriormente, de acordo com a Teoria do Volume Livre, após a conversão crítica (X_f), a etapa de propagação (k_{p2}) torna-se controlada pela difusão (PINTO e GIUDICI, 2001; DE ROO *et al.*, 2005). Portanto, a constante cinética passa a ser influenciada por estes efeitos difusionais, podendo ser escrita na forma:

$$k_{p2} = k_{p1} e^{\left(\left(-1,85 \times 10^3 e^{\left(-\frac{2595}{T_r} \right)} \right) \left(\frac{1}{\sqrt{f_2}} - \frac{1}{\sqrt{f_{crip}}} \right) \right)} \quad (3.76)$$

A constante de transferência para o monômero na fase monomérica está apresentada abaixo (XIE *et al.*, 1991a).

$$k_{tm1} = 1,9 \times 10^5 e^{\left(-\frac{7800}{1,987 T_r} \right)} \quad (3.77)$$

A existência de um fator de correção para esta constante foi essencial para ajuste do valor K do polímero formado; ou seja, para acerto das massas molares médias numérica e ponderal. Este requisito deve-se ao fato de existirem impurezas no sistema, principalmente no monômero utilizado na reação. Assim, a equação é reescrita na forma:

$$k_{tm1} = \tau_1 \times 1,9 \times 10^5 e^{\left(-\frac{7800}{1,987 T_r} \right)} \quad (3.78)$$

cujo fator de correção é igual a τ_1 que, assim como δ_1 , apresenta valores distintos para cada corrida.

A constante cinética de transferência para o monômero na fase polimérica foi obtida levando-se em consideração a constante de propagação da fase polimérica. Em outras palavras, k_p e k_{tm} são constantes cinéticas para as reações entre moléculas de monômero e radicais. Logo e por conseguinte, os efeitos difusionais delas devem ser os mesmos. Então, se os efeitos difusionais da constante de propagação fazem a igualdade abaixo ser verdadeira:

$$k_{p2} = k_{p1} \times g(x) \quad (3.79)$$

a constante de transferência para o monômero terá de ser corrigida exatamente da mesma forma, gerando a seguinte expressão:

$$k_{tm2} = k_{tm1} \times g(x) \quad (3.80)$$

ou seja, não se pode corrigir k_p de uma forma e k_{tm} de outra, pois dizem respeito a reações entre as mesmas espécies químicas. Portanto, a equação da constante cinética de transferência para o monômero na fase polimérica fica:

$$k_{tm2} = k_{tm1} e^{\left(\left(-1,85 \times 10^3 e^{\left(-\frac{2595}{T_r} \right)} \right) \left(\frac{1}{\sqrt{f_2}} - \frac{1}{\sqrt{f_{crip}}} \right) \right)} \quad (3.81)$$

sendo $g(x)$:

$$g(x) = e^{\left(\left(-1,85 \times 10^3 e^{\left(-\frac{2595}{T_r} \right)} \right) \left(\frac{1}{\sqrt{f_2}} - \frac{1}{\sqrt{f_{crip}}} \right) \right)} \quad (3.82)$$

É importante enfatizar que os ajustes de k_{p1} e k_{tm1} , descritos acima (ou melhor, os fatores de correção δ_1 e τ_1), serão necessários para cada nova batelada implementada no modelo desenvolvido, uma vez que sempre existirão diferentes impurezas presentes no monômero adicionado ao reator, bem como eficiências distintas para cada lote de iniciador utilizado na polimerização. Espera-se, no entanto, que esses valores não mudem muito e flutuem em torno de valores médios bem definidos.

As constantes cinéticas de terminação presentes no modelo também foram retiradas do trabalho do PINTO e GIUDICI (2001):

$$k_{td1} = 1,3 \times 10^{12} e^{\left(-\frac{2114}{T_r}\right)} \quad (3.83)$$

e a constante da fase polimérica apresenta o termo de controle difusional da reação, devido ao efeito gel.

$$k_{td2} = k_{td1} e^{\left(\left(-6,64 \times 10^6 e^{\left(-\frac{4986}{T_r}\right)}\right)\left(\frac{1}{v_{f2}} - \frac{1}{v_{f_{crit}}}\right)\right)} \quad (3.84)$$

Conforme será visto nas seções seguintes durante o estudo de validação do modelo, a unidade industrial não forneceu o perfil de conversão reacional, por não mensurar esta variável no decorrer da batelada. Então, as constantes cinéticas de terminação não foram ajustadas para representar corretamente esta curva, o que poderia implicar na obtenção de um perfil de conversão equivocado e não condizente com o perfil real. Portanto, fez-se indispensável uma investigação sobre a dependência entre as constantes de terminação e a conversão da reação.

Os dados da polimerização da Corrida 1, listados na próxima seção, foram usados para definir a conversão final e o perfil de pressões. Aplicando um fator γ para dividir k_{td1} e multiplicar k_{td2} e assim ampliar a diferença entre estas duas constantes, e ajustando para cada fator γ as demais variáveis (através da alteração dos fatores de correção δ_1 e τ_1 de k_{p1} e k_{tm1}), encontraram-se perfis de conversão desiguais para

diferentes fatores γ conforme ilustrado na Figura 3.3, que atendiam a conversão final e o perfil de pressões do processo. Os resultados dos ajustes necessários, para cada fator γ utilizado, estão presentes na Tabela 3.3.

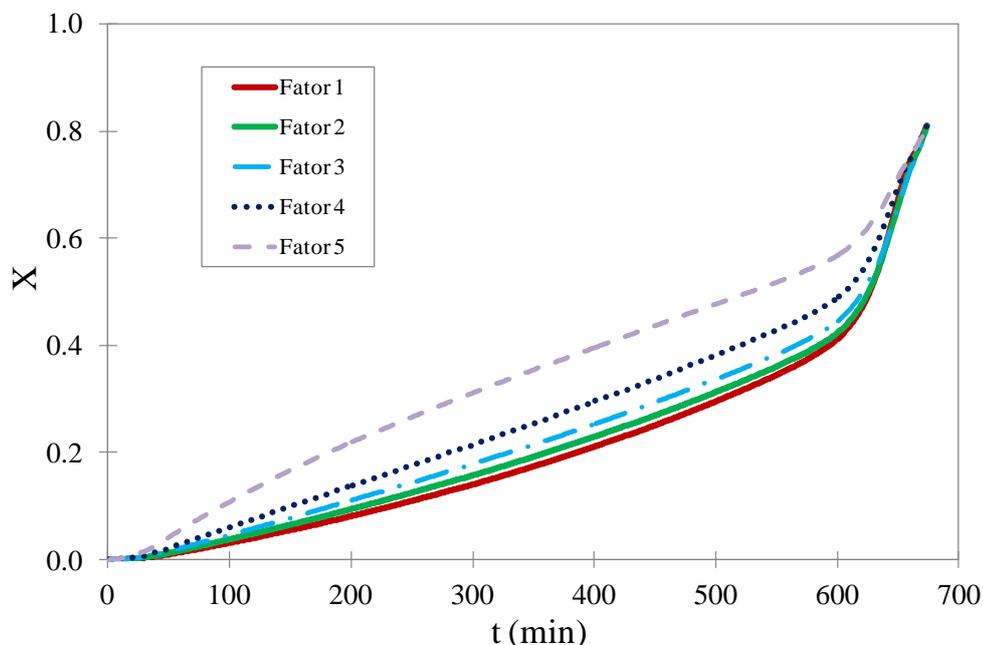


Figura 3.3 – Perfis de conversão com o tempo encontrados para os diversos fatores (γ) de correção das constantes cinéticas k_{td1} e k_{td2} .

Tabela 3.3 – Resultados dos fatores de correção de k_{p1} e k_{tm1} , representados por δ_1 e τ_1 , respectivamente, para cada fator das constantes k_{td} , indicados pelos valores de γ .

	Fator 1 ($\gamma = 1$)		Fator 2 ($\gamma = 2$)		Fator 3 ($\gamma = 4$)		Fator 4 ($\gamma = 10$)		Fator 5 ($\gamma = 100$)	
	$k_{td1}/1$	$1 \times k_{td2}$	$k_{td1}/2$	$2 \times k_{td2}$	$k_{td1}/4$	$4 \times k_{td2}$	$k_{td1}/10$	$10 \times k_{td2}$	$k_{td1}/100$	$100 \times k_{td2}$
δ_1	0,481		0,630		0,800		1,100		2,230	
τ_1	0,850		0,760		0,690		0,600		0,300	

Com estes resultados, percebe-se que a curva de conversão não deve ser muito sensível às variações das constantes cinéticas de terminação (k_{td1} e k_{td2}), já que um alto valor do fator γ (por exemplo, igual a 100) não aumentou significativamente o perfil de conversões, indicando que a curva de conversão da batelada industrial só mudará se os

valores de k_{td} da literatura forem corrigidos por várias ordens de grandeza. Portanto, admite-se aqui que as constantes de terminação da literatura são suficientemente boas.

3.5.2. Validação do Modelo com a Corrida 1

A planta industrial forneceu os dados operacionais de uma corrida real, presentes na Tabela 3.4, para servirem como entradas do modelo desenvolvido. Foram também fornecidos os resultados obtidos nesta mesma corrida, para possibilitar a validação do modelo. O reator empregado neste caso é semelhante ao ilustrado na Figura 2.6, fazendo uso de uma camisa de resfriamento para o controle da temperatura reacional.

A primeira corrida avaliada adotou três iniciadores, identificados no modelo como Iniciador 1, Iniciador 2 e Iniciador 3, com tempos de meia vida de 65, 37 e 347 min (a 60 °C), respectivamente. Estes compostos foram adicionados em sua totalidade no início da reação, que teve uma duração de 674 minutos. O perfil de temperatura fornecido é representado na Figura 3.4, em que se pode observar que a temperatura reacional foi de 60 °C, impondo-se no final da corrida o chamado *kick* de temperatura da reação de 69 °C. Este *kick* é um aumento na temperatura do meio reacional e visa a um incremento final na conversão.

As constantes cinéticas das etapas de polimerização utilizadas no modelo para a primeira corrida reacional estão listadas Tabela 3.5. É importante salientar que as constantes k_{p2} , k_{td1} , k_{td2} e k_{tm2} , não sofreram alterações para a segunda corrida fornecida, conforme observado adiante. Entretanto, as constantes k_{p1} e k_{tm1} possuem fatores de correção (δ_1 e τ_1 , respectivamente) que são diferentes em cada corrida; ou seja, estas constantes cinéticas são distintas das usadas na Corrida 2, bem como as constantes de decomposição dos iniciadores (k_{d1} , k_{d2} e k_{d3}), já que os iniciadores não foram os mesmos. Os valores dos fatores de correção encontrados para a Corrida 1 foram $\delta_1 = 0,481$ e $\tau_1 = 0,850$. Observa-se que as correções podem ser consideradas pequenas, no sentido de que mantêm as ordens de grandeza das constantes reportadas na literatura.

Tabela 3.4 – Dados da Corrida 1 fornecidos pela unidade industrial que serviram como entradas do modelo.

Dados Industriais	Unidades
$T_r^0 = 33,35$	°C
$T_{kick} = 69,00$	°C
$M_{i1}^0 = 0,00675$	phm
$M_{i2}^0 = 0,00650$	phm
$M_{i3}^0 = 0,00750$	phm
$V_m^0 = 25.250$	l
$M_m^0 = 22.352,82$	kg
$V_w^0 = 31,5$	l
$M_w^0 = 31.319,82$	kg
$P^0 = 0,15$	kgf/cm ² a
$t = 674$	min

(phm = Partes por cem de monômero (base mássica); o sobrescrito ⁰ indica as condições iniciais.)

Além disso, cabe dizer que, em geral, a taxa de decomposição do iniciador pode ser considerada igual nas duas fases (SIDIROPOULOU e KIPARISSIDES, 1990). Portanto, os valores de k_d são sempre os mesmos, independentemente da fase reacional, não sendo controlados pela difusão. Por não possuímos os valores reais da eficiência de cada iniciador, elas foram consideradas iguais a valores usualmente reportados na literatura (ODIAN, 2004):

- Eficiência média do Iniciador 1: $f_1 = 69\%$;
- Eficiência média do Iniciador 2: $f_2 = 62\%$;
- Eficiência média do Iniciador 3: $f_3 = 62\%$.

Tabela 3.5 – Constantes cinéticas utilizadas no modelo matemático de polimerização em suspensão do MVC.

Constantes Cinéticas	Unidades	Referências Bibliográficas
$k_{d1} = e^{(28,32105 - \frac{12312,92}{T_r})}$	1/s	BRANDRUP <i>et al.</i> (1998)
$k_{d2} = e^{(31,24754 - \frac{13101}{T_r})}$	1/s	BRANDRUP <i>et al.</i> (1998)
$k_{d3} = e^{(32,31179 - \frac{14199,8}{T_r})}$	1/s	BRANDRUP <i>et al.</i> (1998)
$k_{td1} = 1,3 \times 10^{12} e^{(-\frac{2114}{T_r})}$	m ³ /kmol/s	PINTO e GIUDICI (2001)
$k_{td2} = k_{td1} e^{((-6,64 \times 10^6 e^{(-\frac{4986}{T_r})}) (\frac{1}{\sqrt{f_2}} - \frac{1}{\sqrt{f_{crit}}}))}$	m ³ /kmol/s	PINTO e GIUDICI (2001)
$k_{p1} = 0,481 k_{td1}^{0,5} \times 10,4 e^{(-\frac{1902}{T_r})}$	m ³ /kmol/s	PINTO e GIUDICI (2001)*
$k_{p2} = k_{p1}$ Para $X < X_f$	m ³ /kmol/s	PINTO e GIUDICI (2001)
$k_{p2} = k_{p1} e^{((-1,85 \times 10^3 e^{(-\frac{2595}{T_r})}) (\frac{1}{\sqrt{f_2}} - \frac{1}{\sqrt{f_{crip}}}))}$ Para $X \geq X_f$	m ³ /kmol/s	PINTO e GIUDICI (2001)
$k_{tm1} = 0,85 \times 1,9 \times 10^5 e^{(-\frac{7800}{1,987 T_r})}$	m ³ /kmol/s	XIE <i>et al.</i> (1991a) *
$k_{tm2} = k_{tm1}$ Para $X < X_f$	m ³ /kmol/s	XIE <i>et al.</i> (1991a) *; PINTO e GIUDICI (2001)
$k_{tm2} = k_{tm1} e^{((-1,85 \times 10^3 e^{(-\frac{2595}{T_r})}) (\frac{1}{\sqrt{f_2}} - \frac{1}{\sqrt{f_{crip}}}))}$ Para $X \geq X_f$	m ³ /kmol/s	XIE <i>et al.</i> (1991a) *; PINTO e GIUDICI (2001)

* Constantes cinéticas com parâmetros ajustados para adaptação ao modelo, conforme já discutido anteriormente.

A Figura 3.4 ilustra o perfil da temperatura da reação da Corrida 1 com o tempo. Utilizou-se este mesmo perfil no modelo matemático para a validação.

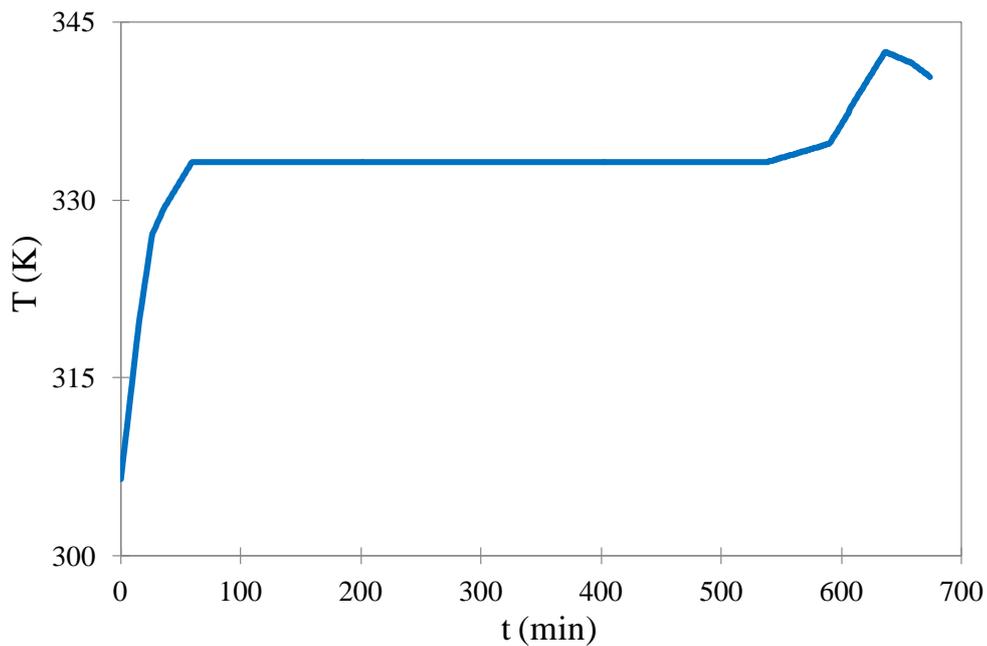


Figura 3.4 – Perfil da temperatura da reação com o tempo da Corrida 1 fornecido pela unidade industrial para a validação do modelo.

A Figura 3.5 apresenta o perfil dinâmico da pressão do reator, obtido com auxílio do modelo matemático e o perfil apresentado como resultado da operação da planta para a primeira corrida. Analisando os perfis, observa-se que os mesmos são muito semelhantes e que permanecem próximos na maior parte do tempo, o que indica que o modelo desenvolvido é capaz de prever a pressão reacional. Para explicitar de maneira mais clara esta equivalência, apresentam-se a pressão calculada com o modelo e as fornecidas pela unidade industrial em um único gráfico (Figura 3.6). Observa-se, nesta figura, que a curva característica não desvia muito da reta de 45°, ilustrando o bom ajuste alcançado. O aumento um pouco menos pronunciado da pressão no reator pode ser devido à inércia característica dos sistemas móveis de medição da unidade real.

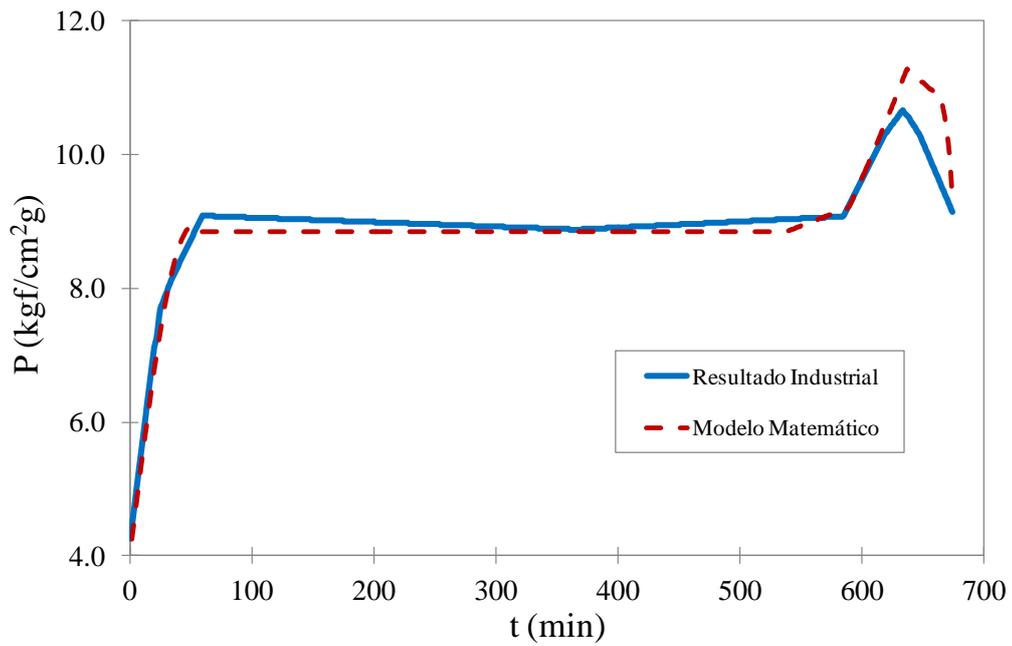


Figura 3.5 – Perfis da pressão do reator versus tempo reacional obtidos pela corrida de uma batelada industrial e pelo modelo matemático desenvolvido.

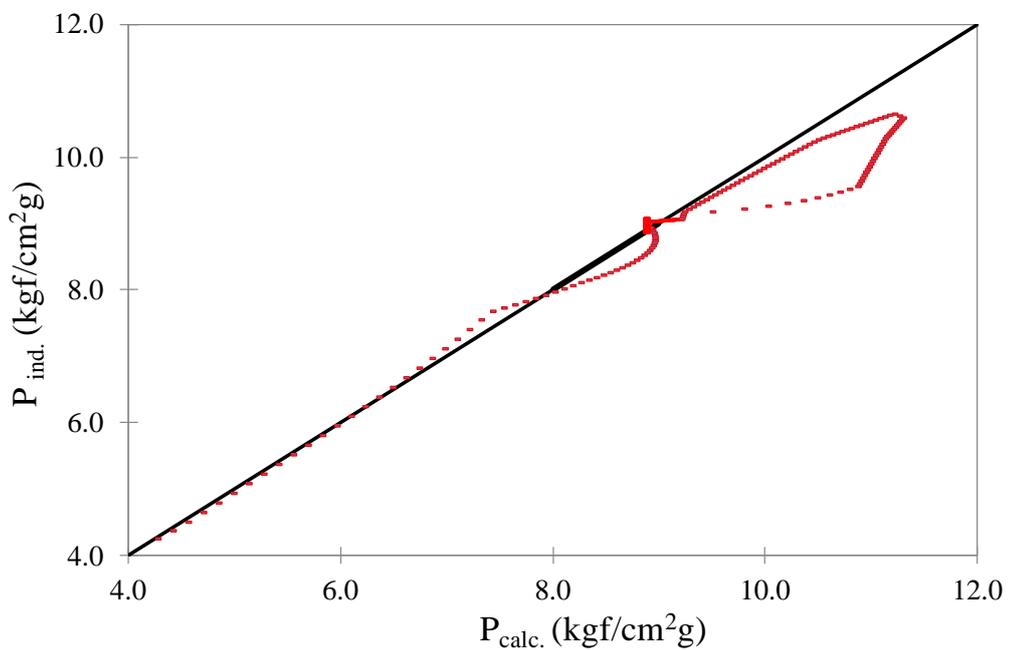


Figura 3.6 – Perfil da pressão do reator industrial ($P_{ind.}$), onde ocorreu a batelada que gerou os resultados divulgados para a validação do modelo, como função da pressão calculada pelo modelo desenvolvido ($P_{calc.}$).

Alguns resultados adicionais, como o valor K do polímero produzido e a conversão da reação, X, também foram fornecidos para averiguação da compatibilidade dos resultados do modelo com os resultados operacionais. Estes valores estão registrados na Tabela 3.6, em conjunto com o índice de polidispersão, IP, do PVC, obtido pelo modelo. O valor K experimental coincide com o calculado pelo modelo e a conversão ficou bem próxima, já que a batelada industrial teve uma conversão estimada de 80% e o simulador forneceu o valor de 82%. Além destes dados, o modelo obteve um índice de polidispersão de 2,02. Apesar deste dado não estar disponível experimentalmente, o valor calculado encontra-se coerente com aqueles reportados em trabalhos sobre PVC presentes na literatura, que se encontram em torno de 2 (RODOLFO *et al.*, 2006).

Tabela 3.6 – Resultados do modelo matemático versus resultados da corrida industrial.

	Modelo Matemático	Corrida 1	Desvio
Valor K	64,6	64,6	0
X (%)	82	80	2
IP	2,02	n.d.	n.a.

n.d. = não disponível; n.a. = não aplicável

Analisando estes resultados, percebe-se que o modelo matemático desenvolvido representa de maneira acurada os resultados experimentais da Corrida 1 fornecida pela planta industrial. Além dos resultados discutidos acima, o modelo forneceu também as curvas de conversão reacional e de calor liberado pela reação com o tempo, indicadas, respectivamente, nas Figura 3.7 e Figura 3.8.

Através da Figura 3.8, pode-se constatar que a taxa de polimerização, aqui representada pelo calor liberado Q_r , aumenta pouco com a conversão até o instante em que a reação se autoacelera devido ao efeito gel e ao *kick* da temperatura. O valor máximo é alcançado após a conversão reacional atingir a conversão crítica. De acordo com a Figura 3.9, pode-se verificar o tempo exato em que este fenômeno ocorre, através do ponto de intersecção dos perfis de conversão reacional e conversão crítica, que aconteceu, aproximadamente, 665 minutos depois do início da reação.

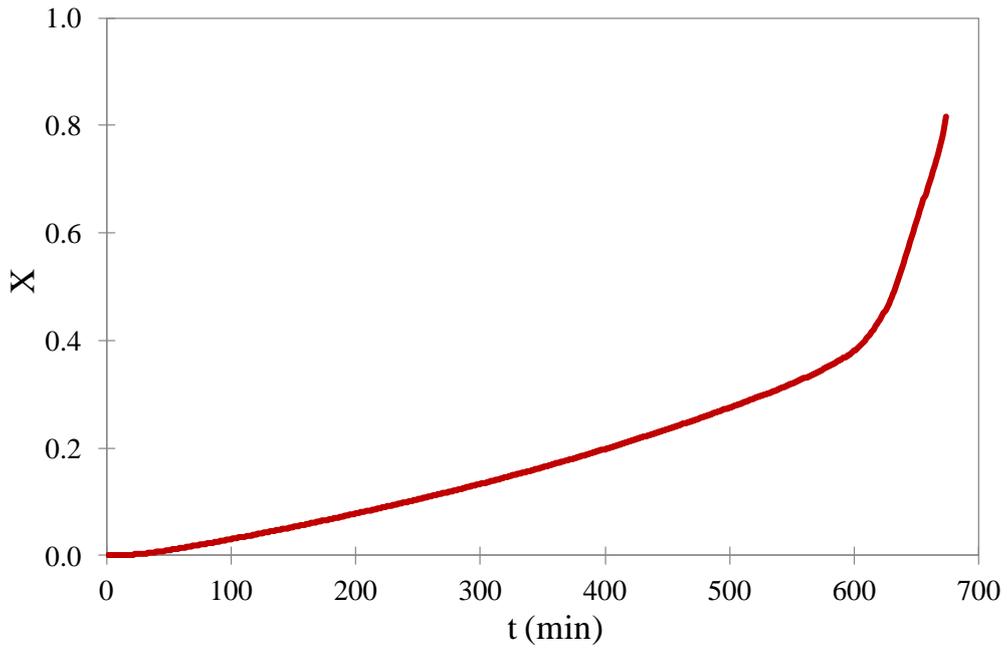


Figura 3.7 – Conversão de monômero variando com o tempo, de acordo com o modelo matemático, levando em consideração os dados operacionais da Corrida 1.

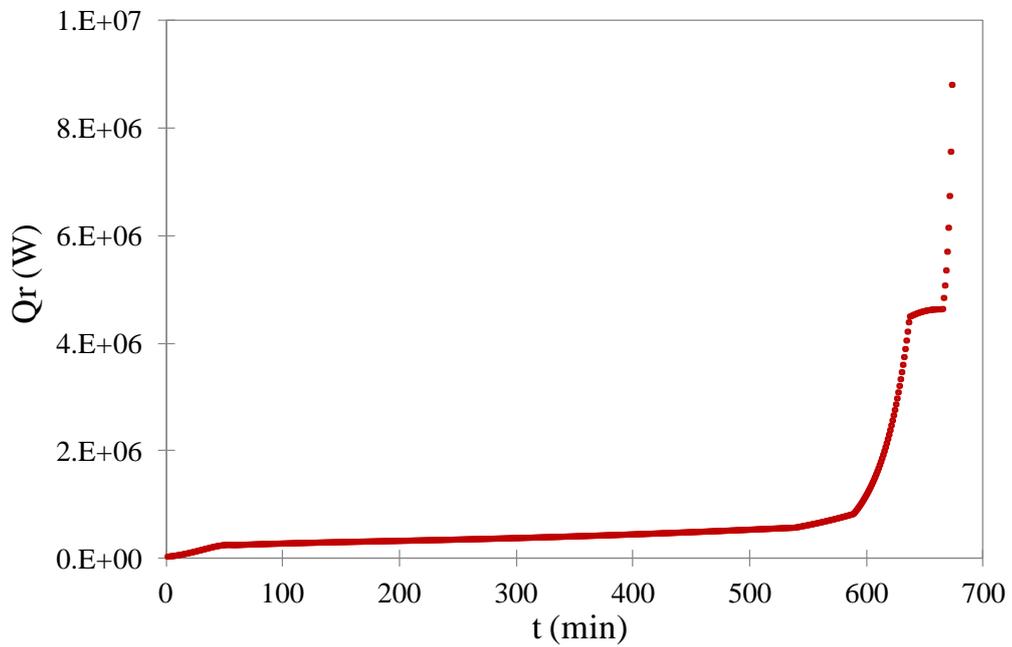


Figura 3.8 – Calor liberado pela reação ao longo do tempo, de acordo com o modelo matemático, levando em consideração os dados operacionais da Corrida 1.

Neste momento (em que $X = X_f$), verifica-se um brusco aumento da taxa de reação. Por ainda existirem iniciadores no meio reacional capazes de continuar a reação e pelo fato de apenas haver polímero neste estágio da reação, o efeito gel é intenso, explicando o incremento brusco da taxa de polimerização.

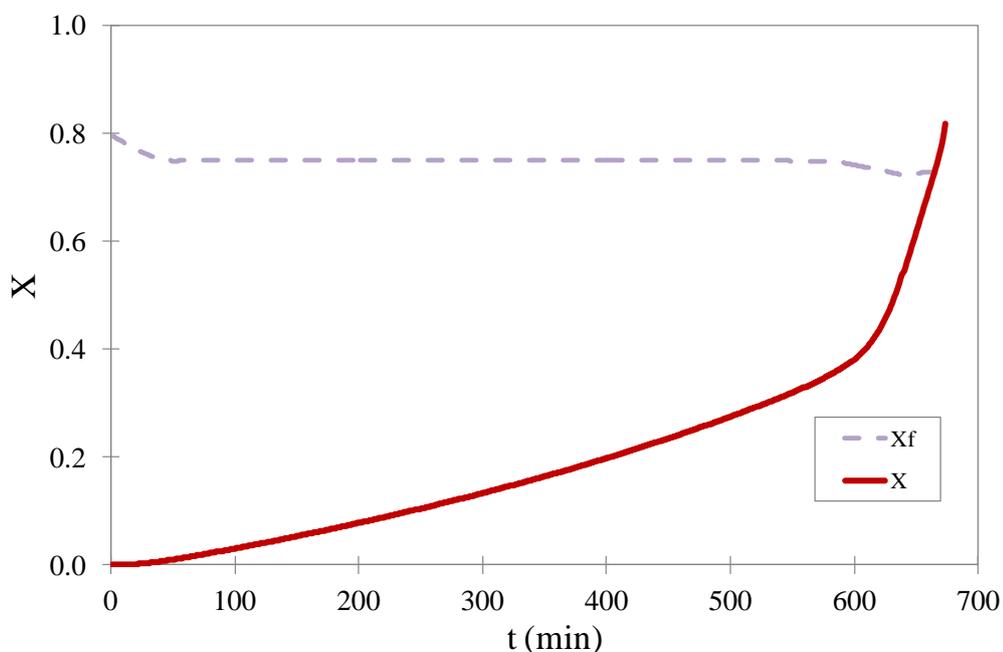


Figura 3.9 – Perfis de conversão reacional e conversão crítica do modelo matemático variando com o tempo da batelada.

Caso os ajustes nas constantes cinéticas k_{p1} e k_{tm1} não tivessem sido feitos, os resultados do modelo não teriam a mesma coerência com os resultados reais da unidade industrial. As Figura 3.10 e Figura 3.11 indicam a discrepância entre estes resultados, uma vez que são mostrados resultados de simulação utilizando-se as constantes cinéticas diretamente obtidas da literatura.

A Tabela 3.7 também indica a discordância entre os resultados do modelo quando comparados aos da batelada real da polimerização em suspensão do cloreto de vinila. Apesar de o valor do índice de polidispersão (IP) ter sido bom (em torno de 2), de acordo com a literatura (RODOLFO *et al.*, 2006), pode-se observar que a conversão e o valor K são completamente diferentes, apresentando um alto desvio, sendo esta mais uma comprovação de que a correção das constantes cinéticas é indispensável ao sucesso dos resultados de simulação encontrados com o modelo matemático.

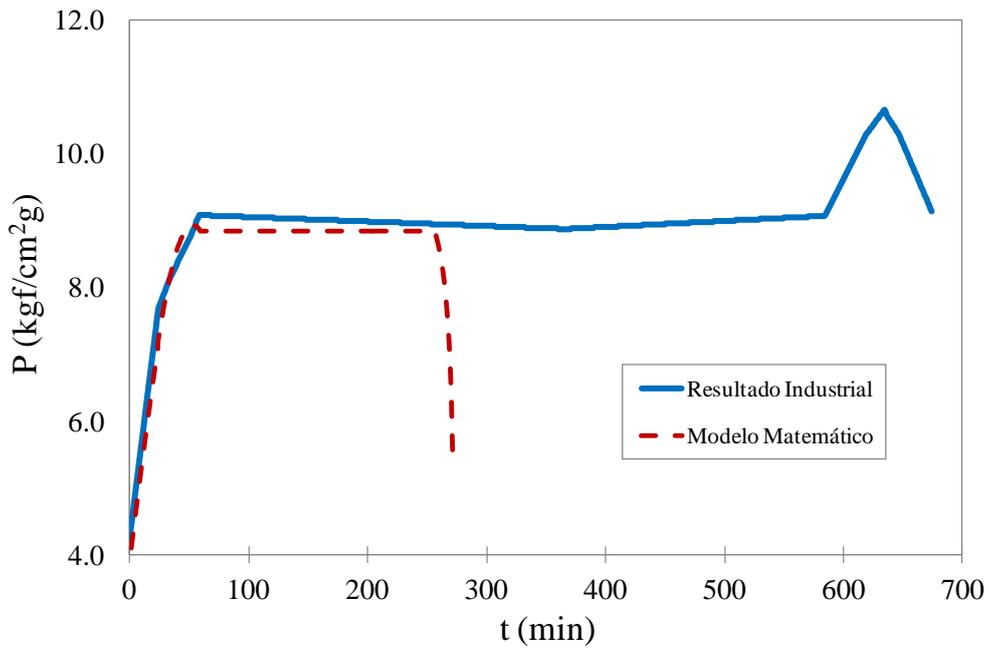


Figura 3.10 – Perfis da pressão do reator versus tempo reacional obtidos pela corrida de uma batelada industrial e pelo modelo desta polimerização sem ajustes nas constantes cinéticas (k_{p1} e k_{tm1}).

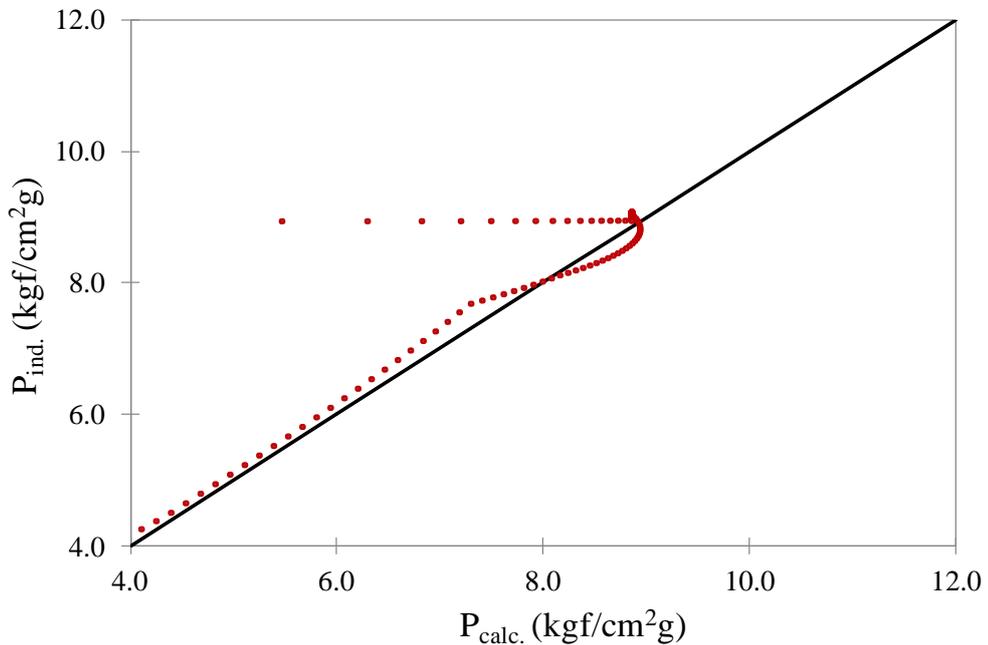


Figura 3.11 – Perfil da pressão do reator industrial, onde ocorreu a batelada que gerou os resultados divulgados para a validação do modelo, como função da pressão calculada pelo modelo desenvolvido, sem ajustes nas constantes cinéticas (k_{p1} e k_{tm1}).

Tabela 3.7 – Resultados do modelo matemático versus resultados da corrida industrial

	Modelo Matemático	Corrida 1	Desvio
Valor K	81,4	64,6	16,8
X (%)	91	80	11
IP	2,03	n.d.	n.a.

n.d. = não disponível; n.a. = não aplicável

3.5.3. Validação do Modelo com a Corrida 2

Também foram fornecidos os dados e os resultados de outra corrida industrial, aqui identificada como Corrida 2, realizada no mesmo reator que a corrida anterior, porém em condições diferentes, conforme apresentado na Tabela 3.8.

Esta polimerização teve uma duração de 304 minutos e foi utilizado apenas um iniciador, identificado como Iniciador 4, com tempo de meia vida de 60 min (a 64 °C), adicionado completamente no início da reação. O perfil de temperatura está presente na Figura 3.12, sendo verificado que a temperatura reacional foi de 55 °C, impondo-se no final da corrida um *kick* de temperatura de 64 °C. O tempo menor de reação está associado ao uso de condensadores de refluxo, para aumento da troca de calor. As constantes cinéticas das etapas de polimerização utilizadas no modelo para a segunda corrida reacional estão listadas na Tabela 3.9.

Os fatores de correção das constantes k_{p1} e k_{tm1} são diferentes daqueles obtidos para a Corrida 1, sendo respectivamente iguais a $\delta_1 = 0,400$ e $\tau_1 = 0,605$. No entanto, esses valores são muito próximos dos valores anteriores, indicando que as correções foram realizadas de forma consistente. A eficiência média estipulada para único iniciador utilizado foi de (ODIAN, 2004):

- Eficiência média do Iniciador 4: $f_4 = 69\%$.

Tabela 3.8 – Dados da Corrida 2 fornecidos pela unidade industrial.

Dados Industriais	Unidades
$T_r^0 = 26,81$	°C
$T_{kick} = 64,00$	°C
$M_{i4}^0 = 24$	kg
$V_m^0 = 22.000$	l
$M_m^0 = 19.755,14$	kg
$t = 304$	min

(O sobrescrito ⁰ indica as condições iniciais.)

Tabela 3.9 – Constantes cinéticas utilizadas no modelo matemático de polimerização em suspensão do MVC.

Constantes Cinéticas	Unidades	Referências Bibliográficas
$k_{d4} = 1,52 \times 10^{14} e^{\left(-\frac{115,47 \times 10^3}{8,3142 \times T_r}\right)}$	1/s	AKZONOBEL (2008)
$k_{td1} = 1,3 \times 10^{12} e^{\left(-\frac{2114}{T_r}\right)}$	m ³ /kmol/s	PINTO e GIUDICI (2001)
$k_{td2} = k_{td1} e^{\left(\left(-6,64 \times 10^6 e^{\left(-\frac{4986}{T_r}\right)}\right)\left(\frac{1}{\sqrt{f_2}} - \frac{1}{\sqrt{f_{crit}}}\right)\right)}$	m ³ /kmol/s	PINTO e GIUDICI (2001)
$k_{p1} = 0,40 k_{td1}^{0,5} \times 10,4 e^{\left(-\frac{1902}{T_r}\right)}$	m ³ /kmol/s	PINTO e GIUDICI (2001)*
$k_{p2} = k_{p1}$ Para $X < X_f$	m ³ /kmol/s	PINTO e GIUDICI (2001)
$k_{p2} = k_{p1} e^{\left(\left(-1,85 \times 10^3 e^{\left(-\frac{2595}{T_r}\right)}\right)\left(\frac{1}{\sqrt{f_2}} - \frac{1}{\sqrt{f_{crip}}}\right)\right)}$ Para $X \geq X_f$	m ³ /kmol/s	PINTO e GIUDICI (2001)
$k_{tm1} = 0,605 \times 1,9 \times 10^5 e^{\left(-\frac{7800}{1,987 T_r}\right)}$	m ³ /kmol/s	XIE <i>et al.</i> (1991a) *
$k_{tm2} = k_{tm1}$ Para $X < X_f$	m ³ /kmol/s	XIE <i>et al.</i> (1991a) *; PINTO e GIUDICI (2001)
$k_{tm2} = k_{tm1} e^{\left(\left(-1,85 \times 10^3 e^{\left(-\frac{2595}{T_r}\right)}\right)\left(\frac{1}{\sqrt{f_2}} - \frac{1}{\sqrt{f_{crip}}}\right)\right)}$ Para $X \geq X_f$	m ³ /kmol/s	XIE <i>et al.</i> (1991a) *; PINTO e GIUDICI (2001)

* Constantes cinéticas com parâmetros ajustados para adaptação ao modelo, conforme já discutido anteriormente.

A Figura 3.12 ilustra o perfil da temperatura da reação da Corrida 2 com o tempo. Assim como na Corrida 1, utilizou-se este perfil da planta industrial no modelo matemático, para a sua validação. Portanto, mesmo sem considerar explicitamente a troca térmica dada pelo condensador de refluxo, a temperatura reacional é consistente, pois o perfil utilizado é idêntico ao da corrida industrial.

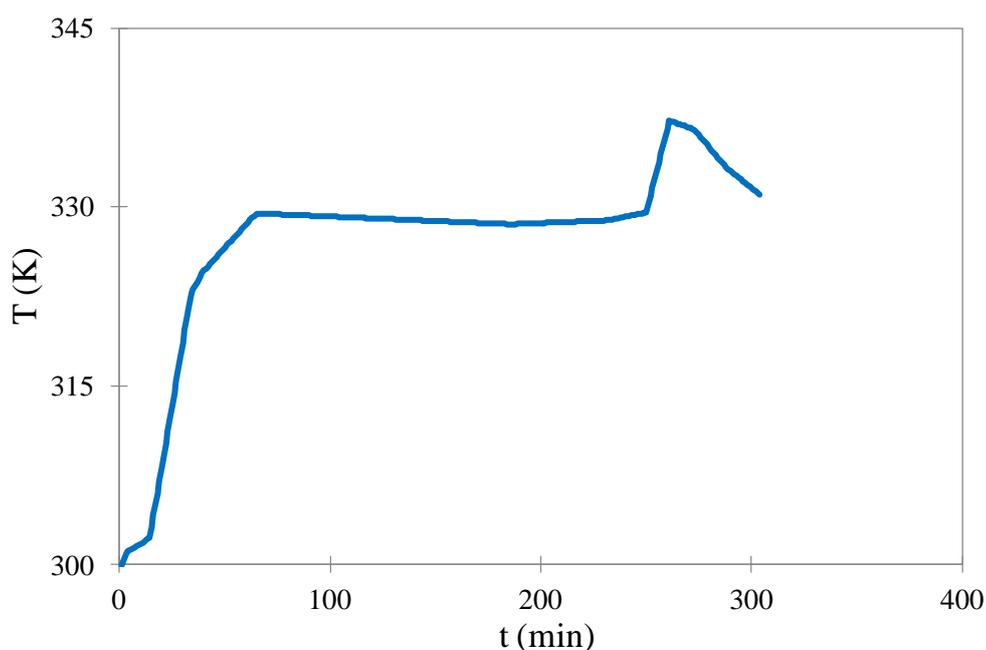


Figura 3.12 – Perfil da temperatura da reação com o tempo da Corrida 2 fornecido pela unidade industrial para a validação do modelo.

Os perfis de pressão do reator obtidos pelo modelo matemático e pela batelada industrial estão representados na Figura 3.13. Constata-se que o perfil de pressão obtido da planta está provavelmente incorreto, por não representar aquilo que realmente deveria ocorrer com esta variável após o *kick* da temperatura, uma vez que a pressão praticamente não variou com o aumento da temperatura reacional. Possivelmente esta incoerência no resultado da corrida operacional ocorreu devido a algum erro de indicação da pressão do reator. Em contrapartida, o perfil apresentado pelo modelo está coerente com a estratégia de incremento na temperatura, já que a pressão também sofreu uma elevação, como era esperado.

Apesar da curva de pressão industrial não ter sido confiável para a análise realizada, o modelo pôde ser validado com a Corrida 2, através dos resultados de valor K, conversão da reação (X) e índice de polidispersão (IP), listados na Tabela 3.10, que coincidiram com os valores previstos.

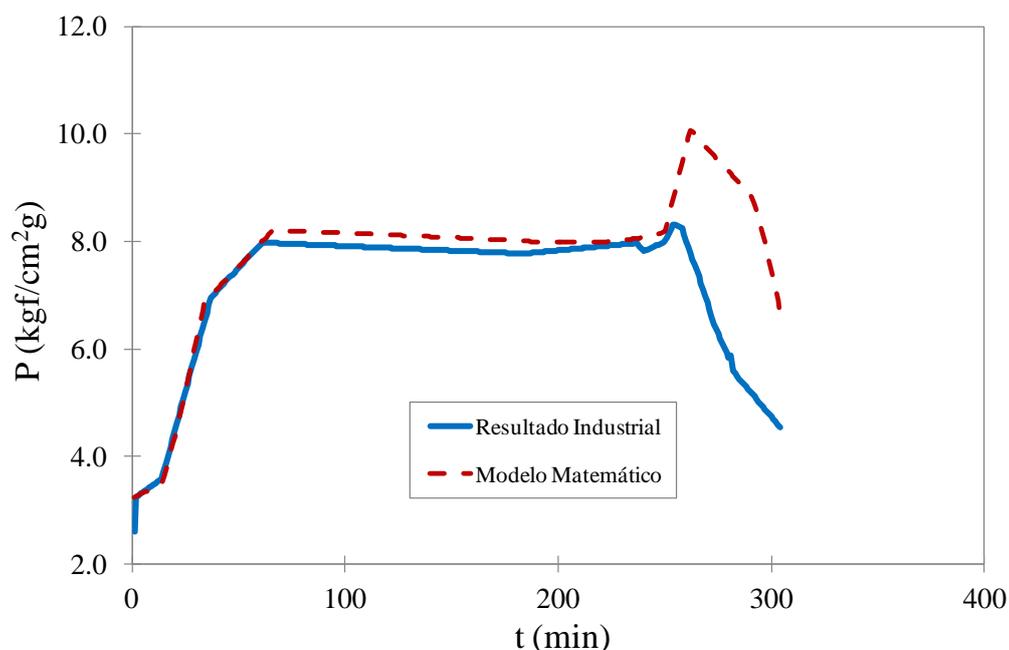


Figura 3.13 – Perfis da pressão do reator versus tempo reacional obtidos pela corrida de uma batelada industrial e pelo modelo matemático desenvolvido.

Tabela 3.10 – Resultados do modelo matemático versus resultados da corrida industrial.

	Modelo Matemático	Corrida 2	Desvio
Valor K	67,1	67,0	0,1
X (%)	86	87	-1
IP	2,24	n.d.	n.a.

n.d. = não disponível; n.a. = não aplicável

Portanto, o modelo matemático desenvolvido representa bem os resultados experimentais da Corrida 2, fornecida pela planta industrial. As curvas de conversão

reacional e de calor liberado pela reação, proporcionadas pelo modelo, encontram-se respectivamente nas Figura 3.14 e Figura 3.15.

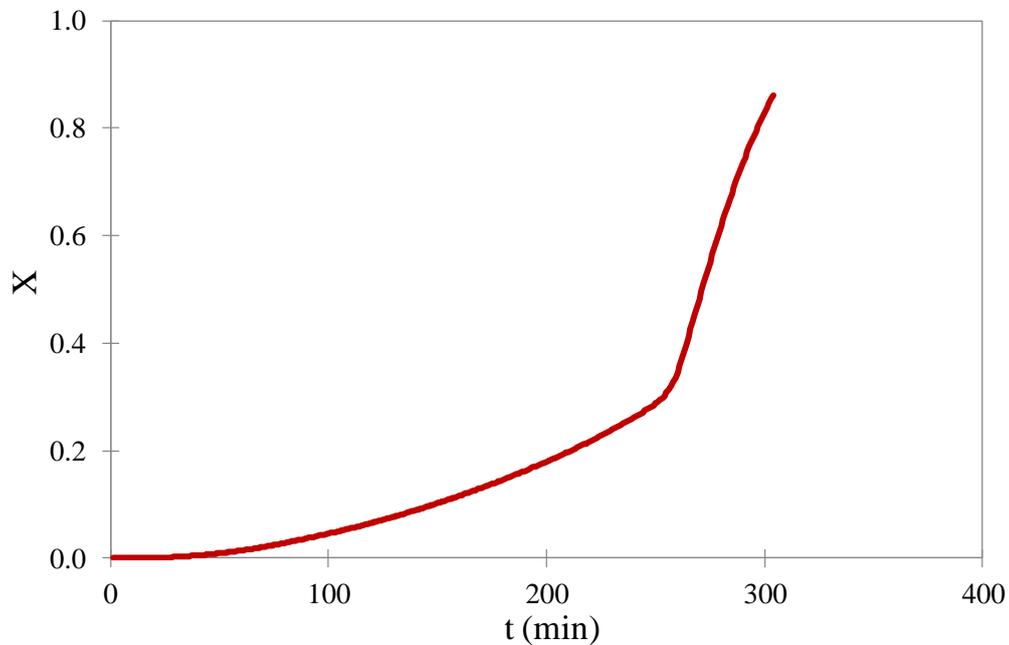


Figura 3.14 – Conversão de monômero variando com o tempo, de acordo com o modelo matemático, levando em consideração os dados operacionais da Corrida 2.

Assim como o perfil de calor liberado pela reação encontrado para a Corrida 1 (Figura 3.8), aquele obtido para a Corrida 2 também se autoacelera devido ao efeito gel. Porém, ao contrário do ocorrido anteriormente, a taxa reacional passa a declinar após a conversão crítica, o que é explicado pelo fato de as condições de temperatura e quantidade de iniciador não serem as ótimas para propiciar uma intensificação na reação, ao final da batelada.

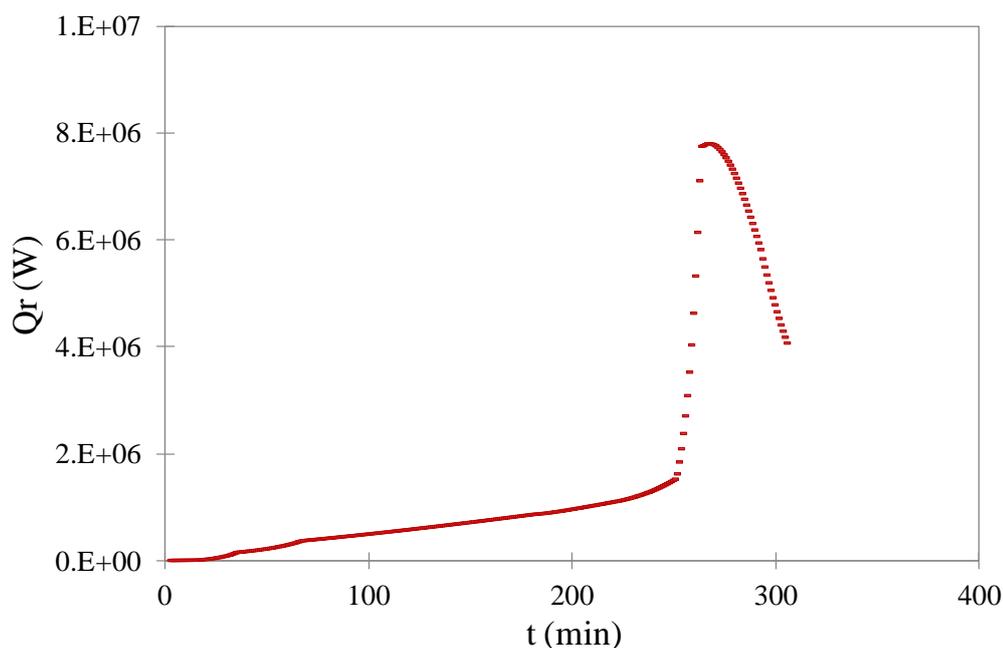


Figura 3.15 – Calor liberado pela reação ao longo do tempo, de acordo com o modelo matemático, levando em consideração os dados operacionais da Corrida 2.

3.6. Análise de Sensibilidade

Após a validação do modelo com os dados experimentais disponibilizados pela planta industrial, fez-se um estudo de sensibilidade paramétrica para verificar se o modelo é capaz de capturar os efeitos oriundos das mudanças das condições iniciais de processo. Por isso, variaram-se as massas dos iniciadores e do monômero adicionadas no início da reação e a temperatura da reação, como mostrado a seguir. Cabe ressaltar que estas perturbações ocorreram somente nas variáveis de entrada do modelo matemático, não existindo resultados experimentais para esses diferentes cenários. Para esta averiguação, foram aplicados os dados da Corrida 1 e com os dados da simulação, foram construídos os gráficos das Figura 3.16 a Figura 3.36.

A Tabela 3.11 mostra as concentrações dos iniciadores (massa de iniciador/massa de monômero) utilizadas nesta corrida e as novas concentrações definidas para a análise da sensibilidade do modelo. A Figura 3.16 ilustra as variações da conversão com o

tempo, quando se alteram as concentrações dos iniciadores. De acordo com esta ilustração, a conversão aumenta com a elevação na concentração dos três iniciadores em conjunto, o que pode ser explicado pelo fato de uma maior quantidade de iniciadores no meio reacional ocasionar um aumento na concentração de radicais gerados, fazendo a conversão e a taxa de reação aumentarem significativamente.

Avaliando cada um dos iniciadores separadamente, percebe-se que, acrescentando-se o Iniciador 3 sozinho ao reator (com uma quantidade 2,5 vezes maior do que a adicionada na Corrida 1), há menor conversão de monômero no início da reação, comparativamente à adição dos iniciadores 1 e 2 separadamente (ambos adicionados, também, com uma quantidade 2,5 vezes maior do que a da Corrida 1). Porém, percebe-se que, em um determinado instante de tempo, a conversão da reação que contemplava somente o Iniciador 3 (representada pela curva verde da Figura 3.16) atingiu conversões maiores do que a dos outros dois iniciadores em um mesmo tempo reacional. Este efeito pode ser explicado pelo fato do Iniciador 3 possuir um tempo de meia vida de aproximadamente 347 min, maior do que o do Iniciador 1 (com tempo de meia vida de, aproximadamente, 65 min) e o do Iniciador 2 (com tempo de meia vida de 37 min, aproximadamente). Ou seja, em baixos tempos de reação, por existir menor quantidade de radicais no meio onde apenas o Iniciador 3 foi adicionado, a reação ocorre efetivamente em menores proporções, quando comparada à reação em que apenas o Iniciador 1 ou 2 foi adicionado. Todavia, em um tempo maior de reação, enquanto a quantidade dos radicais no meio reacional que continha apenas o Iniciador 1 ou o Iniciador 2 fica menor, a quantidade de radicais no meio reacional onde houve acréscimo somente do Iniciador 3 fica maior, proporcionando um aumento da conversão e da taxa reacional a partir deste determinado instante.

A Figura 3.17 representa o perfil da pressão do reator com o tempo, quando se varia a concentração dos iniciadores adicionados no início da reação. O aumento da massa de iniciadores faz com que o monômero seja consumido mais rapidamente e, portanto, que a conversão crítica da reação seja atingida com maior velocidade, já que a conversão fica maior em um mesmo tempo reacional, conforme discutido na análise da Figura 3.16. Com isso, verifica-se que a queda na pressão do reator, relativa ao fim da fase rica em monômero, somada à queda na pressão do reator, referente à diminuição da

temperatura após o *kick* de temperatura, faz com que a pressão caia de forma mais acentuada, devido ao fim mais prematuro da fase monomérica.

Tabela 3.11 – Variação na concentração dos iniciadores para análise de sensibilidade do modelo.

	Conc. Iniciador 1 (kg de inic./kg de mon.)	Conc. Iniciador 2 (kg de inic./kg de mon.)	Conc. Iniciador 3 (kg de inic./kg de mon.)
Dados Industriais	$6,750 \times 10^{-5}$	$6,500 \times 10^{-5}$	$7,500 \times 10^{-5}$
Concentração Menor dos Iniciadores	$6,075 \times 10^{-5}$	$5,850 \times 10^{-5}$	$6,750 \times 10^{-5}$
Concentração Maior dos Iniciadores	$7,425 \times 10^{-5}$	$7,150 \times 10^{-5}$	$8,250 \times 10^{-5}$
Concentração Maior do Iniciador 1	$16,875 \times 10^{-5}$	0	0
Concentração Maior do Iniciador 2	0	$16,250 \times 10^{-5}$	0
Concentração Maior do Iniciador 3	0	0	$18,750 \times 10^{-5}$

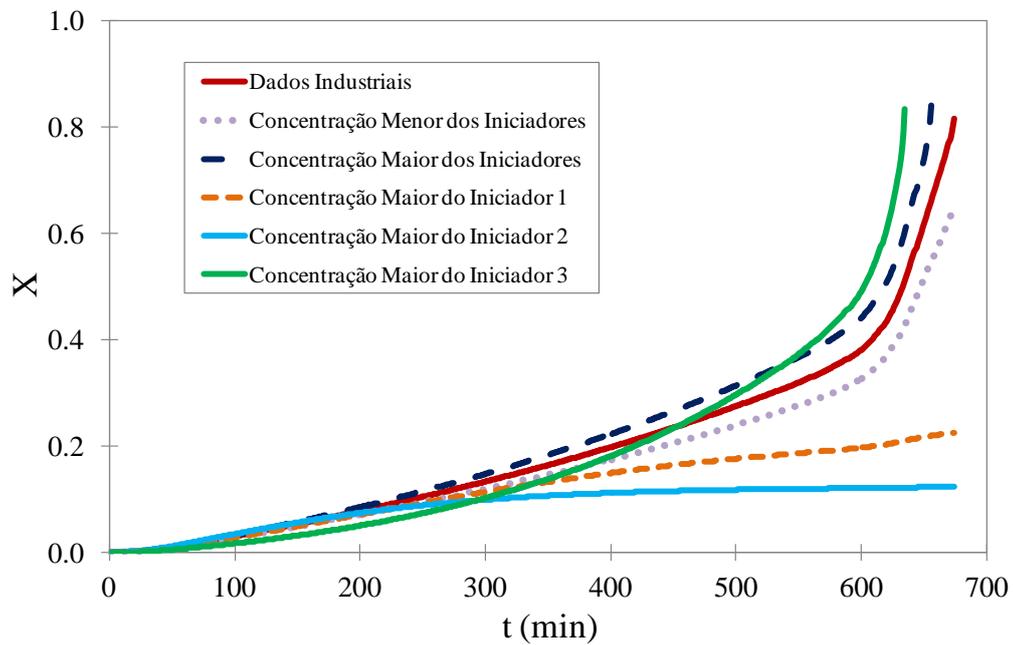


Figura 3.16 – Conversão da reação com o tempo, variando as concentrações de iniciadores adicionados no início da batelada.

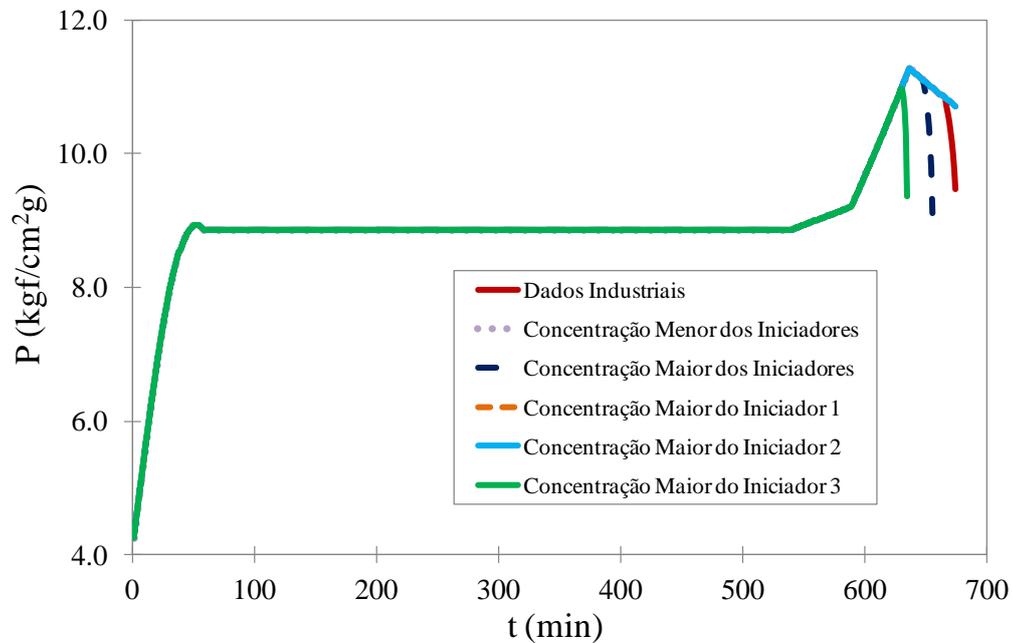


Figura 3.17 – Pressão do reator com o tempo, variando as concentrações de iniciadores adicionados no início da batelada.

As Figura 3.18 e Figura 3.19 ilustram as massas molares médias numérica e ponderal, respectivamente, como funções das diferentes concentrações de iniciadores adicionados. Nota-se que a tendência inicial das massas molares médias é de queda, devido ao aumento da temperatura reacional que provoca um aumento da etapa de terminação e, a partir de um determinado instante, os perfis das massas molares tendem a aumentar com o tempo por causa do efeito gel que diminui a etapa de terminação. A pequena variação das massas molares médias se deve ao fato de que elas são controladas pela transferência de cadeia para o monômero e, portanto, pela temperatura da reação. Para visualizar melhor esta pequena variação, a Figura 3.20 ilustra o perfil do valor K com as diferentes concentrações dos iniciadores. Por ser calculado a partir das massas molares médias (Equação (3.57)), praticamente não houve alteração desta propriedade polimérica.

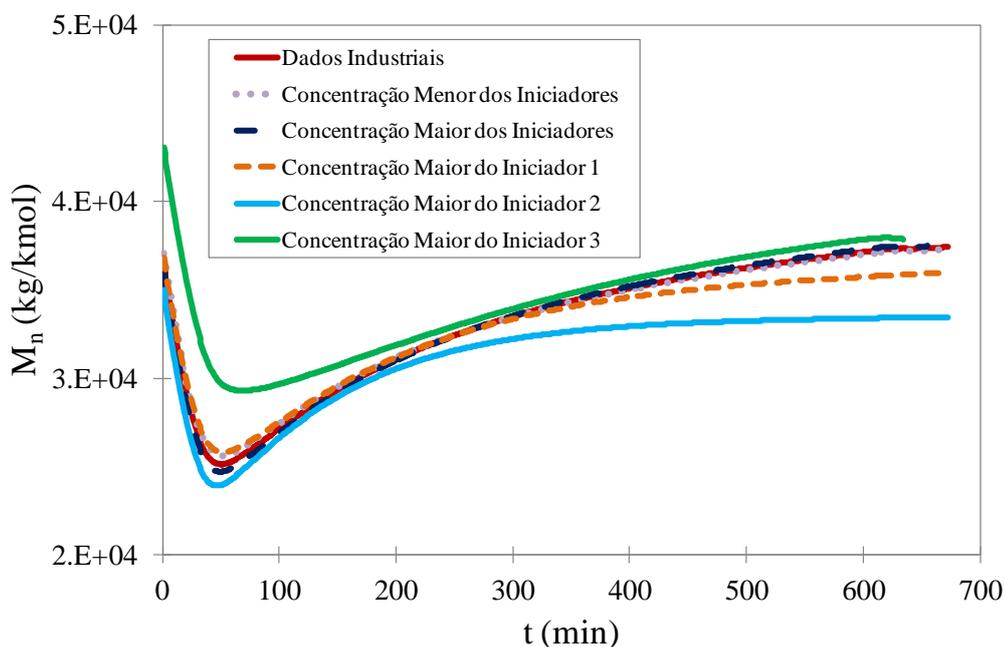


Figura 3.18 – Massa molar média numérica do polímero com o tempo, variando as concentrações de iniciadores adicionados no início da batelada.

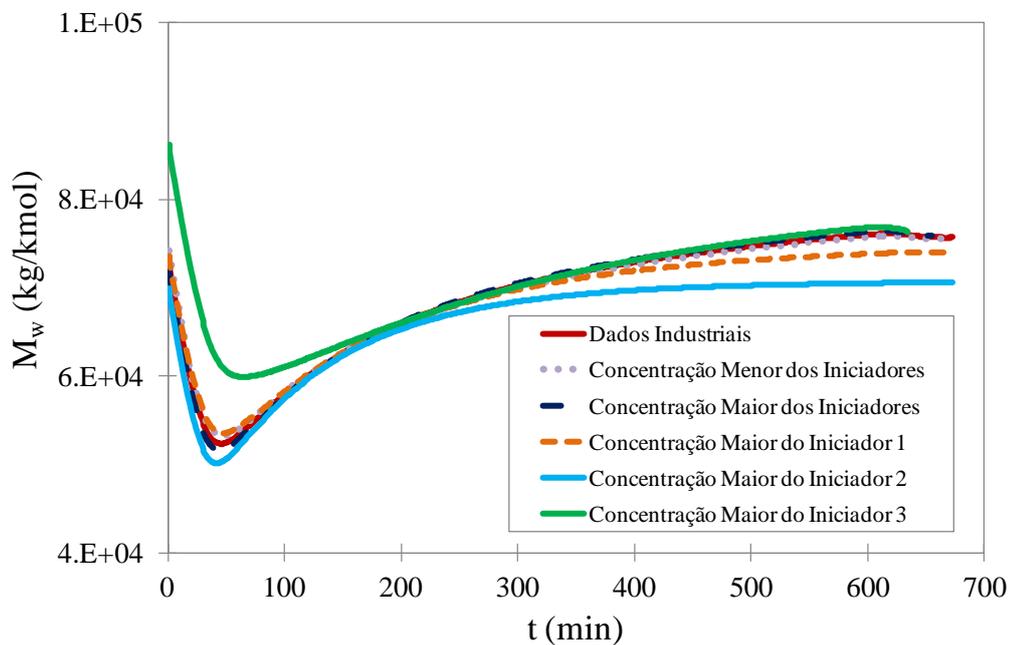


Figura 3.19 – Massa molar média ponderal do polímero com o tempo, variando as concentrações de iniciadores adicionados no início da batelada.

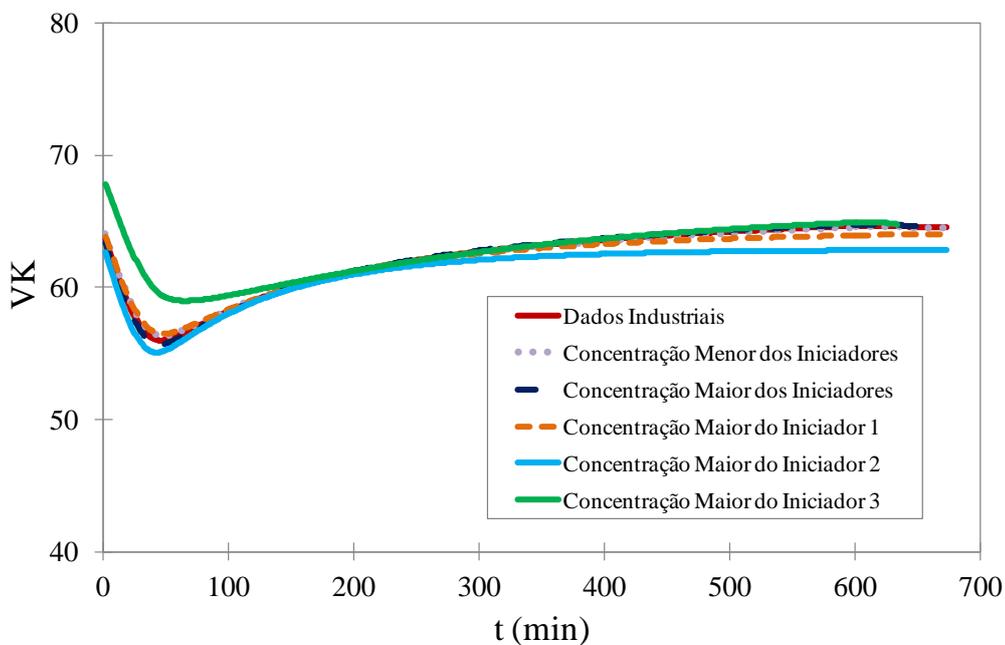


Figura 3.20 – Valor K do polímero com o tempo, variando as concentrações de iniciadores adicionados no início da batelada.

O índice de polidispersão é mostrado na Figura 3.21. Os perfis dinâmicos de IP estão intimamente relacionados com os perfis dinâmicos de M_n e M_w , obedecendo a Equação (3.56). De acordo com esta figura, o valor final do IP do polímero é de, aproximadamente, 2, estando coerente com o valor que as resinas de PVC apresentam (RODOLFO *et al.*, 2006). Observa-se que o índice de polidispersão varia com diferentes iniciadores adicionados ao processo, já que neste caso o balanço de iniciadores é alterado, produzindo polímeros com diferentes características ao longo da batelada.

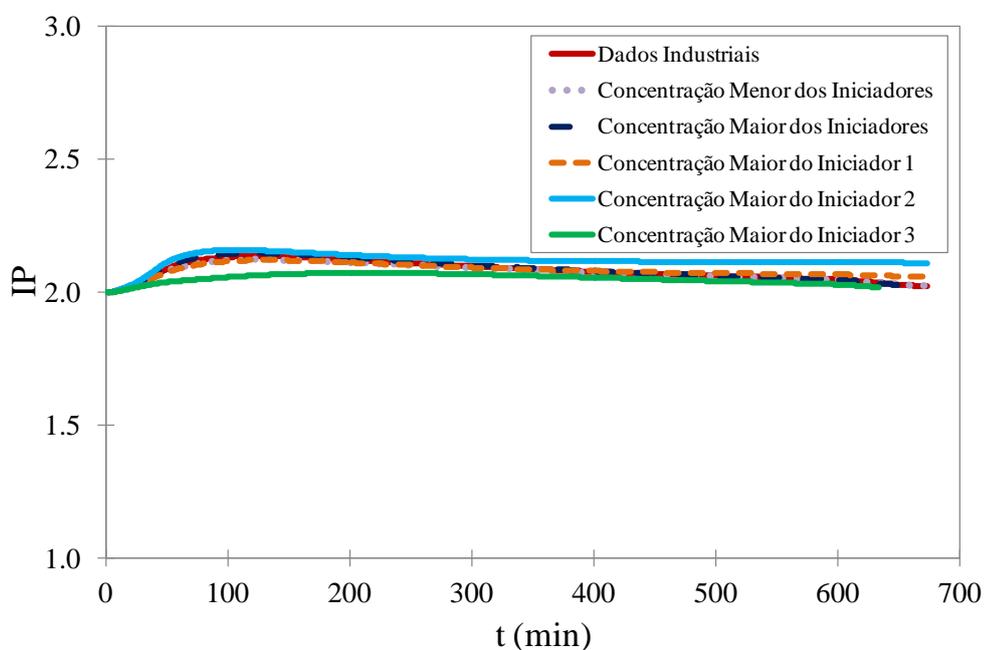


Figura 3.21 – Índice de polidispersão do polímero com o tempo, variando as concentrações de iniciadores adicionados no início da batelada.

Finalmente, a Figura 3.22 indica o calor liberado pela reação com o tempo. O calor da reação está intimamente relacionado com a taxa de reação. Portanto, se a etapa de propagação aumenta com o aumento da concentração dos iniciadores, a taxa de reação também aumenta, fazendo com que o calor de reação fique maior, o que é claramente demonstrado nesta figura. Conforme já descrito anteriormente, nota-se que as taxas de

liberação de calor aumentam com o tempo, por causa do efeito gel, resultante do aumento da concentração de polímero.

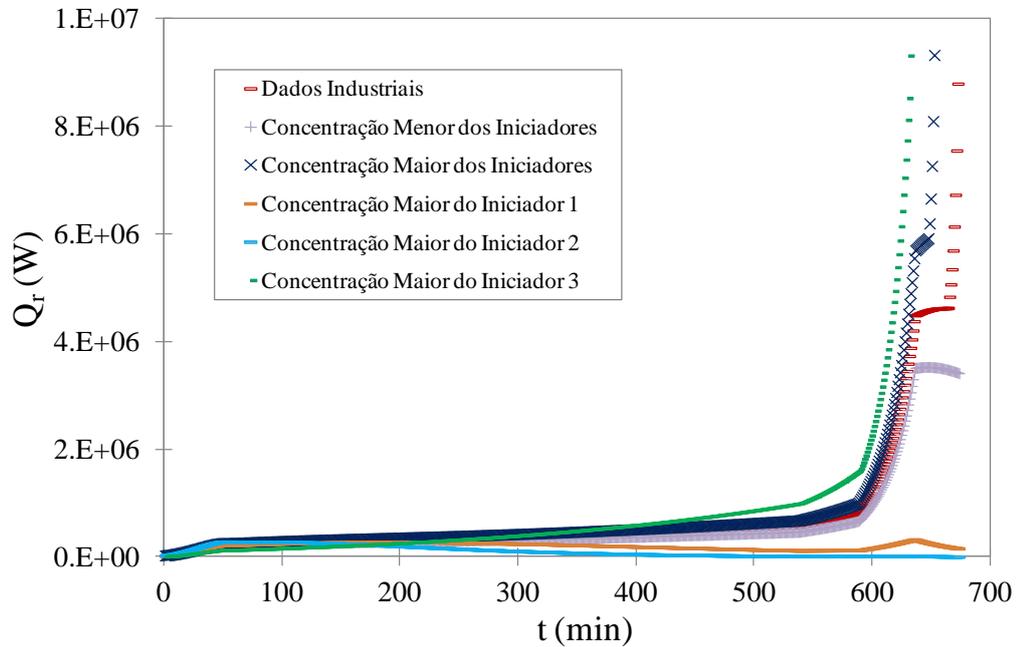


Figura 3.22 – Calor liberado pela reação com o tempo, variando as concentrações de iniciadores adicionados no início da batelada.

A massa de monômero inicial carregada ao reator também sofreu variações para análise da sensibilidade do modelo para esta variável. A Tabela 3.12 registra a massa de monômero utilizada pela Corrida 1 e as novas massas definidas, mostrando também as concentrações dos iniciadores (massa de iniciador/massa de monômero) obtidas para cada uma dessas variações de massa monomérica. Deve ser enfatizado que as massas dos iniciadores permaneceram as mesmas fornecidas originalmente pela unidade industrial (Corrida 1), conforme já definido na Tabela 3.4.

A Figura 3.23 mostra a variação da conversão da reação com o tempo, quando se modifica a massa de monômero adicionada ao processo. O aumento da massa de monômero diminui a concentração de iniciador, conforme mostrado na Tabela 3.12. Dessa forma, a quantidade de iniciadores fica relativamente menor. Isso provoca uma redução relativa das taxas de reação, fazendo a conversão diminuir, conforme ilustrado nesta figura.

Tabela 3.12 – Variação na massa de monômero, obtendo-se diferentes concentrações de iniciadores, para análise de sensibilidade do modelo.

	Massa de Monômero (kg)	Conc. Iniciador 1 (kg de inic./kg de mon.)	Conc. Iniciador 2 (kg de inic./kg de mon.)	Conc. Iniciador 3 (kg de inic./kg de mon.)
Dados Industriais	22.352,820	$6,750 \times 10^{-5}$	$6,500 \times 10^{-5}$	$7,500 \times 10^{-5}$
Massa Menor do Monômero	20.117,538	$7,500 \times 10^{-5}$	$7,222 \times 10^{-5}$	$8,333 \times 10^{-5}$
Massa Maior do Monômero	24.588,100	$6,136 \times 10^{-5}$	$5,909 \times 10^{-5}$	$6,818 \times 10^{-5}$

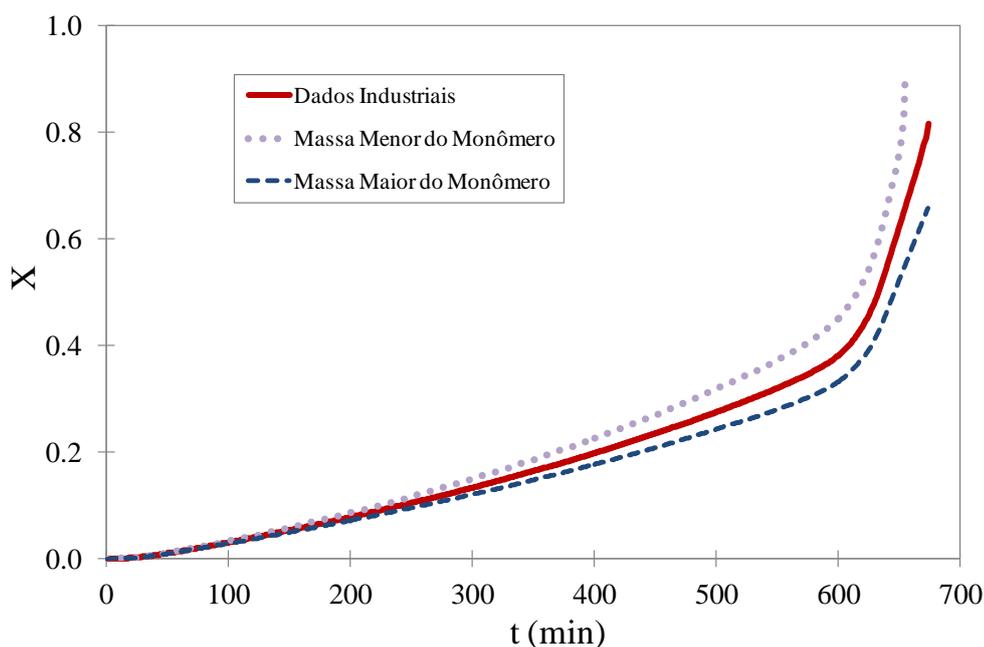


Figura 3.23 – Conversão da reação com o tempo, variando a massa de monômero adicionada no início da batelada.

A Figura 3.24 retrata os perfis dinâmicos da pressão do reator. De forma análoga à mostrada anteriormente, a diminuição na massa de monômero adicionada ao reator faz a

conversão da reação ser maior, atingindo a conversão crítica mais rapidamente. Com isso, a pressão do reator apresenta uma queda mais acentuada, conforme pode ser visto nesta figura.

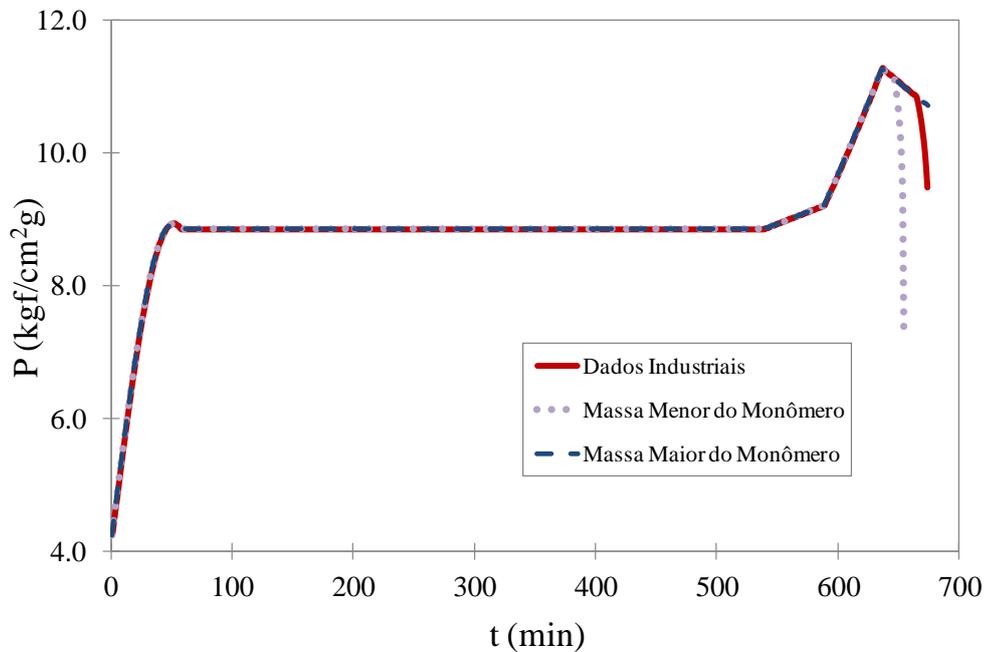


Figura 3.24 – Pressão do reator com o tempo, variando a massa de monômero adicionada no início da batelada.

As Figura 3.25 e Figura 3.26 apresentam os perfis das massas médias molares numérica e ponderal do polímero formado. Percebe-se que estes valores de M_n e M_w não sofrem grandes alterações com a variação na quantidade de monômero adicionada ao reator. Isto se deve ao fato de estas variáveis não serem muito sensíveis às variações do monômero nem dos iniciadores, mas sim à temperatura da reação (XIE *et. al.*, 1991b), como já explicado. Esta baixa variação também pode ser observada pelos valores K obtidos, vide Figura 3.27.

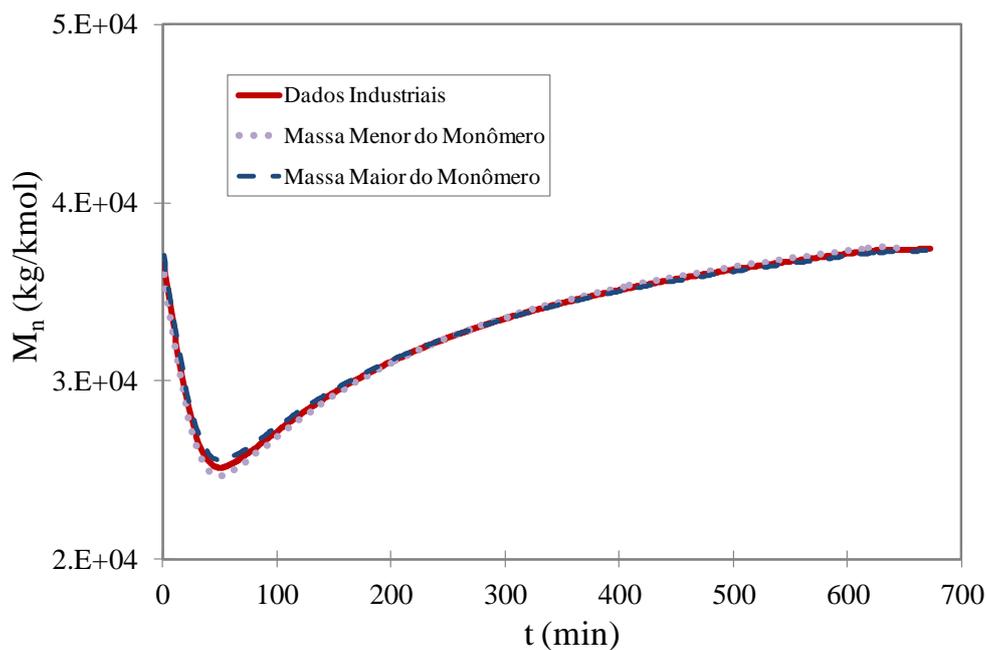


Figura 3.25 – Massa molar média numérica do polímero com o tempo, variando a massa de monômero adicionada no início da batelada.

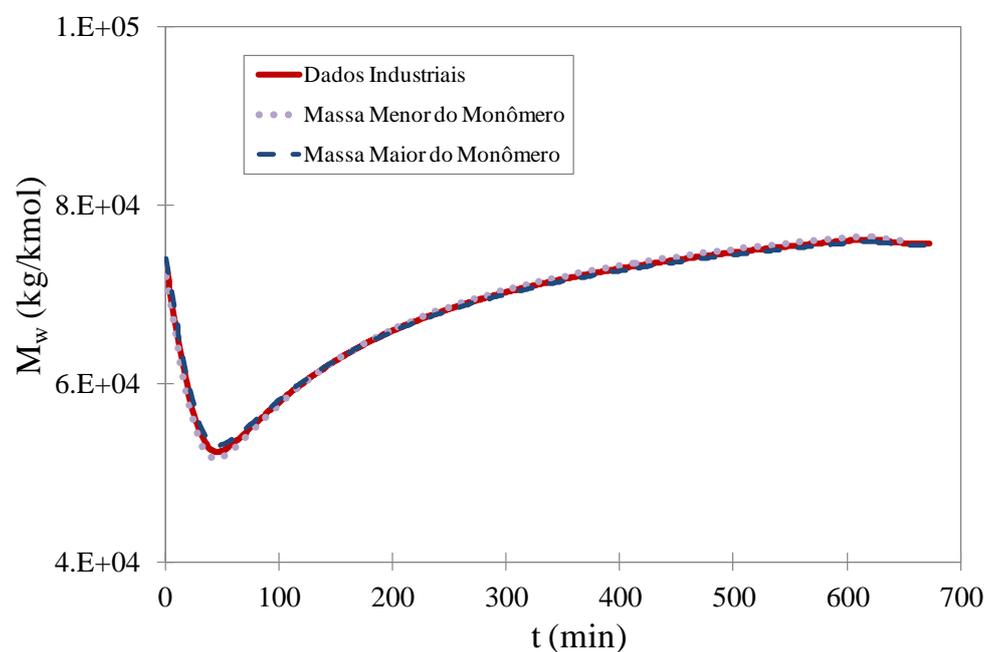


Figura 3.26 – Massa molar média ponderal do polímero com o tempo, variando a massa de monômero adicionada no início da batelada.

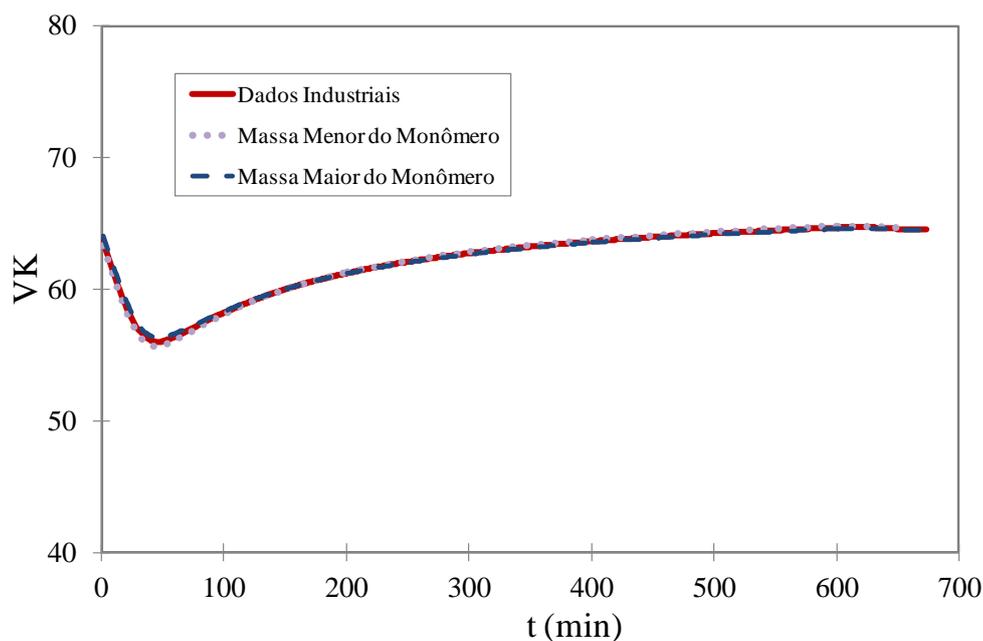


Figura 3.27 – Valor K do polímero com o tempo, variando a massa de monômero adicionada no início da batelada.

A Figura 3.28 ilustra os perfis do índice de polidispersão com a variação da quantidade de monômero adicionada ao reator. O valor final de IP continuou sempre muito próximo de 2 e praticamente não variou com a quantidade de monômero adicionada ao reator, indicando que a proporção nas variações de M_w e M_n foram semelhantes ao longo da polimerização, conforme visto nas Figura 3.25 e Figura 3.26. Esse efeito já era esperado, como discutido anteriormente.

Para finalizar o estudo da influência da variação da massa de monômero, a Figura 3.29 mostra que o calor da reação é relativamente insensível às mudanças da massa inicial de monômero até o desaparecimento da fase monomérica, como já poderia ser esperado. Isso ocorre porque as taxas de reação dependem, basicamente, da quantidade total de radicais livres gerados, que não muda muito nas condições analisadas, já que as massas dos iniciadores foram mantidas constantes. Após a conversão crítica, já não mais existe a fase monomérica e percebe-se que a diminuição da massa de monômero aumentou significativamente o calor da reação, o que se deve ao fato de a reação atingir conversões bem maiores para este caso.

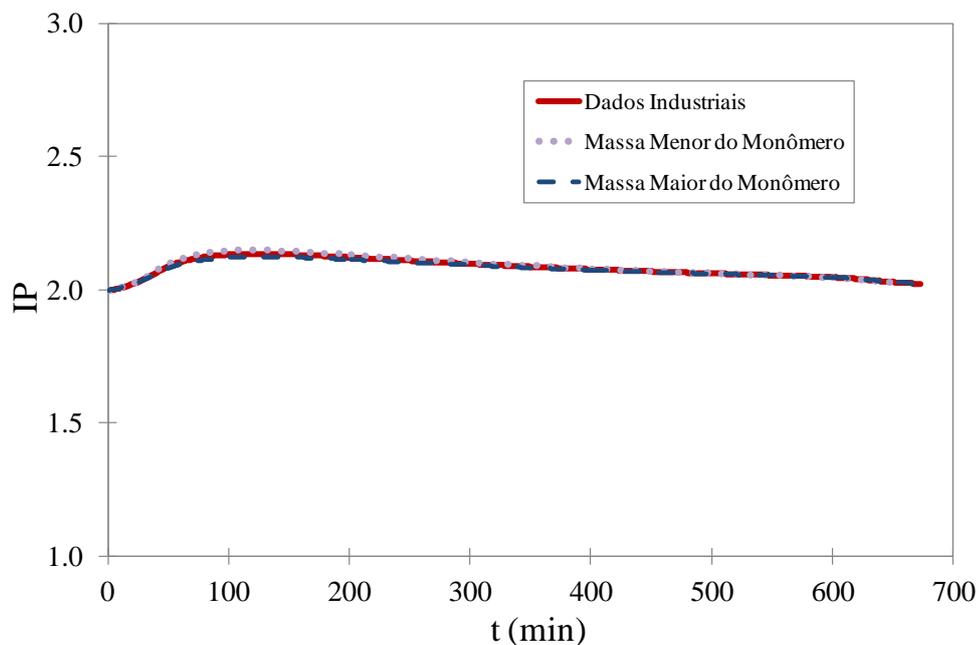


Figura 3.28 – Índice de polidispersão do polímero com o tempo, variando a massa de monômero adicionada no início da batelada.

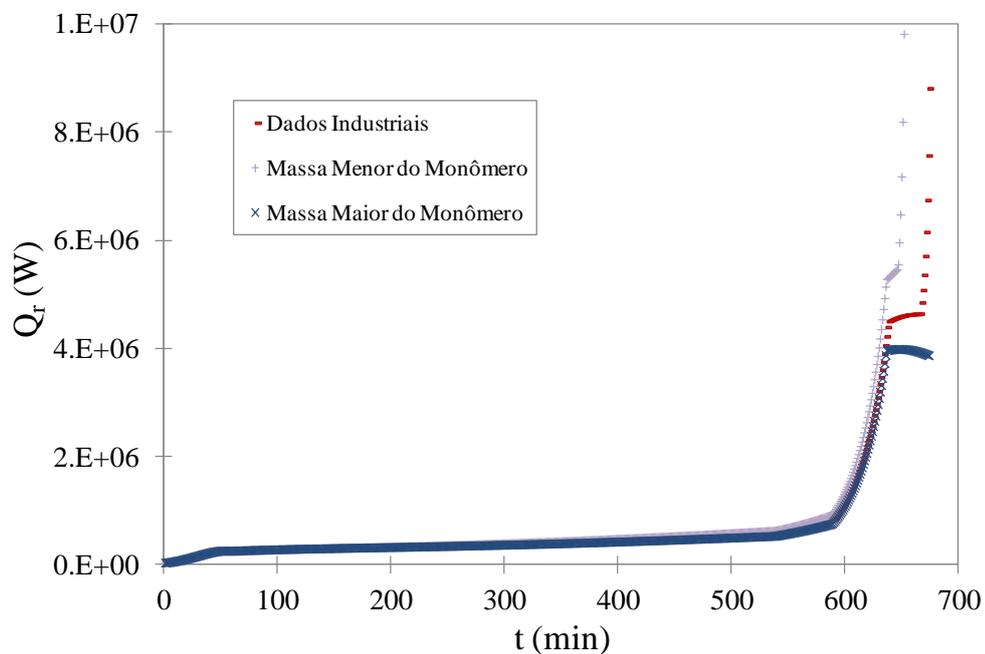


Figura 3.29 – Calor liberado pela reação com o tempo, variando a massa de monômero adicionada no início da batelada.

Outra análise feita foi a da sensibilidade do modelo a variações na temperatura da reação. A Tabela 3.13 indica quais temperaturas foram utilizadas para este estudo. A Figura 3.30 relaciona as curvas de conversão no tempo para diferentes temperaturas reacionais. Pode-se dizer que um incremento na temperatura acarreta um grande acréscimo na conversão da reação, o que se deve ao fato de que esta variável aumenta a decomposição dos iniciadores e as constantes cinéticas das etapas da reação, comprometendo a segurança da operação do processo, pois o controle da temperatura reacional torna-se mais difícil.

Tabela 3.13 – Variação na temperatura reacional, para análise de sensibilidade do modelo.

	Temperatura da reação (°C)
Dados Industriais	60
Menor Temperatura	50
Maior Temperatura	70

A Figura 3.31 complementa essa avaliação, indicando a variação da pressão do reator com o tempo. Com uma maior temperatura reacional e um conseqüente aumento na conversão, tem-se uma queda na pressão do reator mais rápida, por atingir a conversão crítica de forma mais ágil. Pode-se nem mesmo chegar ao tempo de *kick* da temperatura da reação, conforme ocorre com a curva referente à temperatura maior (de 70 °C), na qual a reação termina antes deste tempo.

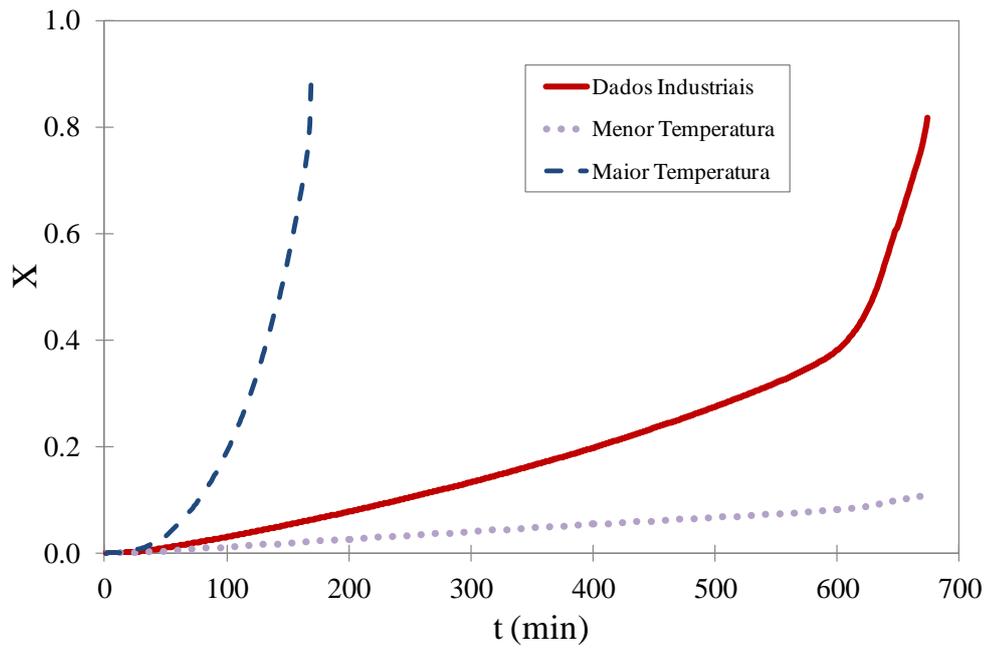


Figura 3.30 – Conversão da reação com o tempo, variando a temperatura do reator.

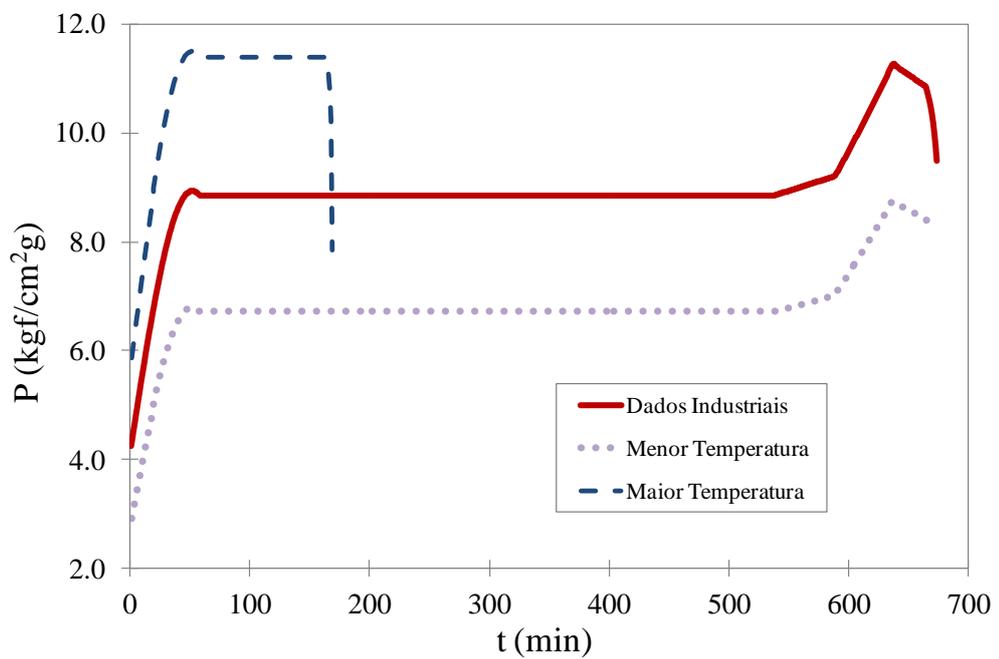


Figura 3.31 – Pressão do reator com o tempo, variando a temperatura do reator.

As variações das massas molares médias numérica e ponderal com o tempo estão ilustradas nas Figura 3.32 e Figura 3.33. Confirma-se que o acréscimo na temperatura também propicia um aumento na etapa de terminação e de transferência de cadeia para o monômero, fazendo com que as massas molares (M_n e M_w) fiquem menores, o que pode ser verificado no início da polimerização, até o instante em que o efeito gel fica suficientemente intenso a ponto de proporcionar a diminuição da etapa de terminação e consequente aumento da cadeia polimérica produzida. Conforme já citado anteriormente, a sensibilidade das massas molares médias com a temperatura é muito maior do que em relação às massas de iniciadores e de monômero. Resultado semelhante foi verificado nos perfis dos valores K , representados pela Figura 3.34, que também sofreram apreciável alteração com a temperatura, conforme já era esperado.

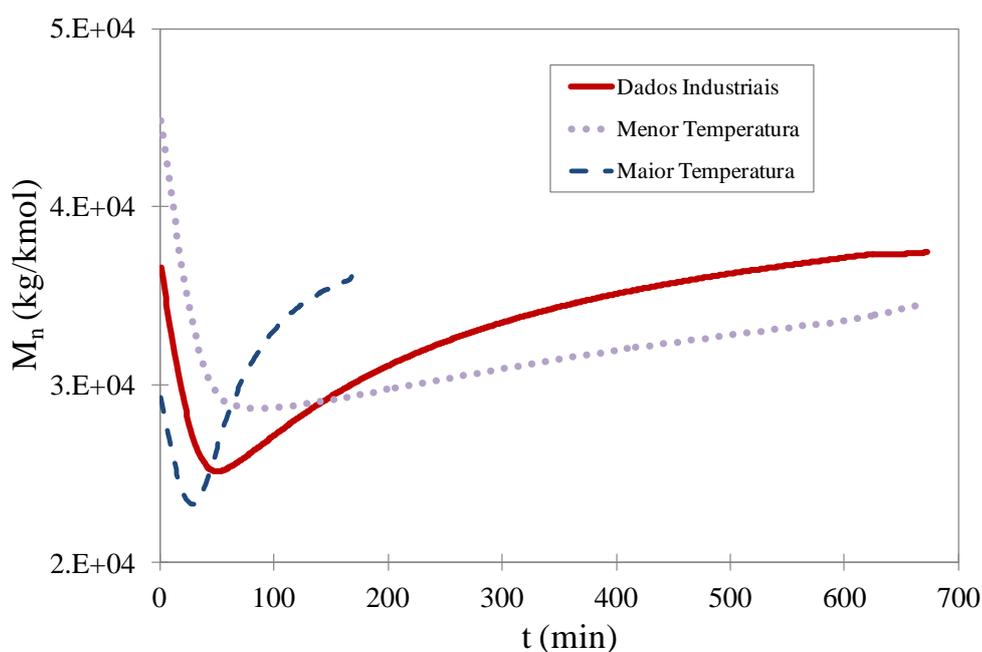


Figura 3.32 – Massa molar média numérica do polímero com o tempo, variando a temperatura do reator.

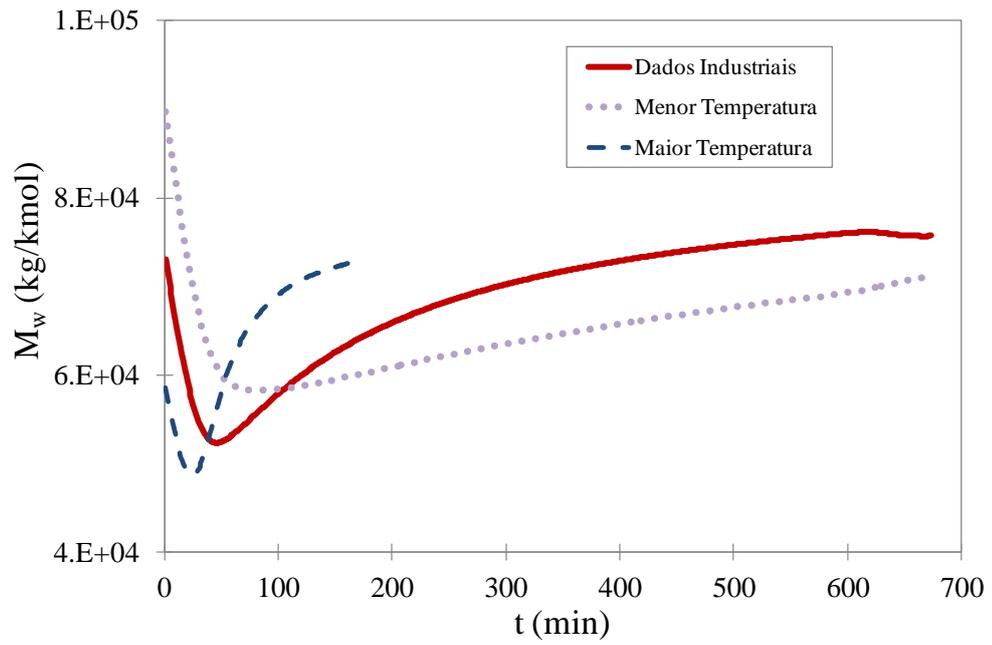


Figura 3.33 – Massa molar média ponderal do polímero com o tempo, variando a temperatura do reator.

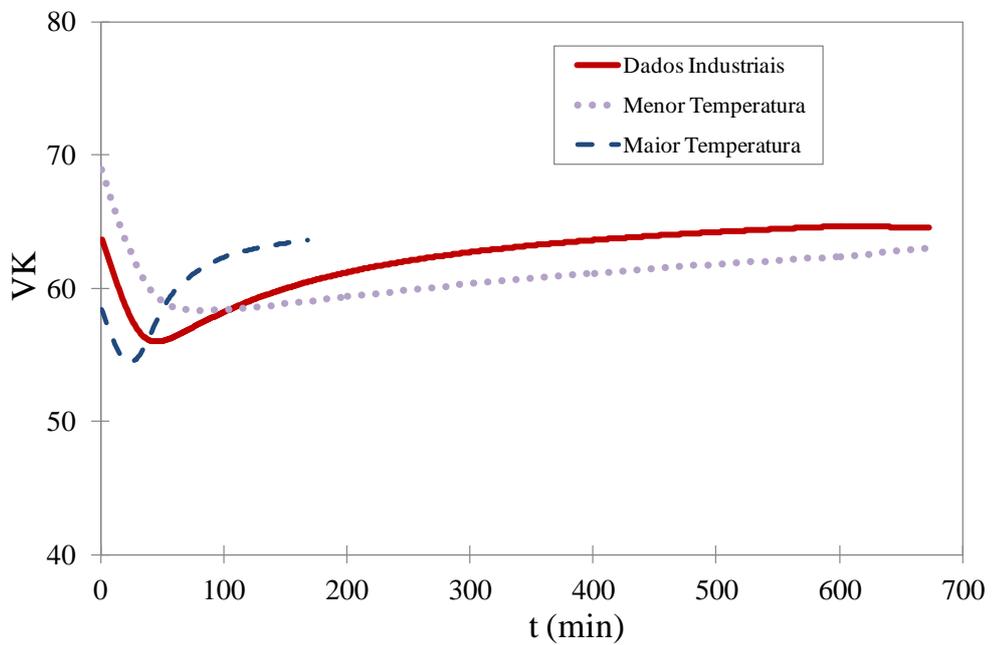


Figura 3.34 – Valor K do polímero com o tempo, variando a temperatura do reator.

A Figura 3.35 ilustra o perfil do índice de polidispersão do polímero formado com o tempo. Esta figura demonstra que o valor final de IP novamente está sempre próximo de 2, o que concorda com os dados da literatura (RODOLFO *et al.*, 2006).

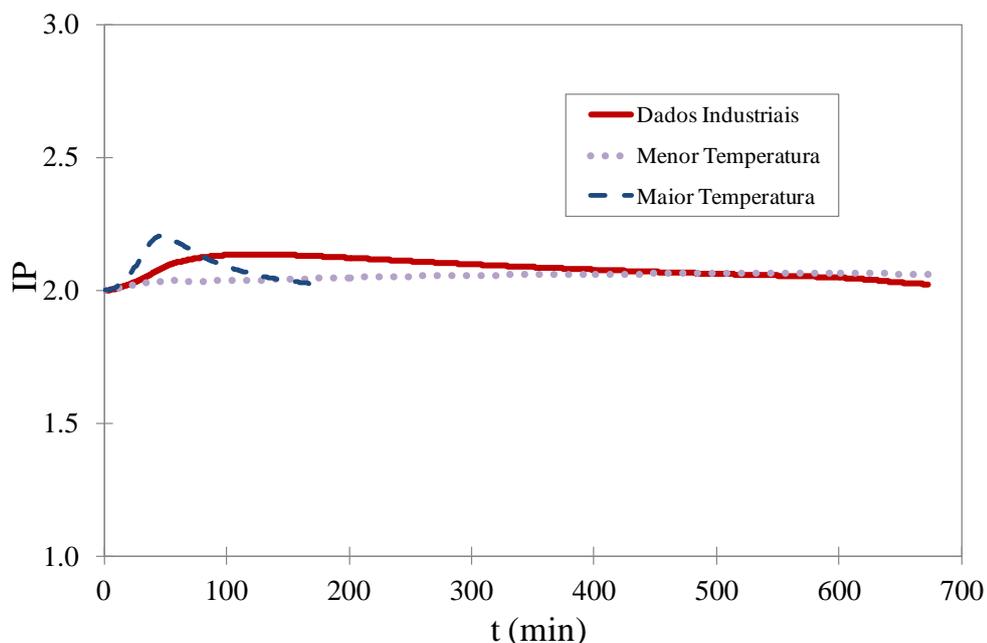


Figura 3.35 – Índice de polidispersão do polímero com o tempo, variando a temperatura do reator.

Para finalizar, a Figura 3.36 mostra o perfil de liberação do calor de reação com o tempo. Como era previsto, a temperatura da reação mais alta faz o calor liberado pela polimerização aumentar bastante, em virtude do aumento das taxas de reação e consequente aumento da conversão reacional, conforme mostrado na Figura 3.30. Então, pelo fato da reação ser exotérmica, um aumento em sua conversão reacional implica em um aumento no calor liberado por esta reação.

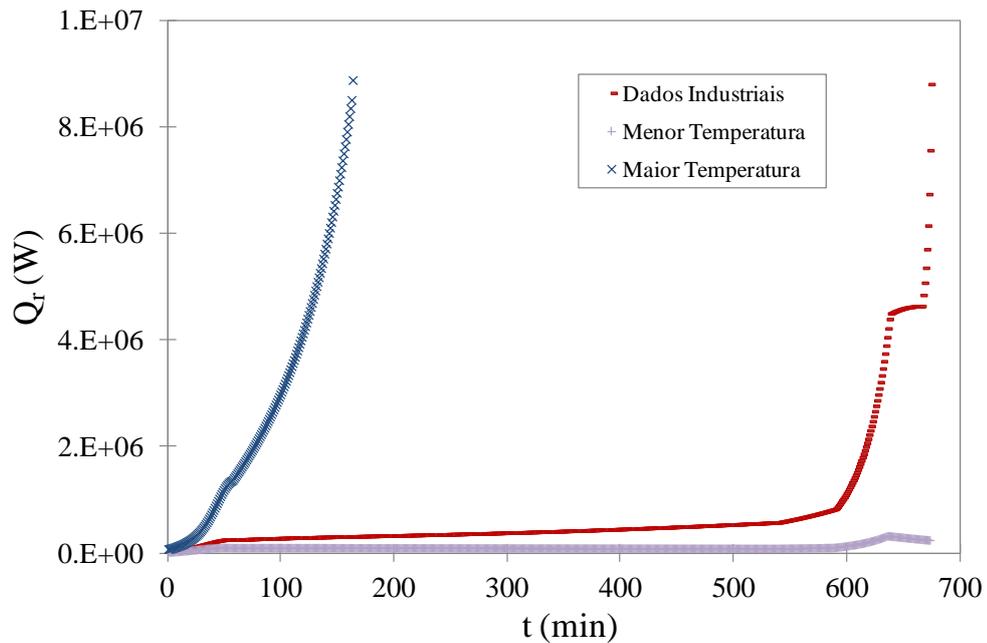


Figura 3.36 – Calor liberado pela reação com o tempo, variando a temperatura do reator.

Portanto, O conjunto de figuras aqui apresentado (Figura 3.16 a Figura 3.36) indica que o modelo matemático reproduz adequadamente o conhecimento disponível sobre a operação desses sistemas de reação e é bastante confiável, podendo ser utilizado para a otimização da polimerização em suspensão do MVC.

3.7. Análise da Válvula de Segurança

O modelo matemático desenvolvido possibilitou também o dimensionamento da válvula de segurança de pressão (PSV) do reator, visando a uma maior segurança operacional. Com isto pôde-se estudar como a pressão do reator se comporta quando é perdido o controle da reação de polimerização do PVC (fenômeno chamado *runaway*) em diferentes instantes da batelada.

Para simular o cenário de *runway*, o modelo, em um determinado momento (t_v) definido para o estudo em questão, passava a calcular a temperatura do sistema com um

balanço de energia, sem contabilizar a remoção do calor pela camisa de resfriamento (*runaway* adiabático):

$$\frac{dT_r}{dt} = \frac{Q_r - y_m F_{saída} \Delta H_{v_m} - y_w F_{saída} \Delta H_{v_w}}{M_m MM_m cp_m + \mu_l MM_m cp_p + M_{\text{água}} MM_w cp_w} \quad (3.85)$$

Dessa forma, o controle da temperatura reacional era perdido, fazendo consequentemente a pressão do sistema subir. Portanto, a válvula PSV deveria abrir e ser capaz de manter a pressão abaixo da pressão máxima permitível para a operação do reator. Assim, a PSV deveria assegurar que:

$$P < P_{\max} \quad (3.86)$$

Para fins de ilustração do projeto da PSV, foram propostos os dados de projeto apresentados na Tabela 3.14. Com a definição das pressões de *set* da válvula (pressão de abertura) e da máxima pressão admissível de operação, foram obtidas as Figura 3.37 a Figura 3.39, tomando-se para cada uma delas um valor fixo do coeficiente da válvula (C_v) e variando-se o tempo em que o controle da reação é perdido (t_v).

Primeiramente, fez-se uma análise de sensibilidade dos valores de C_v no modelo. Então, escolheu-se $C_v = 500$ e variou-se o tempo em que o controle da reação é perdido, obtendo-se nesse caso a Figura 3.37. Em seguida, o valor de C_v foi alterado para 300, para verificar se a PSV com um orifício de passagem menor asseguraria o controle da pressão reacional, chegando-se ao gráfico da Figura 3.38. Percebe-se que as PSVs com estes C_v são capazes de controlar a pressão da reação, não permitindo que a pressão máxima admissível seja ultrapassada.

Tabela 3.14 – Estimativas para o Dimensionamento da PSV

	Valores Estimados	Unidades
P_{set}	11,0	kgf/cm ² g
P_{\max}	14,0	kgf/cm ² g

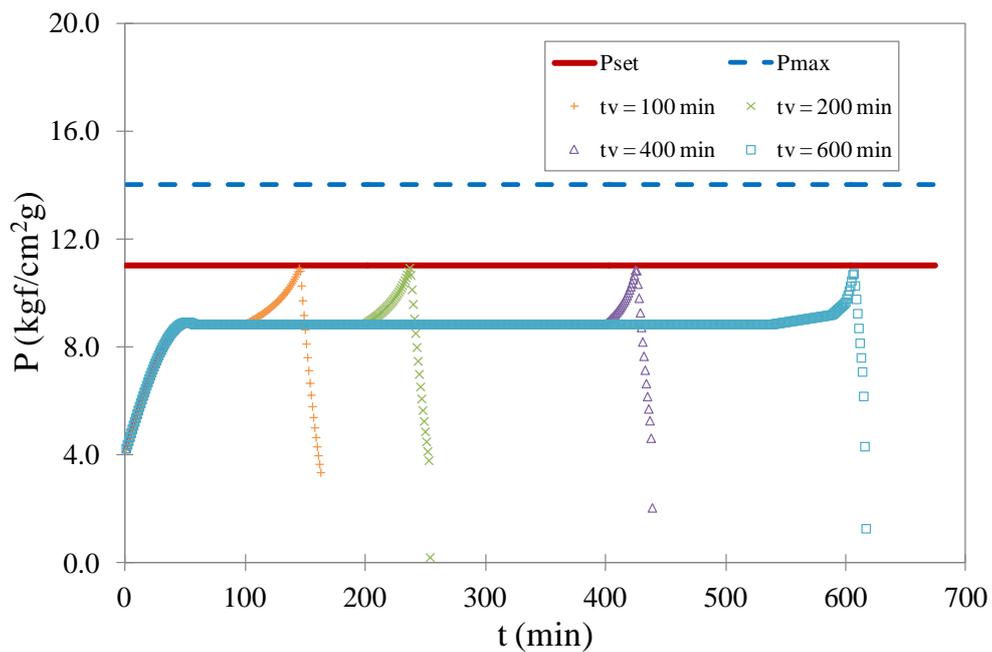


Figura 3.37 – Pressão do reator com o tempo, quando o sistema reacional perde o controle em diferentes tempos (t_v) e a válvula de segurança (com um C_v de 500) abre para controlar a pressão.

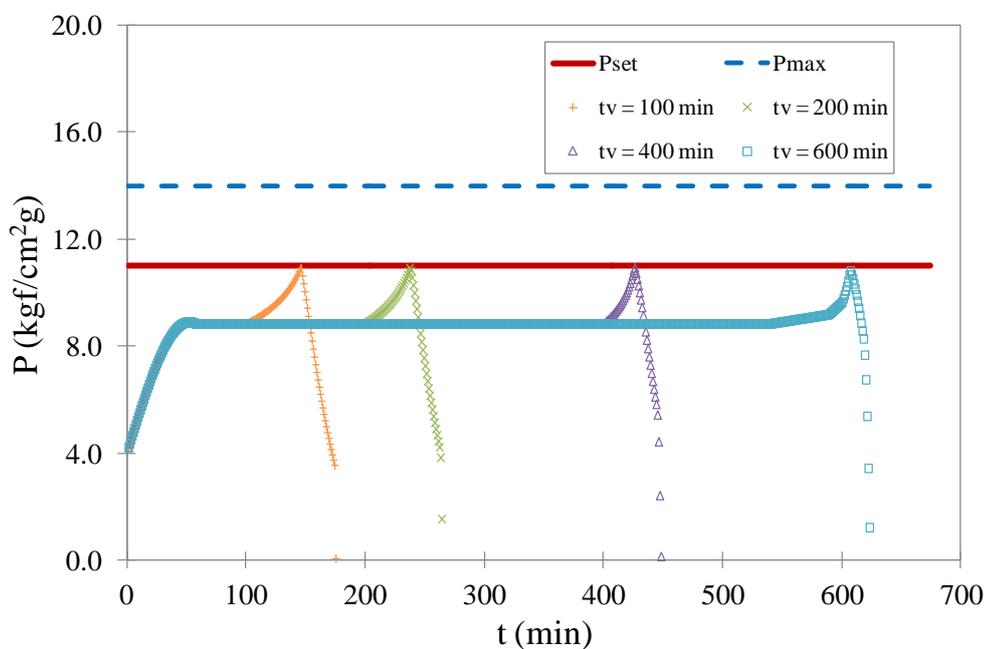


Figura 3.38 – Pressão do reator com o tempo, quando o sistema reacional perde o controle em diferentes tempos (t_v) e a válvula de segurança (com um C_v de 300) abre para controlar a pressão.

Porém, as Figura 3.37 e Figura 3.38 parecem mostrar que as válvulas estão superdimensionadas, pois, assim que a pressão do reator atinge a pressão de *set*, as PSVs abrem e aliviam o reator praticamente de forma instantânea. Então, fez-se necessário a análise de uma PSV com orifício de passagem menor. A Figura 3.39 ilustra o comportamento do sistema quando o $C_v = 200$ é empregado. Nota-se que a PSV teve a capacidade de diminuir a pressão no reator para os casos em que os tempos de perda de controle do reator (t_v) foram fixados em 100, 200 e 400 minutos de reação. Já para o tempo, t_v , maior (600 minutos), a PSV demonstrou-se subdimensionada, uma vez que não foi mais eficiente para o controle da pressão, permitindo que a mesma ultrapassasse o valor máximo admitido.

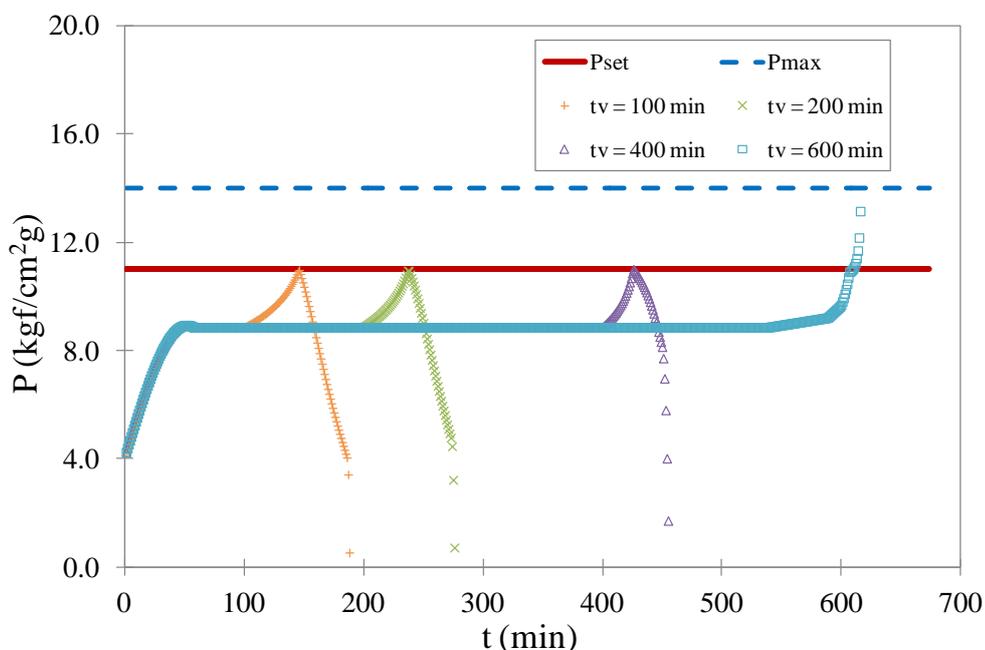


Figura 3.39 – Pressão do reator com o tempo, quando o sistema reacional perde o controle em diferentes tempos (t_v) e a válvula de segurança (com um C_v de 200) abre para controlar a pressão.

Os resultados acima indicam que, para um determinado sistema, uma mesma PSV pode ser eficaz ou não, dependendo do tempo em que se perde o controle da reação. O descontrole pode ser contornado mais facilmente no início da reação, conforme demonstrado na Figura 3.39. Este resultado pode ser explicado analisando-se a curva do

calor de reação como função do tempo desta mesma Corrida 1, que não apresenta problemas de *runway* (Figura 3.8) e indica um aumento no calor de reação com o passar do tempo, tornando mais difícil o controle da pressão quando se perde o controle da temperatura em tempos mais elevados. Além disso, nos instantes iniciais há bastante monômero livre, o que facilita a remoção de calor por vaporização do MVC durante o descarregamento do reator, quando a PSV abre. Com os argumentos expostos acima, pode-se afirmar que a dimensão ideal para a PSV do sistema analisado e nas condições analisadas deverá ter um valor de C_v entre 200 e 300. Esse estudo é particularmente interessante porque nunca foi reportado na literatura e revela um aspecto inusitado sobre o dimensionamento das válvulas de segurança em sistemas de polimerização, indicando que os momentos críticos de operação podem ser os momentos mais avançados da reação.

3.8. Otimização do Modelo

De acordo com os resultados obtidos nas seções anteriores, confirma-se que o modelo matemático é confiável e reproduz corretamente a reação de produção de PVC da unidade industrial. Então, o mesmo pode ser adotado para a otimização do processo de polimerização em suspensão do cloreto de vinila, visando a um aumento de sua produtividade.

Conforme já discutido na Figura 3.8 da Corrida 1, o calor da reação, que representa a taxa de polimerização do MVC, aponta que na maior parte do tempo a taxa de reação é baixa, fazendo com que a polimerização ocorra em pequenas proporções, passando a ocorrer mais pronunciadamente no final da batelada devido ao efeito gel. Assim, o sistema de resfriamento da camisa do reator permanece superdimensionado durante praticamente toda reação, sendo utilizado em sua capacidade dimensional apenas no instante do pico de calor liberado.

Através desta análise, compreende-se que uma forma eficaz de aumentar a produtividade da polimerização em suspensão do MVC seria tornar o calor liberado pela polimerização constante e igual ao maior valor possível. Isso indicaria uma taxa de

reação alta e constante ao longo do tempo, produzindo-se uma maior quantidade de polímero num mesmo intervalo de tempo ou a mesma quantidade de polímero em um menor intervalo de tempo.

Segundo essa estratégia, o calor liberado desejado ao longo do tempo (Q_{des}) deveria ser constante. Com isso, se Q_r for constante, será alcançada a maior produção possível para este sistema e será feito o melhor aproveitamento do trocador de calor responsável pelo controle da temperatura do reator, possibilitando que se exija deste equipamento a mesma capacidade de troca térmica durante toda a batelada.

Uma maneira efetiva de tornar o calor liberado constante no decorrer da polimerização é adicionar iniciador ao longo da batelada. Esta prática, conforme discutido no Capítulo 2, foi patenteada por VAN SWIETEN *et al.* (2003); porém, a vazão deste composto era preferencialmente constante, o que não representa a maior eficiência para aumento da produtividade do reator. Então, será usada como variável manipulada do modelo de otimização a vazão de iniciador, encontrando-se, após o estudo, o perfil ótimo deste composto que deverá ser adicionado ao sistema reacional para que obtenha a mesma quantidade de polímero encontrada no modelo validado da Corrida 1, no menor tempo possível.

Função Objetivo

A função objetivo é representada por uma expressão matemática que objetivamos otimizar (minimizar ou maximizar) por meio da manipulação das variáveis ou parâmetros do processo, que são variáveis independentes presentes na função. Nesta dissertação, a variável manipulada para minimizar a função objetivo será a vazão de iniciador, conforme já citado.

A função objetivo deste trabalho, a ser otimizada através de sua minimização, terá dois termos: um que visa diminuir a diferença entre o calor da reação calculado pelo modelo (Q_r) e o calor da reação desejado (Q_{des}), sendo Q_{des} constante, conforme discutido anteriormente; e outro termo relacionado à propriedade do polímero produzido, representado pelo valor K , para que o mesmo fique dentro das especificações necessárias à comercialização. Este último termo visa à minimização entre o valor K calculado pelo modelo (VK) e o valor K especificado para o produto (VK_{des}). A função

objetivo, F_{obj} , pode ser dada, portanto, na forma de uma equação diferencial, que possibilita integrar os desvios ao longo de toda a polimerização, não focalizando apenas um ponto em particular:

$$\frac{dF_{obj}}{dt} = \eta_1 \frac{(VK - VK_{des})^2}{VK_{des}^2} + \eta_2 \frac{(Q_r - Q_{des})^2}{Q_{des}^2} \quad (3.87)$$

sendo $\eta_1 > 0$ e $\eta_2 > 0$ os pesos atribuídos ao valor K e ao calor liberado pela reação, de acordo com a importância que se deseja para cada uma dessas duas variáveis, de tal forma que:

$$\eta_1 + \eta_2 = 1 \quad (3.88)$$

A Equação (3.87) foi, então, adicionada ao modelo validado e a função objetivo é mais uma de suas saídas. Da forma em que foi escrita, esta função mede a diferença entre as variáveis de interesse (VK e Q_r) e seus respectivos valores desejados (VK_{des} e Q_{des}) e a sua condição inicial foi considerada igual a zero. Os termos foram elevados ao quadrado para sempre resultarem em valores positivos, tendo sido divididos por VK_{des} e Q_{des} para ficarem adimensionais e com grandezas semelhantes, o que possibilitou a soma dos mesmos. Portanto, dF_{obj}/dt é sempre maior do que zero, indicando que a F_{obj} aumenta continuamente com o tempo reacional. Então, ao final da batelada, a função objetivo alcança seu maior valor possível e este valor de F_{obj} , calculado no fim da reação, servirá de entrada para a rotina de otimização, para ser minimizado.

Além do valor K e do calor da reação, o tempo e a conversão também são variáveis de interesse para a otimização do modelo, por estarem diretamente relacionadas com o aumento da produtividade operacional. Em outras palavras, quanto menor o tempo e maior a conversão da reação, maior será a produção de PVC por batelada. Então, estas variáveis também foram contabilizadas na função objetivo, de forma a aumentar o valor desta função, quando representarem um efeito negativo para o processo, e diminuir o valor da função, quando representarem um efeito positivo para o processo, conforme descrito a seguir.

Se $X < 80\%$ (sendo 80% a conversão obtida no reator da unidade industrial da Corrida 1), ocorrerá uma perda na produtividade; portanto, deve-se considerar um efeito negativo para a função objetivo, elevando o seu valor, através da soma de um termo que aumenta com a diminuição da conversão reacional:

$$F_{obj1} = F_{obj} + \eta_3 \frac{(X - 0,80)^2}{0,80^2} \quad (3.89)$$

Se $X > 80\%$, o efeito na produtividade será positivo; então, a função objetivo deverá ficar menor, subtraindo-se da F_{obj} um termo que aumenta com o aumento da conversão reacional:

$$F_{obj1} = F_{obj} - \eta_4 \frac{(X - 0,80)^2}{0,80^2} \quad (3.90)$$

Se $t_{bat} > 674$ min (sendo 674 min o tempo final da polimerização no reator da unidade industrial, para a Corria 1), também ocorrerá uma perda na produtividade da planta; então, deve-se somar à F_{obj} um termo que aumenta com o aumento do tempo reacional:

$$F_{obj1} = F_{obj} + \eta_5 \frac{(t_{bat} - 674)^2}{674^2} \quad (3.91)$$

Se $t_{bat} < 674$ min, haverá um aumento na produção, gerando um efeito positivo para a função objetivo, devendo-se subtrair da F_{obj} um termo que aumenta com a diminuição do tempo reacional:

$$F_{obj1} = F_{obj} - \eta_6 \frac{(t_{bat} - 674)^2}{674^2} \quad (3.92)$$

η_i , $i = 3, \dots, 6$ são os pesos atribuídos a cada uma das variáveis de interesse, possibilitando que cada uma delas seja mais ou menos expressiva para a otimização, de acordo com seus valores. Os pesos utilizados para a otimização da polimerização, bem como a variação dos mesmos, para análise de sensibilidade das variáveis de otimização, serão listados posteriormente.

O método de otimização a ser escolhido para a minimização da função objetivo depende das suas características, das naturezas de suas restrições e do número de variáveis do problema. O problema de otimização deste trabalho, conforme demonstrado anteriormente, é caracterizado como não linear, devido à não linearidade do modelo; multivariável, por existir mais de uma variável de interesse; e com restrições, pois a variável manipulada (vazão de iniciador, f_i) tem a restrição de ser maior ou igual a zero. Porém, esta restrição foi contemplada na simulação da polimerização, não precisando ser considerada explicitamente para a escolha do método de otimização.

Com as particularidades da função objetivo listadas acima, a rotina empregada para a otimização do modelo foi a chamada DBCONF, da biblioteca numérica IMSL do FORTRAN, que minimiza a função objetivo empregando o método quasi-Newton, também conhecido como método das secantes, um método analítico que utiliza a derivada e a matriz Hessiana para a minimização da função.

O esquema apresentado na Figura 3.40 representa, de forma simples, os passos gerais seguidos pelo algoritmo de otimização. Verifica-se que há um chute inicial que deve ser dado para executar a simulação do modelo matemático da polimerização em suspensão do MVC pela primeira vez, obtendo-se os resultados desta simulação. Um desses resultados é a função objetivo F_{obj} , que receberá a contabilização das parcelas de tempo e conversão reacionais, gerando o valor da função F_{obj1} , que servirá como entrada para a rotina do otimizador. O otimizador, então, define outro valor para a vazão de iniciador f_i , possibilitando que seja encontrado novamente o valor de F_{obj1} para esta nova vazão de iniciador. Então, a rotina de otimização aperfeiçoará os próximos valores de f_i , para que se obtenha a função F_{obj1} cada vez menor, sendo o perfil de vazão responsável pelo cálculo do menor valor de F_{obj1} o desejado para o estudo realizado.

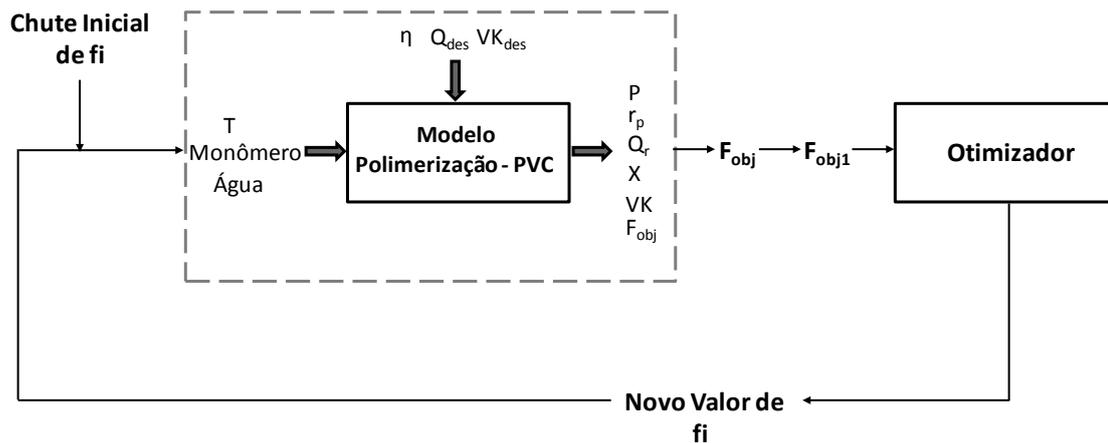


Figura 3.40 – Diagrama esquemático do modelo de polimerização em suspensão do MVC em conjunto com o otimizador.

Os dados iniciais utilizados foram aqueles fornecidos pela Corrida 1, já listados anteriormente. Porém, conforme explicado acima, a quantidade de iniciador foi a variável manipulada da rotina de otimização. Portanto, a sua quantia inicial foi igualada a zero não sendo mais aquela dada pela corrida industrial, conforme estava sendo feito para a validação do modelo matemático. Além disso, para questões de otimização, somente um iniciador foi utilizado e o mesmo deveria possuir uma alta constante de decomposição, para ser consumido imediatamente, assim que entrasse em contato com o meio reacional. Portanto, considerou-se um iniciador genérico com tempo de meia vida pequeno de 1 min (60 s), sendo a ordem de grandeza deste valor usual para iniciadores com baixo tempo de meia vida, utilizados na polimerização em suspensão do cloreto de vinila (VAN SWIETEN *et al.*, 2003). A constante cinética de decomposição do iniciador considerado torna-se, de acordo com a Equação (2.5):

$$k_d = \frac{\ln 2}{60} \quad (3.93)$$

Como a vazão ótima de iniciador para aumento da produção não seria necessariamente constante, a trajetória da vazão de iniciador foi discretizada no tempo (de 674 minutos, conforme a Corrida 1); ou seja, a vazão de iniciador foi dividida em patamares ao longo do tempo reacional. É interessante notar que ao se adotar uma vazão de iniciador, visando o aumento da taxa reacional, além de se conseguir um aumento de produtividade, diminui-se a quantidade total de iniciador adicionado ao reator, já que é

dosada apenas a quantidade necessária até que a reação chegue ao fim, não sendo preciso colocá-lo em excesso. Outra alteração feita no modelo validado para a implementação da otimização foi tornar a temperatura constante desde o início da polimerização, não havendo necessidade de um *kick* na temperatura ao final da reação, já que este aumento na temperatura visa a um incremento na conversão reacional. No estudo de otimização proposto, este incremento será buscado desde o início da polimerização, por meio de uma vazão ótima de iniciador e não com a utilização de outros artifícios ao final da batelada.

A alimentação contínua de iniciador permite melhorar a qualidade do produto final, que contém menor quantidade de iniciador e, portanto, melhora a estabilidade térmica. A alimentação de iniciador permite ainda minimizar os custos de armazenamento de produto e aumentar a segurança da operação.

3.9. Comentários Finais

O Capítulo 3 descreveu o modelo matemático desenvolvido para o presente estudo. Por meio das condições operacionais e dos resultados fornecidos por uma planta real, foi possível demonstrar a veracidade do modelo com a validação de duas corridas. Além disso, também analisou-se a sensibilidade do modelo a variações na temperatura reacional, na quantidade de monômero e iniciadores adicionados, constatando-se que ele prevê coerentemente estas perturbações. Outra investigação foi realizada para o dimensionamento ideal da válvula de segurança presente no reator, constatando-se que o período crítico do processo é o fim da polimerização, por representar maior liberação de calor e menor quantidade de monômero líquido para vaporizar e resfriar o reator. Portanto, as dimensões da válvula devem ser calculadas para suportar uma perda de controle operacional no período final da batelada. Por fim, foram relatados o método de otimização utilizado e a função objetivo a ser minimizada, visando a um incremento na produtividade da polimerização. Os resultados obtidos com esta otimização serão apresentados no Capítulo 4.

4. Resultados

4.1. Objetivo

Este capítulo apresenta os resultados obtidos com a otimização (minimização) da função objetivo, bem como as análises feitas para a avaliação da influência dos pesos sobre as variáveis de interesse. Também é discutida uma nova forma de controlar a temperatura do reator, visando a dar maior segurança operacional ao processo, e o efeito do procedimento de controle sobre a produtividade da polimerização.

4.2. Otimização do Modelo Matemático

Conforme já comentado, para minimizar a função objetivo do modelo matemático desenvolvido é necessário fixar alguns parâmetros (Q_{des} , VK_{des} , η_e) e definir a vazão de iniciador, a partir de uma estimativa inicial. Como a vazão foi discretizada para encontrar o perfil ótimo de adição, é essencial indicar também o número de intervalos discretos usados para descrever o perfil. A otimização é feita a seguir com quatro perfis distintos de vazão: primeiramente uma vazão constante, conforme já foi relatado na literatura (VAN SWIETEN *et al.*, 2003); em seguida, dois, três e oito intervalos discretos, obtendo os resultados relatados abaixo.

O calor de reação desejado (Q_{des}) deve ser constante e o maior possível para que se atinja a máxima produção do reator. Para isso, Q_{des} foi definido como a metade do calor liberado quando a conversão atinge X_f (chamado de Q_{max}), conforme mostrado na Equação (4.1). A divisão do calor de referência, Q_{max} , por dois e a definição de Q_{max} como a taxa liberada na conversão crítica e não a maior taxa de produção de calor atingida pela reação, deve-se ao fato de ser procurado em cenário conservador para a otimização, já que a remoção de calor do reator constitui um ponto crítico do processo

após a conversão crítica porque o efeito gel se torna muito pronunciado após este ponto.

Assim:

$$Q_{\text{des}} = \frac{Q_{\text{max}}}{2} = \frac{5,936690 \times 10^6}{2} \approx 3,0 \times 10^6 \text{ W} \quad (4.1)$$

sendo o valor $5,936690 \times 10^6$, o calor da reação (Q_{max}) obtido na simulação da Corrida 1 quando a conversão atinge X_f .

É importante salientar que, ao atingir um calor reacional duas vezes maior do que o calor desejado ($Q_r = 2 \times Q_{\text{des}}$), o programa estipulava o fim da reação, já que industrialmente o sistema de resfriamento poderia não estar dimensionado para suportar a remoção de quantidades maiores de calor.

O valor K desejado (VK_{des}) para a otimização do modelo foi o fornecido pela Corrida 1; ou seja, o valor que especifica o PVC produzido. A Tabela 4.1 lista os parâmetros aplicados na otimização. Os pesos das variáveis de calor e valor K da função objetivo (F_{obj}) (η_1 e η_2) foram considerados idênticos, para dar a mesma importância para ambas. Já os pesos η_3 e η_5 , dos termos de conversão e tempo da $F_{\text{obj}1}$, foram considerados maiores do que os pesos η_4 e η_6 , por representarem os casos em que esta função será prejudicada ($X < 80\%$ e $t_{\text{bat}} > 674 \text{ min}$), já que este cenário não deve ser almejado sob circunstância alguma. A ordem de grandeza destes pesos (η_3 , η_4 , η_5 e η_6) foi definida através de uma análise de sensibilidade de cada um deles na função objetivo ($F_{\text{obj}1}$). Após a otimização, são avaliados os impactos da variação dos parâmetros numéricos, listados na Tabela 4.1, nos resultados obtidos, conforme discutido na Seção 4.3.

Tabela 4.1 – Parâmetros numéricos considerados para a otimização da função objetivo.

	Valor	Unidade
Q_{des}	$3,0 \times 10^6$	W
VK_{des}	64,6	-
η_1	0,5	1/s
η_2	0,5	1/s
η_3	$1,0 \times 10^6$	-
η_4	$1,0 \times 10^3$	-
η_5	$1,0 \times 10^5$	-
η_6	$1,0 \times 10^3$	-

4.2.1. Vazão de Iniciador Constante

Primeiramente, o modelo foi otimizado fazendo-se a vazão de iniciador constante, para que pudesse ser avaliado o incremento na produção da planta para este caso, como já foi reportado pela AkzoNobel (VAN SWIETEN *et al.*, 2003), uma das empresas detentoras da tecnologia de produção de PVC.

A Figura 4.1 apresenta a vazão ótima encontrada com a otimização da função objetivo (a escala do eixo y é mantida para facilitar as comparações com os outros casos simulados). Esta vazão de iniciador foi considerada como entrada do modelo de polimerização em suspensão do cloreto de vinila e os valores obtidos da conversão final, do tempo reacional, do valor K e da F_{obj1} estão expostos na Tabela 4.2.

Como os dados utilizados para a otimização são aqueles fornecidos pela Corrida 1 (exceto os dos iniciadores e do perfil da temperatura, conforme já explicado), é conveniente comparar os resultados utilizando esta vazão constante ótima com aqueles do modelo validado, em que os iniciadores foram adicionados totalmente no início da reação. Através desta análise, nota-se que para uma conversão semelhante (79% para o modelo otimizado e 82% para o modelo validado, sem o otimizador) o tempo reacional, para uma vazão ótima de iniciador constante, foi de 361 minutos, bem menor do que o

tempo calculado com o modelo sem vazão de iniciador, que foi de 674 minutos. Ou seja, adicionando uma vazão de iniciador constante há, conforme já relatado pela AkzoNobel (VAN SWIETEN *et al.*, 2003), um aumento de produção de PVC de quase 100%. Portanto, não parece haver dúvida de que a alimentação de iniciador permite melhorar bastante a produtividade do processo.

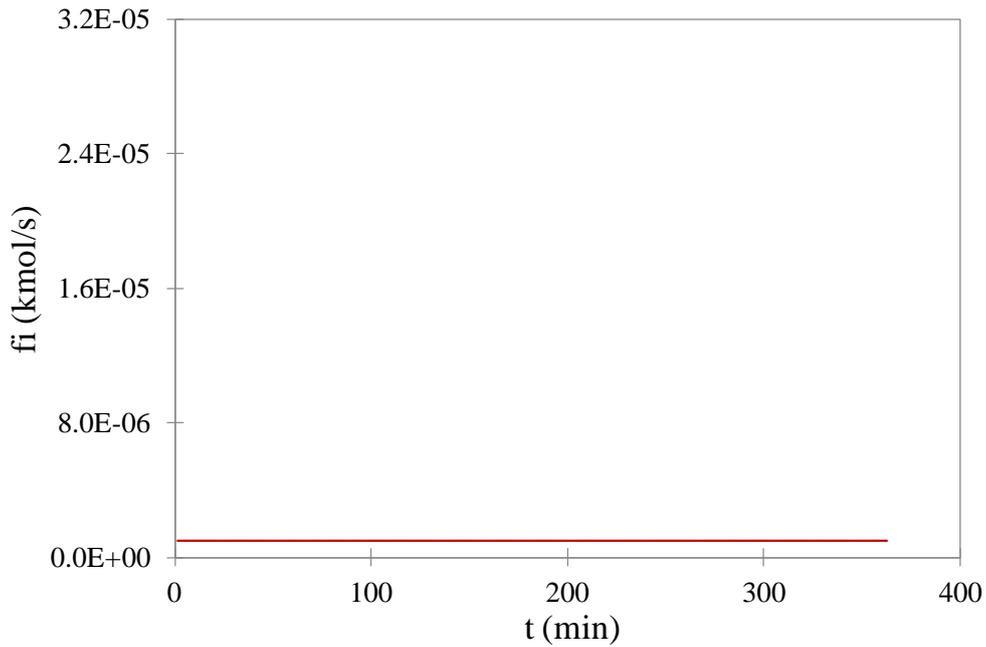


Figura 4.1 – Vazão de iniciador otimizada, considerando a vazão constante.

Tabela 4.2 – Resultados da simulação do modelo de polimerização do MVC considerando a vazão de iniciador constante otimizada e da validação do modelo com a Corrida 1.

	Valor	Corrida 1
X (%)	79	82
t_{bat} (min)	361	674
VK (t = t_{bat})	64,8	64,6
F_{obj1} (t = t_{bat})	5.345,8	n.a.

n.a. = não aplicável

Para verificar se o programa de otimização, implementado em conjunto com o simulador da polimerização do MVC, está convergindo para um valor mínimo, foram utilizados os resultados desta otimização com a vazão de iniciador constante. A Figura 4.2 mostra a função objetivo (F_{obj1}) encontrada para cada iteração do otimizador.

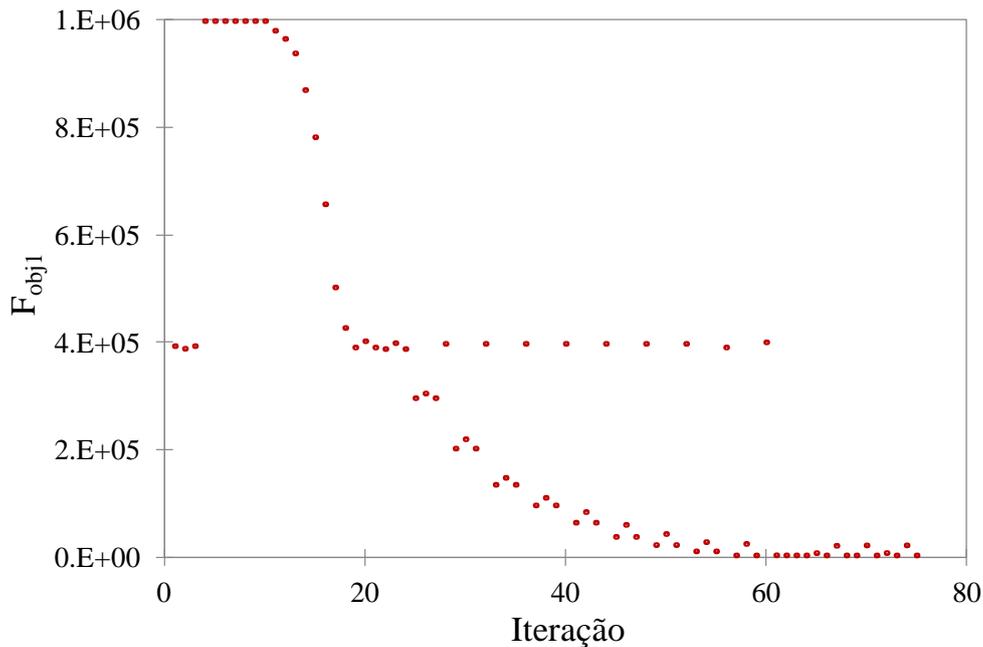


Figura 4.2 – Função objetivo (F_{obj1}) encontrada para cada iteração do otimizador, considerando a vazão de iniciador constante.

A Figura 4.2 indica que o otimizador está convergindo para um ponto de mínimo, já que a F_{obj1} está decrescendo com cada nova iteração do programa para um valor bem menor do que o primeiro valor encontrado. Além disso, percebe-se que o otimizador força algumas perturbações ao longo das iterações, representadas pelos pontos fora do perfil preferencial. Porém, de forma geral o resultado final tende ao menor valor possível de F_{obj1} , como desejado.

Além da análise citada acima, também foi investigado se a função objetivo (F_{obj1}) possuía mais de um ponto de mínimo. Para isto, diferentes chutes iniciais de vazão de iniciador foram dados (representados pelos cenários 1, 2 e 3 da Tabela 4.3), encontrando-se vazões ótimas para o processo muito semelhantes, conforme demonstrado na Tabela 4.3. Cada uma destas vazões serviu como entrada para o modelo

de polimerização, gerando resultados de conversão, tempo final da batelada e F_{obj1} bem próximos uns dos outros, conforme listado nesta mesma Tabela 4.3. A Figura 4.3 demonstra os perfis de conversão alcançados para cada uma destas três vazões ótimas encontradas. Os valores ótimos calculados para os perfis de liberação de calor e de VK serão discutidos na próxima seção.

Tabela 4.3 – Resultados da simulação do modelo de polimerização em suspensão do MVC para diferentes chutes iniciais de vazão de iniciador.

	Cenário 1 ($f_i = 1 \times 10^{-6}$ kmol/s)	Cenário 2 ($f_i = 1 \times 10^{-5}$ kmol/s)	Cenário 3 ($f_i = 1 \times 10^{-7}$ kmol/s)
f_i (kmol/s)	$1,03 \times 10^{-6}$	$1,02 \times 10^{-6}$	$1,04 \times 10^{-6}$
X (%)	78,7	78,8	78,6
t_{bat} (min)	364	366	362
F_{obj1} ($t = t_{bat}$)	5.401,2	5.442,7	5.356,3

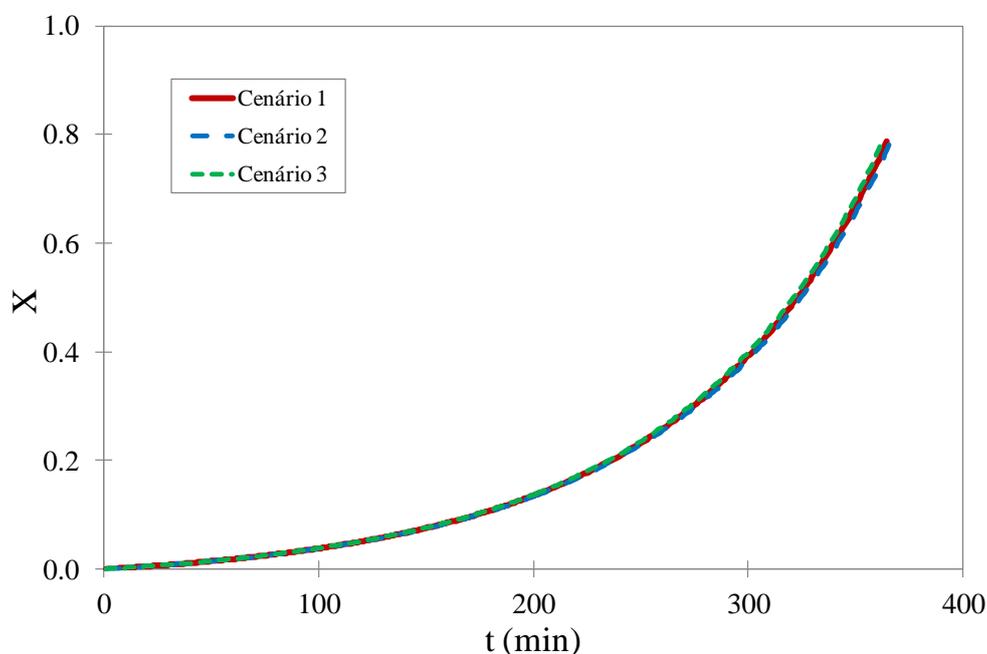


Figura 4.3 – Conversão reacional com o tempo considerando as vazões ótimas obtidas através da otimização do modelo com diferentes chutes de vazão inicial.

De acordo com a Tabela 4.3 e a Figura 4.3, pode-se afirmar que há uma grande possibilidade da F_{obj1} ter apenas um ponto de mínimo, já que diferentes chutes iniciais de vazão resultaram em vazões ótimas muito semelhantes, o que é notório pelas curvas de conversão, praticamente idênticas para estas três vazões.

4.2.2. Vazão de Iniciador Discretizada em Duas Partes

A vazão de iniciador adicionada ao meio reacional foi, então, discretizada em duas partes, para verificar os benefícios na produtividade da planta acarretados pela variação da vazão de iniciador ao longo da batelada. A discretização da vazão de iniciador foi feita dividindo-se o tempo da batelada da Corrida 1 no número desejado de intervalos. Ou seja, estipulava-se o número de intervalos em que o otimizador discretizaria a vazão e a rotina matemática dividia igualmente os patamares de vazão ao longo deste tempo fixo, de 674 minutos. É importante salientar que, com a otimização da polimerização, o tempo reacional ficava sempre abaixo destes 674 minutos pré-estabelecidos. Assim, alguns patamares de vazão da discretização poderiam nem ser utilizados para a simulação da reação, uma vez que os últimos patamares, que extrapolavam o tempo ótimo da simulação, não eram necessariamente contabilizados pelo simples fato da polimerização ter chegado ao fim, já que os intervalos de discretização eram otimizados.

A Figura 4.4 representa a vazão ótima encontrada na minimização da função objetivo (F_{obj1}) dividida em 2 patamares (como já comentado, o eixo y é mantido constante para facilitar as comparações). Percebe-se que a vazão ótima encontrada decresce com o tempo, como já era esperado, uma vez que a taxa de reação é menor no começo, crescendo no final da reação. Assim, o início da batelada precisa de mais iniciador, para que haja um aumento na conversão / produção nestes primeiros instantes. Considerando esta vazão como entrada do modelo de polimerização, encontram-se os resultados presentes na Tabela 4.4.

Examinando estes resultados com o do modelo validado da Corrida 1, em que a quantidade de iniciador foi adicionada em sua totalidade no início da batelada, é observado que o tempo reacional teve uma grande queda de 674 min para 235 min (salientando que o horizonte de tempo para esta otimização foi de, aproximadamente, 360 minutos, resultante da seção anterior). Além disso, a diminuição do tempo final da polimerização também foi mais baixo do que o obtido considerando uma vazão constante de iniciador, que foi de 361 min, conforme visto anteriormente. Portanto, adicionar iniciador com um perfil que decresce ao longo do tempo parece ser a melhor opção para incrementar a produtividade reacional.

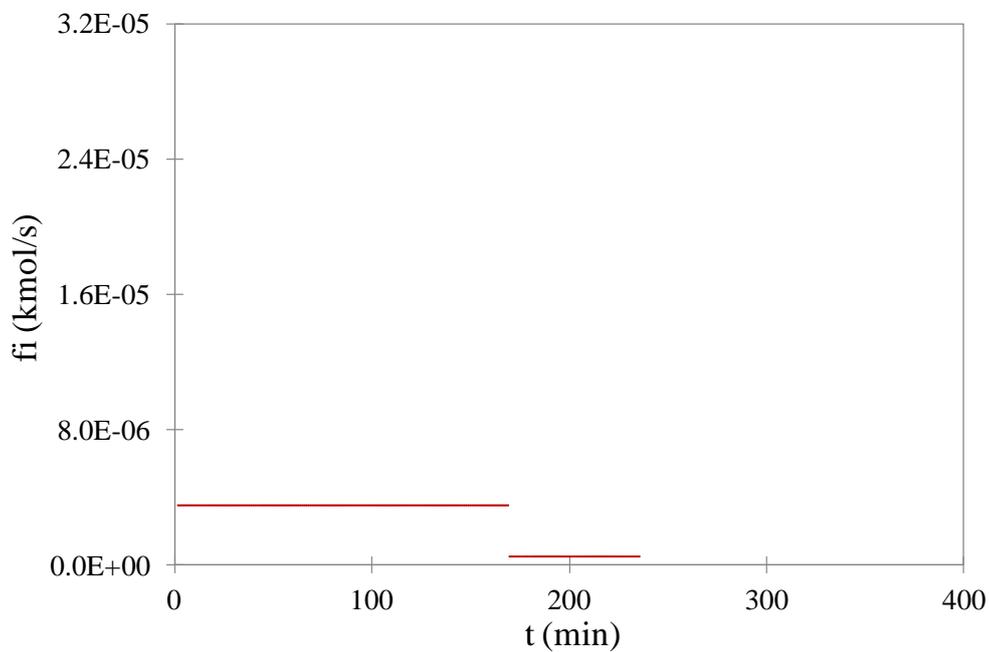


Figura 4.4 – Perfil de vazão de iniciador otimizada, considerando a vazão discretizada em 2 partes.

Tabela 4.4 – Resultados da simulação do modelo de polimerização do MVC considerando a vazão de iniciador ótima discretizada em 2 partes e da validação do modelo com a Corrida 1.

	Valor	Corrida 1
X (%)	82	82
t_{bat} (min)	235	674
VK (t = t_{bat})	64,3	64,6
F_{obj1} (t = t_{bat})	1.878,9	n.a.

n.a. = não aplicável

4.2.3. Vazão de Iniciador Discretizada em Três Partes

Discretizando-se a vazão de iniciador em três partes, obtém-se o perfil ótimo de vazão, ilustrado na Figura 4.5 (como nos outros casos, o eixo y é mantido o mesmo), cabe salientar que o horizonte de tempo para esta otimização foi de 235 minutos, resultante da seção anterior. Nota-se novamente que a tendência para minimizar a F_{obj1} é reduzir a vazão de iniciador com o tempo. Os resultados obtidos simulando o modelo de polimerização com o perfil ótimo de vazão alcançado estão listados na Tabela 4.5.

A partir da análise da Tabela 4.5, percebe-se que o aumento das discretizações da vazão de iniciador faz a F_{obj1} diminuir. Conseqüentemente, o otimizador obtém resultados melhores, como pode ser verificado pelo tempo da batelada (190 min), que diminuiu consideravelmente com relação ao valor anterior (235 min), atingido com a discretização da variável em apenas dois patamares. Com relação à batelada industrial, em que o tempo era de 674 min, a adição de iniciador em uma vazão discretizada em 3 partes diminuiu o tempo de reação de forma pronunciada, conforme mostrado na Figura 4.5, e aumentou a produção de PVC em mais de três vezes.

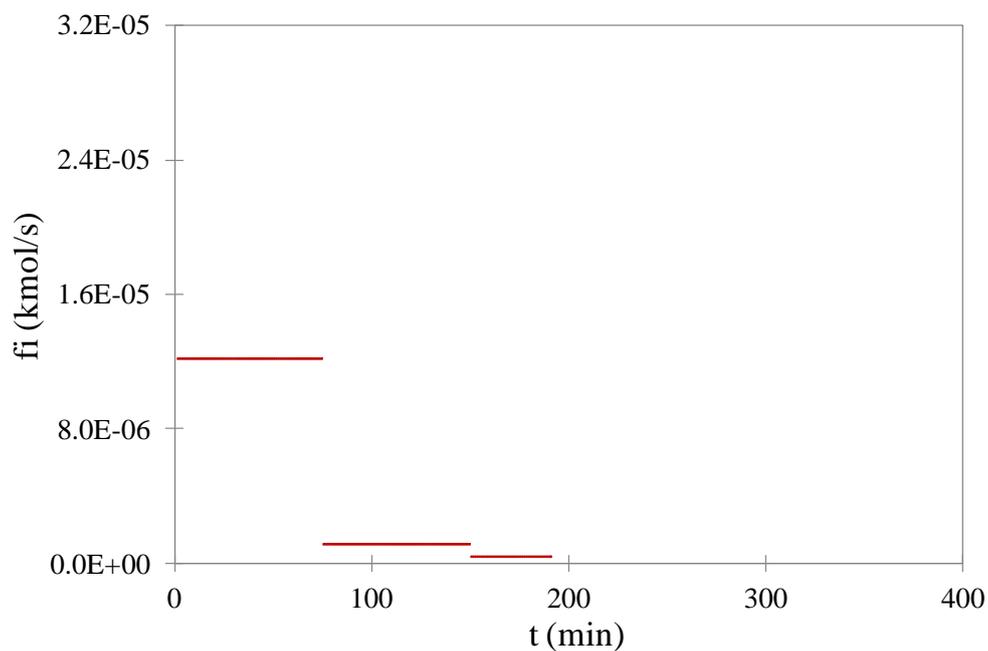


Figura 4.5 – Perfil de vazão de iniciador otimizada, considerando a vazão discretizada em 3 partes.

Tabela 4.5 – Resultados da simulação do modelo de polimerização do MVC considerando a vazão de iniciador ótima discretizada em 3 partes e da validação do modelo com a Corrida 1.

	Valor	Corrida 1
X (%)	84	82
t_{bat} (min)	190	674
VK (t = t_{bat})	64,1	64,6
F_{obj1} (t = t_{bat})	484,5	n.a.

n.a. = não aplicável

4.2.4. Vazão de Iniciador Discretizada em Oito Partes

A vazão de iniciador também foi discretizada em oito partes, para constatar se o tempo reacional diminuiria em grandes proporções. O perfil ótimo obtido encontra-se apresentado na Figura 4.6, ressaltando que o horizonte de tempo desta otimização foi de 190 minutos, resultante da seção anterior. Como nos demais casos, a vazão decresce com o tempo. Este perfil de vazão também foi colocado no modelo da polimerização para a obtenção dos resultados da simulação que seguem na Tabela 4.6.

O tempo da batelada, exposto na Tabela 4.6, foi de 181 min, valor próximo ao obtido pela discretização da vazão em três partes, de 190 min. Isto indica que não é necessário discretizar a vazão de iniciador em mais de três patamares, pois o incremento na produção não é tão expressivo.

Nas Figura 4.7, Figura 4.8 e Figura 4.9 são apresentadas comparações entre os diferentes perfis de vazão considerados neste estudo. A Figura 4.7 mostra o calor liberado pela reação (Q_r) para cada um dos perfis ótimos de vazão considerados como entrada do modelo de polimerização. Como era previsto, a maior discretização da vazão (em 8 partes) contribuiu com a curva de calor de reação mais próxima ao calor desejado (constante), uma vez que ela representou a menor F_{obj1} alcançada (o valor negativo se deve ao aumento pronunciado da conversão final).

A Figura 4.8, referente ao valor K , obtido para cada perfil de vazão ótimo, não apresentou grandes variações, já que as massas molares do polímero não variam significativamente com a quantidade de iniciador adicionado, mas sim com a temperatura reacional, conforme já discutido.

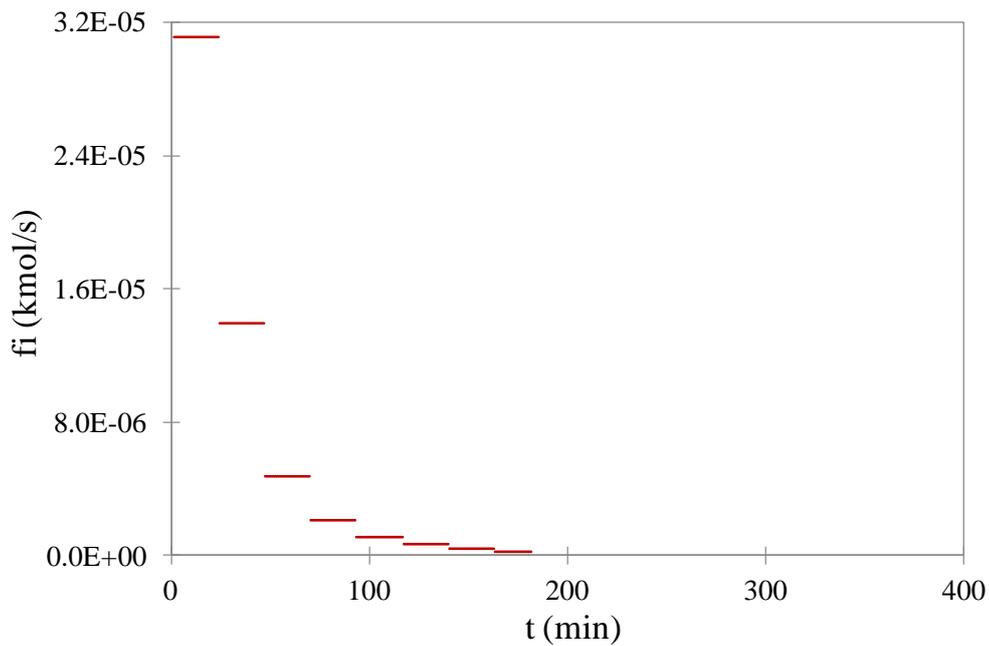


Figura 4.6 – Perfil de vazão de iniciador otimizada, considerando a vazão discretizada em 8 partes.

Tabela 4.6 – Resultados da simulação do modelo de polimerização do MVC considerando a vazão de iniciador ótima discretizada em 8 partes e da validação do modelo com a Corrida 1.

	Valor	Corrida 1
X (%)	86	82
t_{bat} (min)	181	674
VK (t = t_{bat})	64,0	64,6
F_{obj1} (t = t_{bat})	- 128,8	n.a.

n.a. = não aplicável

Por fim, a Figura 4.9 resume as discussões anteriores a respeito das vazões ótimas encontradas com o otimizador. Através dela percebemos que a vazão constante não é a melhor maneira de aumentar a produtividade do reator, uma vez que atinge conversões semelhantes às demais curvas em tempos notoriamente maiores de reação. Além disso, a Figura 4.9 confirma que não há necessidade de discretizar a vazão em mais de 3

partes, pois os perfis de conversão obtidos com a vazão discretizada em 3 e em 8 partes praticamente se sobrepõem, conforme já havia sido enfatizado anteriormente.

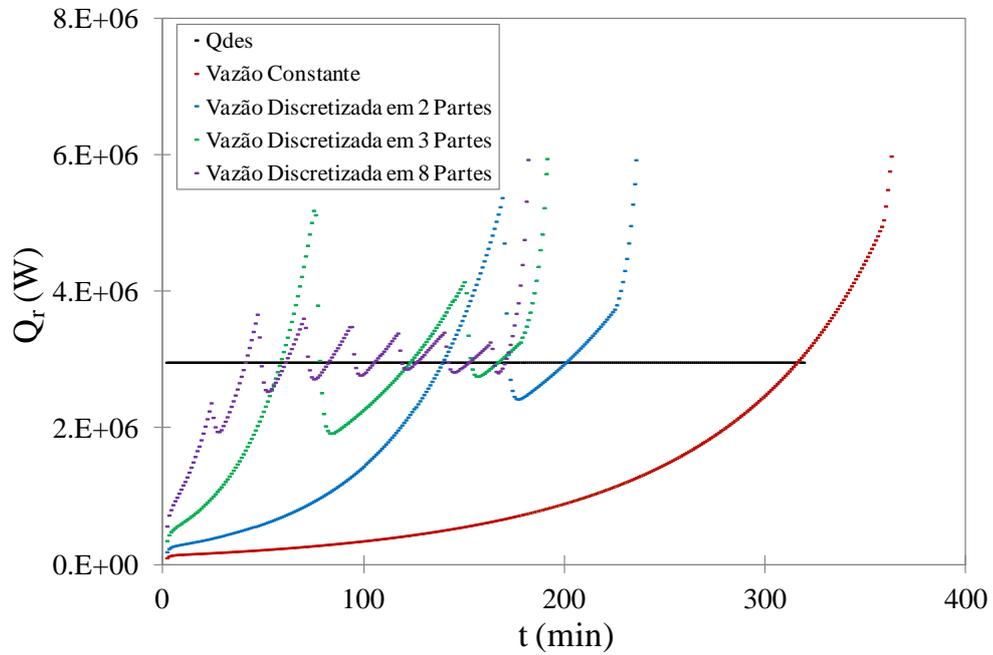


Figura 4.7 – Perfis do calor da reação obtidos com as diferentes vazões ótimas encontradas.

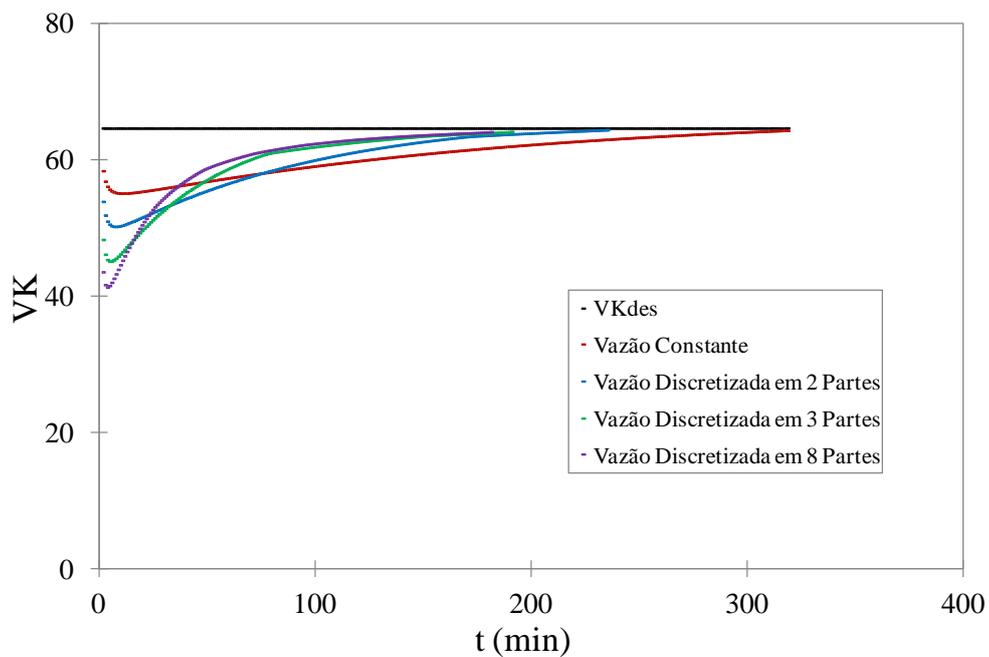


Figura 4.8 – Perfis do valor K obtidos com as diferentes vazões ótimas encontradas.

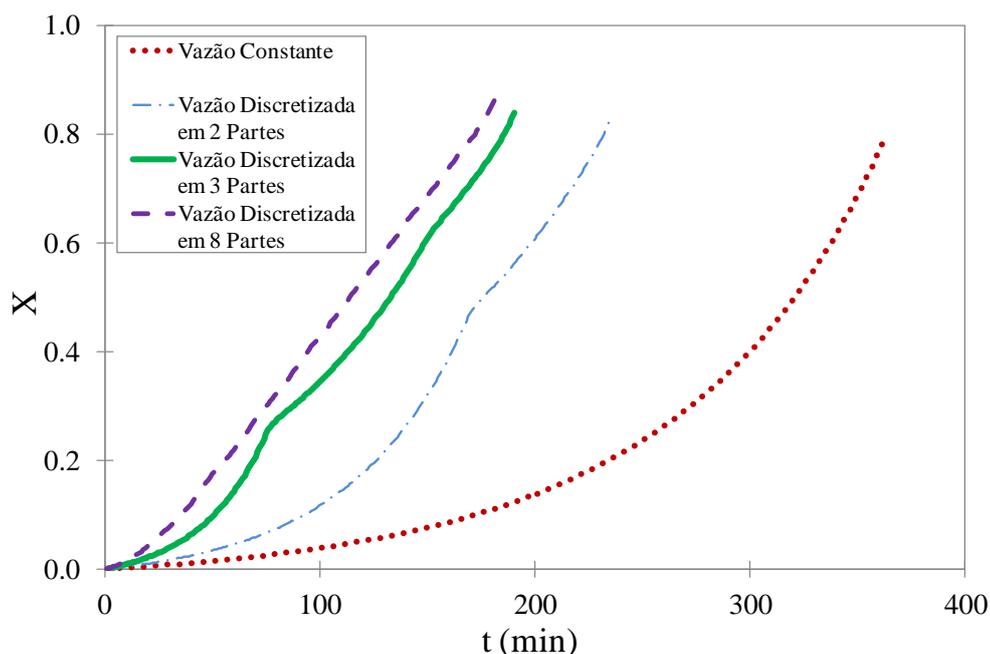


Figura 4.9 – Perfis da conversão reacional obtidos com as diferentes vazões ótimas encontradas.

Conforme definido na Seção 3.8, o iniciador utilizado para a otimização do modelo possuía um baixo tempo de meia vida, de 1 minuto. Porém, poderia ter sido considerado outro iniciador com tempo de meia vida diferente. Então, fez-se uma análise para diferentes tempos de meia vida (1 min, 10 min, 30 min e 60 min) estimados para a otimização, considerando um perfil de vazão de iniciador discretizado em dois patamares. A otimização da polimerização com distintos tempos de meia vida do iniciador gerou perfis de vazão ótimos que serviram como entrada para o modelo matemático, gerando os resultados apresentados na Tabela 4.7.

Tabela 4.7 – Resultados da simulação do modelo de polimerização do MVC considerando diferentes tempos de meia vida do iniciador, adicionado a uma vazão discretizada em 2 partes.

	$t_{1/2} = 1 \text{ min}$	$t_{1/2} = 10 \text{ min}$	$t_{1/2} = 30 \text{ min}$	$t_{1/2} = 60 \text{ min}$
X (%)	82	85	85	80
t_{bat} (min)	235	249	266	276

Os resultados presentes Tabela 4.7 e na Figura 4.10 demonstram que não foram evidenciadas grandes alterações nos resultados de otimização, quando se utilizam iniciadores com tempos de meia vida mais altos. Contudo, iniciadores com baixo tempo de meia vida, por reagirem mais rapidamente, fornecem resultados melhores, com tempos de bateladas mais curtos, como já havia sido discutido anteriormente. Uma interessante particularidade da adição de iniciadores mais estáveis deve-se ao fato de que, ao final da reação, a vazão ótima de iniciador é igual a zero, por ainda existir iniciador no meio para se decompor. Esses resultados mostram que a técnica de alimentação de iniciadores é sempre benéfica ao processo, independentemente da natureza do iniciador. Portanto, a implementação dessa tecnologia depende apenas da solução do problema tecnológico.

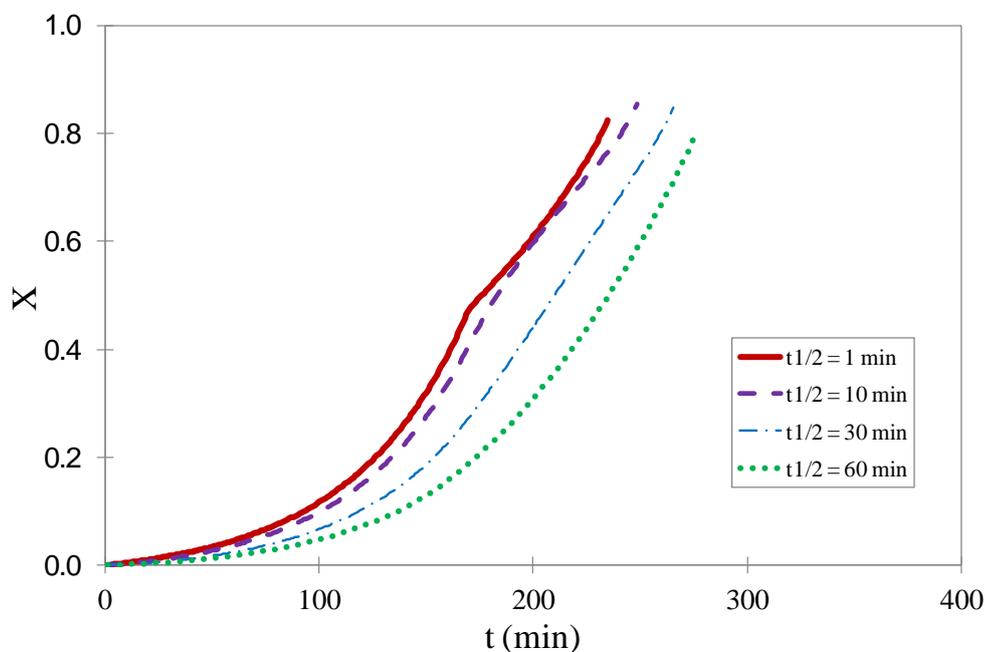


Figura 4.10 – Perfis da conversão reacional obtidos com as vazões ótimas encontradas para diferentes tempos de meia vida do iniciador.

Também é importante avaliar se a otimização da função objetivo é efetivamente melhor considerando como variável manipulada a vazão de iniciadores. Em outras palavras, é pertinente perguntar se não seria mais viável manipular as quantidades iniciais de iniciadores adicionadas pela planta industrial, tendo em vista que esta otimização não exigiria investimento em projeto.

Com este intuito, adaptou-se o modelo de otimização para que as massas dos iniciadores acrescentadas no começo da polimerização fossem usadas como variáveis manipuladas. Este estudo foi realizado com os dados da Corrida 1 e as massas dos três iniciadores fornecidas foram utilizadas como chute inicial do otimizador.

Após a otimização, foram encontradas as massas ótimas para cada iniciador que estão listadas na Tabela 4.8. Através da análise da Tabela 4.8, verifica-se que, para obter o melhor desempenho do reator, o Iniciador 1 deve ter sua alimentação reduzida, o Iniciador 2 deve ser adicionado em uma quantidade maior e o Iniciador 3 não deve mais ser acrescentado. Considerando as massas dos iniciadores otimizadas, o modelo matemático fornece os resultados da polimerização presentes na Tabela 4.9. O calor da reação, o valor K e a conversão obtidos com as massas ótimas da Tabela 4.8 encontram-se, respectivamente, nas Figura 4.11, Figura 4.12 e Figura 4.13.

Tabela 4.8 – Massas iniciais dos iniciadores da Corrida 1, utilizadas pela unidade industrial e otimizadas pelo modelo.

	Massa Ótima (kg)	Massa (kg) – Dados Industriais
Iniciador 1	0,012264	1,415773
Iniciador 2	18,115997	1,363337
Iniciador 3	0	1,573082

Conclui-se, com os resultados da Tabela 4.9, que o tempo reacional da polimerização diminuiu consideravelmente em relação à reação conduzida com massas iniciais de iniciadores não otimizadas. É importante frisar que a otimização foi realizada à temperatura constante, não levando em conta o *kick* na temperatura, o que não impediu a melhoria nos resultados.

Tabela 4.9 – Resultados da simulação do modelo de polimerização do MVC considerando as massas dos iniciadores otimizadas e da validação do modelo com a Corrida 1.

	Valor	Corrida 1
X (%)	85	82
t_{bat} (min)	208	674
VK (t = t_{bat})	64,3	64,6
F_{obj1} (t = t_{bat})	512,7	n.a.

n.a. = não aplicável

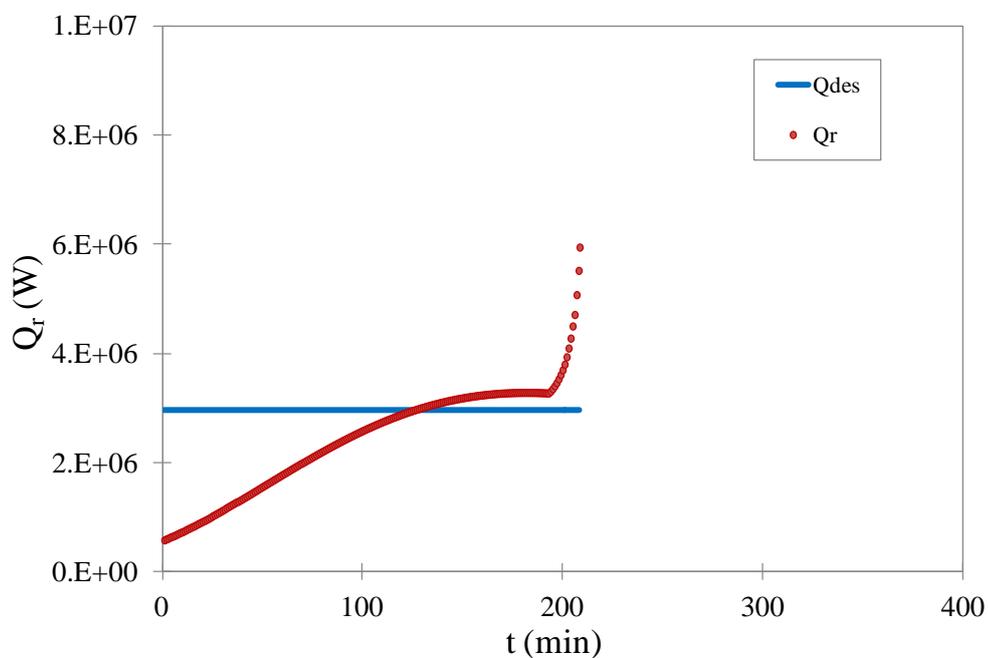


Figura 4.11 – Perfil do calor da reação obtido com as massas iniciais ótimas dos iniciadores encontradas.

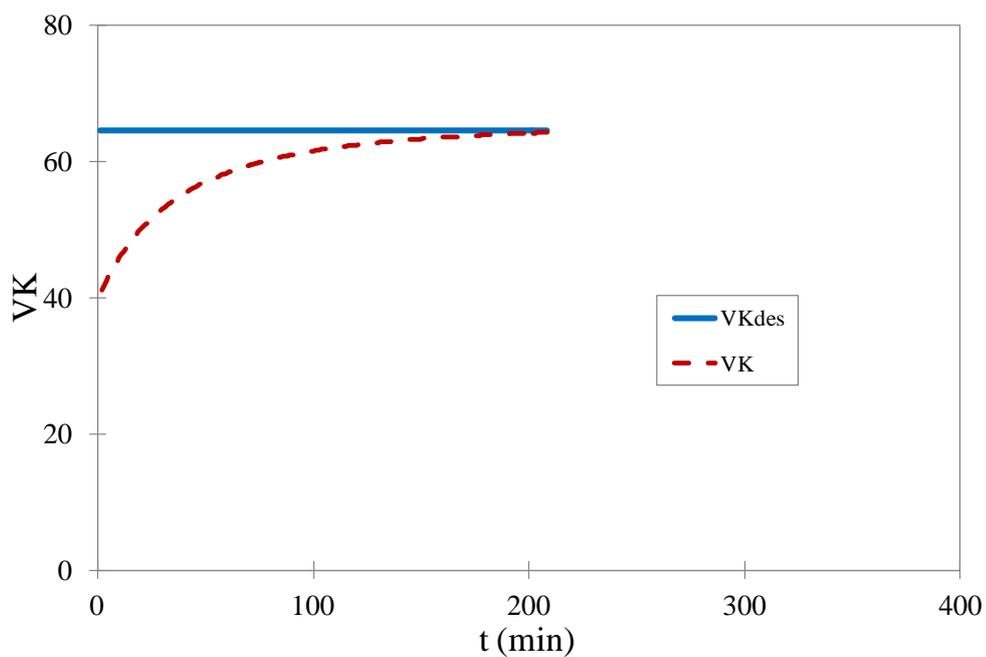


Figura 4.12 – Perfil do valor K obtido com as massas iniciais ótimas dos iniciadores encontradas.

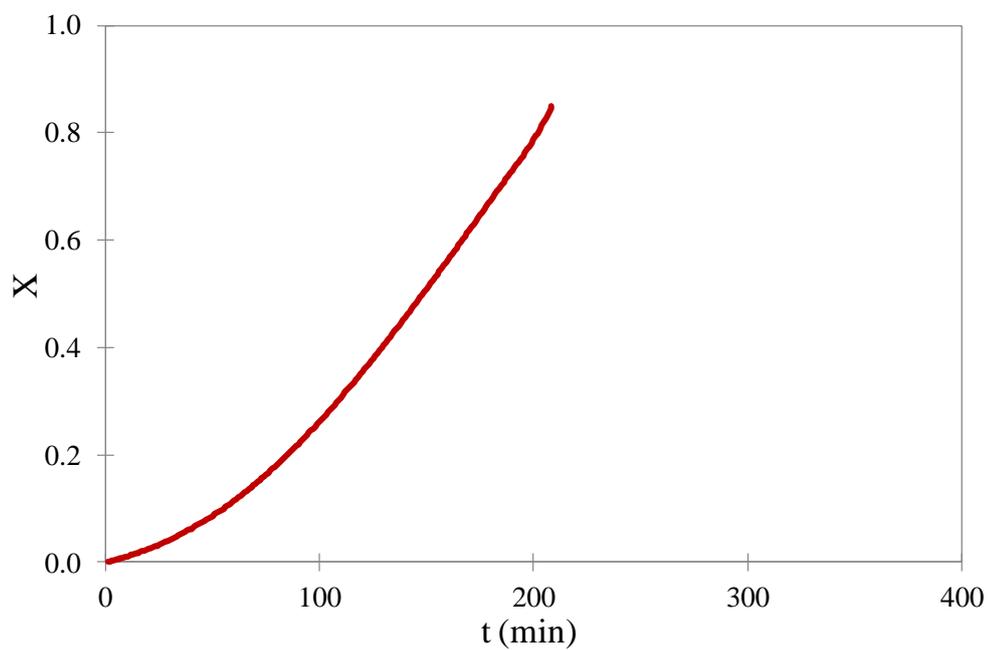


Figura 4.13 – Perfil da conversão reacional obtido com as massas iniciais ótimas dos iniciadores encontradas.

Analisando a função objetivo obtida pela otimização das massas de iniciadores e as funções objetivo alcançadas pela otimização do perfil de vazão dividido em um, dois,

três e oito patamares, percebe-se que seria melhor usar as massas ótimas dos iniciadores adicionados no início da reação do que o perfil de vazão ótimo dividido em um e dois patamares, já que a função objetivo da otimização das massas dos iniciadores é notoriamente menor do que as outras duas. Porém, se o perfil de vazão for exposto por três ou mais patamares, a função objetivo encontrada para esta otimização é menor do que para a otimização das massas dos iniciadores, tornando este sistema de dosagem contínua mais rentável. Em outras palavras, a determinação do melhor sistema de polimerização em suspensão do MVC depende dos pesos desejados para cada uma das variáveis de influência da função objetivo e da quantidade de discretizações da vazão de iniciador. De forma pragmática, o melhor resultado é aquele que apresentar o menor valor para a F_{obj1} .

4.3. Análise das Variáveis de Interesse e dos Pesos da Função Objetivo

As variáveis de interesse desejadas (Q_{des} e VK_{des}) e os pesos (η_ϵ) de cada termo presente na função objetivo F_{obj} e F_{obj1} foram definidos em caráter exploratório, inicialmente. Portanto, é essencial verificar as respectivas influências nos resultados obtidos pelo otimizador, já que os valores escolhidos para estas variáveis / pesos podem ser diferentes, de acordo com o objetivo e as limitações operacionais. Dependendo da especificação do PVC que se deseja produzir, o valor K almejado pode ser diferente do fornecido pela Corrida 1. Além disso, se o sistema de troca térmica da camisa de resfriamento do reator for melhor / pior do que o considerado, o valor de Q_{des} também pode variar.

Então, a seguir, são feitas variações em cada um desses parâmetros e seus resultados são discutidos, visando a definir a importância de cada um deles na produtividade da reação.

Alteração dos Valores de Q_{des}

O calor da reação desejado foi variado, conforme mostrado na Tabela 4.10, sendo Q_{des2} o calor desejado utilizado para a otimização listada na Seção 4.2. Com cada um desses valores de Q_{des} , considerando todos os outros parâmetros iguais aos definidos anteriormente, listados agora na Tabela 4.11, otimizou-se novamente a função objetivo F_{obj1} buscando o seu mínimo valor. Para os valores de Q_{des} listados na Tabela 4.10, foram feitas novas otimizações, gerando perfis de vazão ótimos distintos para cada um deles. Estes perfis serviram de entrada para o modelo de polimerização, gerando os resultados de conversão, tempo final da batelada, valor K e F_{obj1} , conforme apresentado na Tabela 4.12.

Tabela 4.10 – Alteração dos valores de Q_{des} presentes na função objetivo, F_{obj} .

	Valor	Unidade
Q_{des1}	$1,5 \times 10^6$	W
Q_{des2}	$3,0 \times 10^6$	W
Q_{des3}	$6,0 \times 10^6$	W

Tabela 4.11 – Parâmetros considerados para a otimização da função objetivo.

	Valor	Unidade
VK_{des}	64,6	-
η_1	0,5	1/s
η_2	0,5	1/s
η_3	$1,0 \times 10^6$	-
η_4	$1,0 \times 10^3$	-
η_5	$1,0 \times 10^5$	-
η_6	$1,0 \times 10^3$	-

A Figura 4.14 apresenta as curvas de conversão obtidas, demonstrando, em conjunto com a Tabela 4.12, que quanto maior o calor da reação desejado, menor será o

tempo de reação para se alcançar uma mesma conversão, já que o otimizador buscará um calor reacional maior, que representa uma taxa reacional maior, aumentando conseqüentemente a produtividade da polimerização, conforme já havia sido explicado.

Tabela 4.12 – Resultados da simulação do modelo de polimerização do MVC considerando as vazões de iniciador ótimas obtidas para Q_{des1} , Q_{des2} e Q_{des3} .

	Q_{des1}	Q_{des2}	Q_{des3}
X (%)	85	82	80
t_{bat} (min)	401	235	171
VK ($t = t_{bat}$)	64,8	64,3	63,9
F_{obj1} ($t = t_{bat}$)	2.039,6	1.878,9	2.090,9

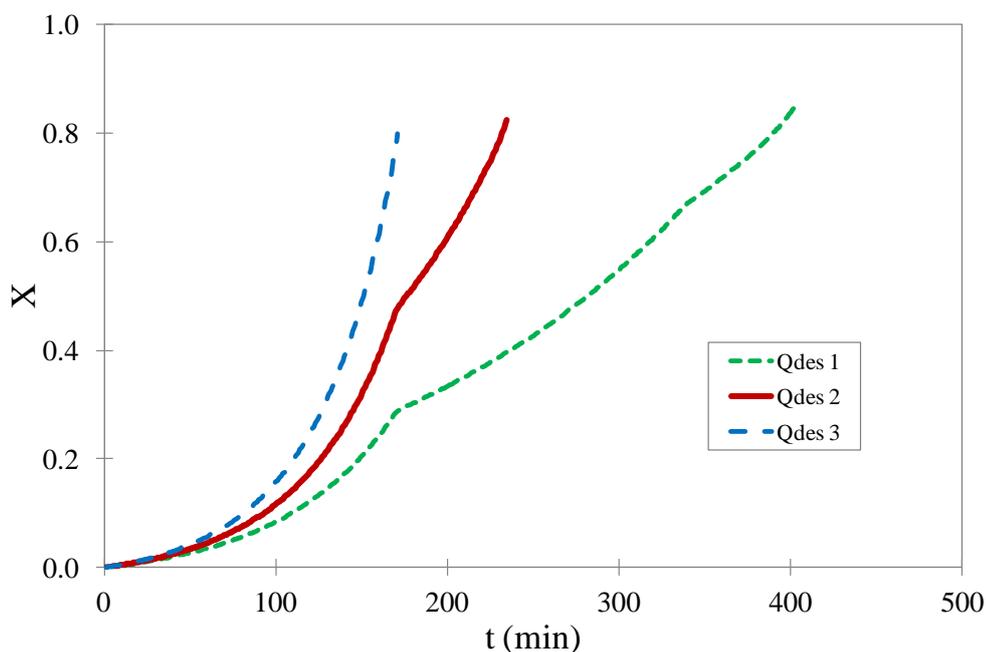


Figura 4.14 – Conversão da reação com o tempo, considerando os perfis de vazão de iniciador encontrados com a otimização, levando em conta os valores de Q_{des1} , Q_{des2} e Q_{des3} .

Alteração dos Valores de VK_{des}

Após a avaliação das alterações do Q_{des} no resultado da otimização, fez-se um estudo sobre a importância que as variações em VK_{des} teriam sobre a produtividade da reação do MVC. A Tabela 4.13 mostra os valores de VK_{des} considerados, sendo VK_{des2} o mesmo fornecido pela planta industrial (Corrida 1). Os demais parâmetros utilizados estão listados na Tabela 4.14 e, assim como o VK_{des2} , são os mesmos da otimização feita na Seção 4.2.

Tabela 4.13 – Alteração dos valores de VK_{des} presentes na função objetivo, F_{obj} .

	Valor	Unidade
VK_{des1}	50,0	-
VK_{des2}	64,6	-
VK_{des3}	80,0	-

Tabela 4.14 – Parâmetros considerados para a otimização da função objetivo.

	Valor	Unidade
Q_{des}	$3,0 \times 10^6$	W
η_1	0,5	1/s
η_2	0,5	1/s
η_3	$1,0 \times 10^6$	-
η_4	$1,0 \times 10^3$	-
η_5	$1,0 \times 10^5$	-
η_6	$1,0 \times 10^3$	-

Para cada VK_{des} foi realizada uma nova otimização, gerando perfis de vazão ótimos, que serviram de entrada para o modelo de polimerização, gerando os resultados de conversão, tempo final da batelada, valor K e F_{obj1} , listados na Tabela 4.15.

Tabela 4.15 – Resultados da simulação do modelo de polimerização do MVC considerando as vazões de iniciador ótimas obtidas para VK_{des1} , VK_{des2} e VK_{des3} .

	VK_{des1}	VK_{des2}	VK_{des3}
X (%)	82	82	83
t_{bat} (min)	233	235	236
VK ($t = t_{bat}$)	64,3	64,3	64,4
F_{obj1} ($t = t_{bat}$)	2.116,3	1.878,9	2.284,9

Com os dados da Tabela 4.15, nota-se que os resultados praticamente não foram alterados. Os valores de VK_{des} foram perturbados significativamente com valores de 50, 64,6 e 80; porém, os valores de VK obtidos pelo modelo de polimerização não seguiram esta variação e permaneceram todos com um valor próximo a 64,6. Isto se deve ao fato de a polimerização do cloreto de vinila ser dominada pela etapa de transferência de cadeia para o monômero, o que faz a massa molar média do polímero depender essencialmente da temperatura, conforme já explicado. Ou seja, a vazão de iniciador adicionado à batelada não exerce efeito significativo sobre o valor K do polímero formado.

A Figura 4.15 ilustra melhor a baixa influência do VK_{des} na quantidade de PVC produzido por unidade de tempo. Como os perfis de vazão de iniciador encontrados na otimização foram semelhantes para cada VK_{des} , os perfis de conversão das três análises praticamente coincidiram. Este resultado indica que o valor K poderia não ter sido considerado na Equação (3.87), já que a temperatura reacional não foi alterada para a otimização do processo, mas sim a vazão de iniciador.

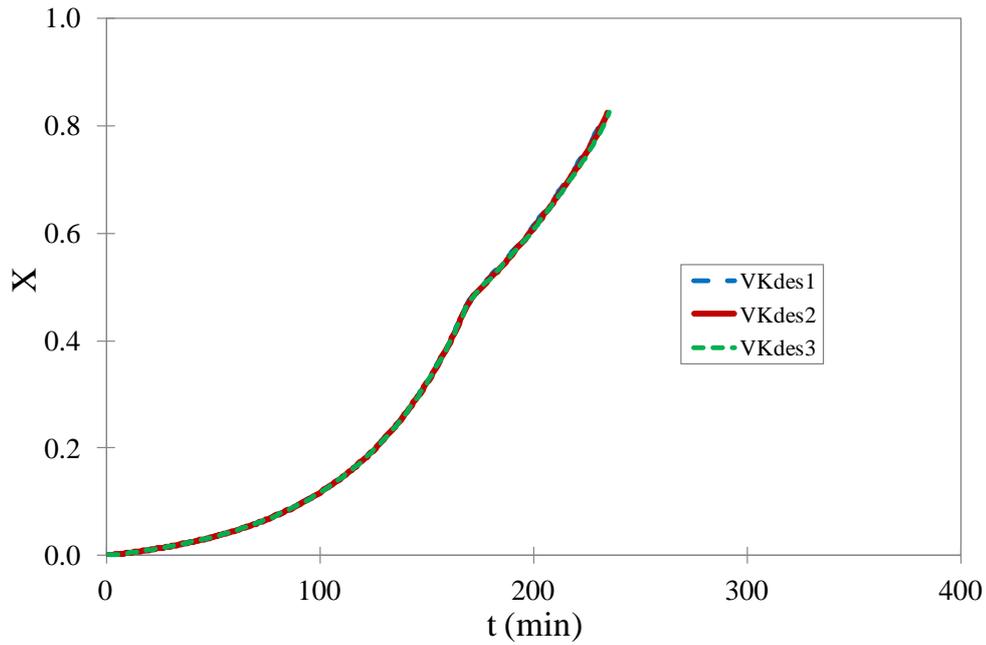


Figura 4.15 – Conversão da reação com o tempo, considerando os perfis de vazão de iniciador encontrados com a otimização, levando em conta os valores de VK_{des1} , VK_{des2} e VK_{des3} .

Alteração dos Valores dos Pesos (η_1 e η_2)

A relação dos pesos da F_{obj} (η_1 e η_2) na otimização também foi analisada. De acordo com a Equação (3.88), eles estão correlacionados e a alteração de um deles provoca a variação automática do outro. A Tabela 4.16 apresenta os valores considerados neste estudo, em que se realizaram três testes com pesos distintos, lembrando que o chamado Teste₁ (η_1 e η_2 iguais a 0,5), bem como os demais parâmetros da Tabela 4.17, foram utilizados na otimização da Seção 4.2.

Tabela 4.16 – Alteração dos valores de η_1 e η_2 presentes na função objetivo, F_{obj} .

	η_1 (1/s)	η_2 (1/s)
Teste₁	0,5	0,5
Teste₂	0,2	0,8
Teste₃	0,8	0,2

Tabela 4.17 – Parâmetros considerados para a otimização da função objetivo.

	Valor	Unidade
Q_{des}	$3,0 \times 10^6$	W
VK_{des}	64,6	-
η_3	$1,0 \times 10^6$	-
η_4	$1,0 \times 10^3$	-
η_5	$1,0 \times 10^5$	-
η_6	$1,0 \times 10^3$	-

Novamente, para cada peso foi realizada uma otimização, gerando perfis de vazão ótimos, que serviram de entrada para o modelo de polimerização, gerando os resultados de conversão, tempo final da batelada, valor K e F_{obj1} , de acordo com a Tabela 4.18.

Tabela 4.18 – Resultados da simulação do modelo de polimerização do MVC considerando as vazões de iniciador ótimas obtidas para Teste₁, Teste₂ e Teste₃.

	Teste₁	Teste₂	Teste₃
X (%)	82	83	82
t_{bat} (min)	235	238	230
VK (t = t_{bat})	64,3	64,4	64,3
F_{obj1} (t = t_{bat})	1.878,9	3.174,7	580,8

Os resultados da Tabela 4.18 e a ilustração presente na Figura 4.16 indicam que também não houve alteração nos resultados de otimização ao variar os pesos η_1 e η_2 . Este comportamento pode ser explicado, mais uma vez, pelo fato de o valor K se modificar apenas com a temperatura e não com a vazão de iniciador, fazendo com que o termo referente ao valor K, presente na função objetivo F_{obj} , seja constante e não influencie a otimização desta função. Então, os diferentes pesos testados, apresentados na Tabela 4.16, não afetam significativamente as otimizações.

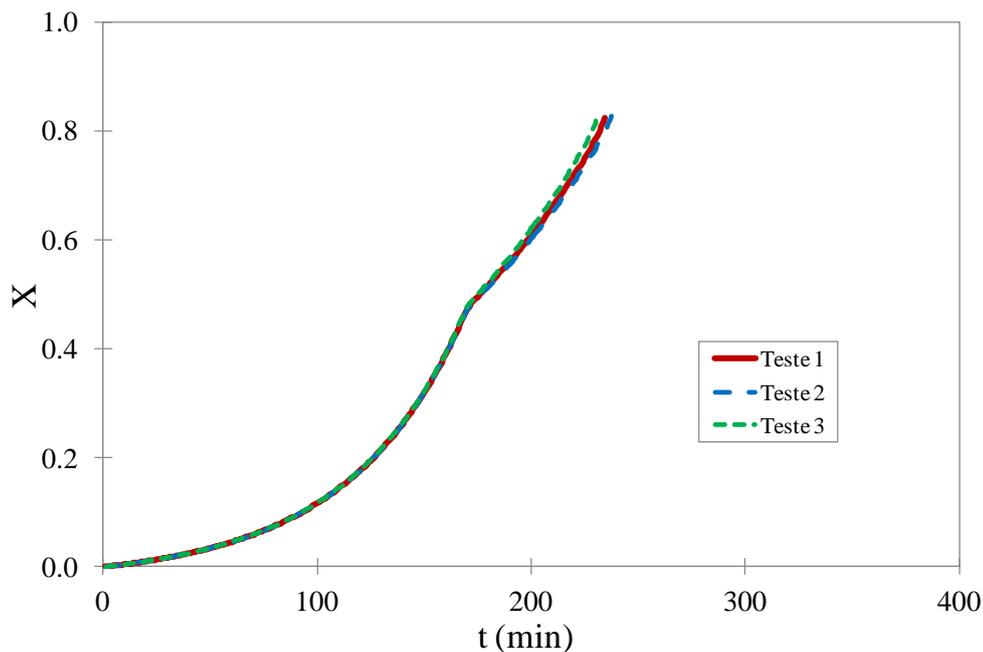


Figura 4.16 – Conversão da reação com o tempo, considerando os perfis de vazão de iniciador encontrados com a otimização, levando em conta os valores de Teste₁, Teste₂ e Teste₃.

Os pesos referentes à conversão e ao tempo também foram analisados. Porém, como o interesse está em se conseguir uma conversão maior do que 80% e um tempo de reação menor do que 674 min, os pesos que sofreram variação foram somente o η_4 e o η_6 , conforme apresentado abaixo.

Alteração dos Valores dos Pesos (η_4)

O peso η_4 é referente ao termo de conversão da F_{obj1} , conforme definido pela Equação (3.90). A Tabela 4.19 indica os valores de η_4 considerados para os três testes realizados, sendo que o Teste₂' foi o utilizado na otimização feita na Seção 4.2. Os demais parâmetros utilizados estão listados na Tabela 4.20.

Uma nova otimização foi feita para cada um dos pesos η_4 , gerando perfis de vazão ótimos distintos. Estes perfis serviram novamente de entrada para o modelo de polimerização, gerando os resultados de conversão, tempo final da batelada, valor K e F_{obj1} , listados na Tabela 4.21.

Tabela 4.19 – Alteração do valor de η_4 presente na função objetivo, F_{obj1} .

	η_4
Teste₁'	$1,0 \times 10^1$
Teste₂'	$1,0 \times 10^3$
Teste₃'	$1,0 \times 10^5$

Tabela 4.20 – Parâmetros considerados para a otimização da função objetivo.

	Valor	Unidade
Q_{des}	$3,0 \times 10^6$	W
VK_{des}	64,6	-
η_1	0,5	1/s
η_2	0,5	1/s
η_3	$1,0 \times 10^6$	-
η_5	$1,0 \times 10^5$	-
η_6	$1,0 \times 10^3$	-

Os resultados da Tabela 4.21 e da Figura 4.17 indicam que os dois primeiros pesos considerados (Teste₁' e Teste₂') são pequenos diante da F_{obj1} ; por isso, os resultados não foram muito sensíveis a essas variações. O Teste₃', por outro lado, foi capaz de alterar a curva de conversão da polimerização. Percebe-se pelo gráfico que, ao dar maior importância ao termo da conversão (aumentando η_4), a conversão efetivamente cresce; porém, ocorre também um efeito negativo, com o aumento no tempo reacional, já que estas duas variáveis estão interligadas. Isto indica que a função objetivo considerada poderia ter sido definida em função do lucro da unidade, onde o termo da conversão seria ponderado pelo tempo. Nesse caso, a conversão seria inversamente proporcional ao tempo (X/t_{bat}), não possibilitando a discordância entre estas duas variáveis na otimização, já que a maximização do lucro estaria vinculada automaticamente por um incremento na conversão e uma diminuição no tempo.

Todavia, a definição do lucro como função objetivo não é simples e depende do levantamento de uma série de fatores, tais como os custos do monômero, da batelada operacional como um todo e da limpeza do reator entre uma batelada e outra, bem como

o tempo entre as bateladas e o valor do polímero produzido. Tendo em vista a alta complexidade da função proposta, a função objetivo não foi considerada como sendo o lucro, mas sim uma expressão dependente de Q_r , VK , t_{bat} e X .

Tabela 4.21 – Resultados da simulação do modelo de polimerização do MVC considerando as vazões de iniciador ótimas obtidas para Teste₁' , Teste₂' e Teste₃' .

	Teste ₁ '	Teste ₂ '	Teste ₃ '
X (%)	82	82	87
t_{bat} (min)	235	235	264
VK (t = t_{bat})	64,4	64,3	64,4
F_{obj1} (t = t_{bat})	1.879,8	1.878,9	1.506,0

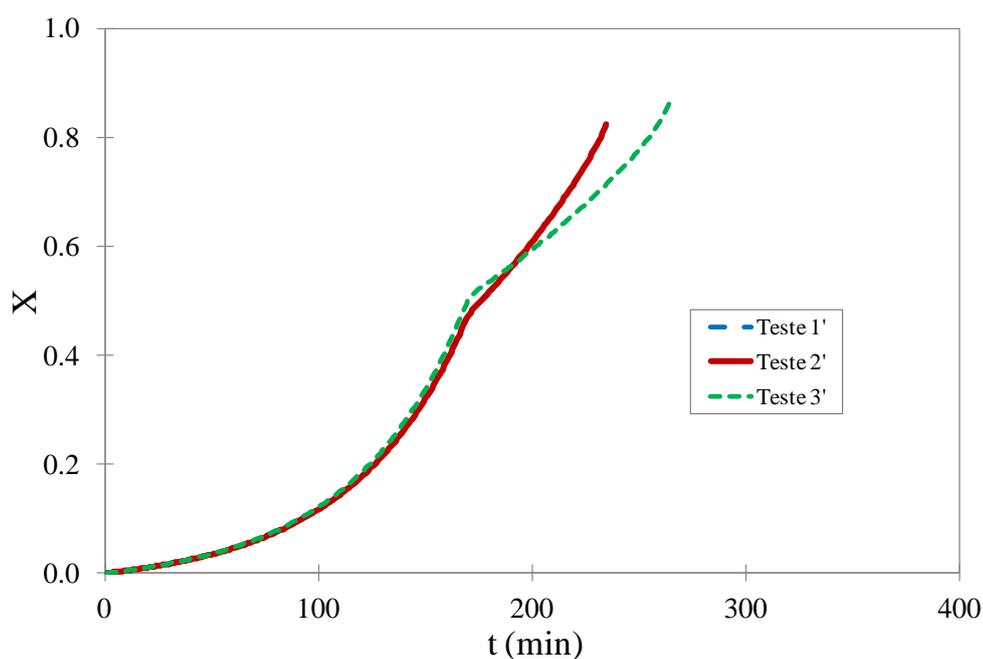


Figura 4.17 – Conversão da reação com o tempo, considerando os perfis de vazão de iniciador encontrados com a otimização, levando em conta os valores de Teste₁' , Teste₂' e Teste₃' .

Alteração dos Valores dos Pesos (η_6)

O peso η_6 encontra-se no termo do tempo da F_{obj1} , conforme definido pela Equação (3.92). A Tabela 4.22 indica os valores de η_6 considerados para os três testes realizados, sendo que o Teste₂ foi o utilizado na otimização descrita na Seção 4.2. Os demais parâmetros utilizados estão listados na Tabela 4.23.

Tabela 4.22 – Alteração dos valores de η_6 presentes na função objetivo, F_{obj1} .

	η_6
Teste ₁	$1,0 \times 10^1$
Teste ₂	$1,0 \times 10^3$
Teste ₃	$1,0 \times 10^5$

Tabela 4.23 – Parâmetros considerados para a otimização da função objetivo.

	Valor	Unidade
Q_{des}	$3,0 \times 10^6$	W
VK_{des}	64,6	-
η_1	0,5	1/s
η_2	0,5	1/s
η_3	$1,0 \times 10^6$	-
η_4	$1,0 \times 10^3$	-
η_5	$1,0 \times 10^5$	-

Para cada valor de η_6 também foi realizada uma nova otimização, gerando perfis de vazão ótimos distintos, que serviram de entrada para o modelo de polimerização, gerando os resultados de conversão, tempo final da batelada, valor K e F_{obj1} , listados na Tabela 4.24.

Tabela 4.24 – Resultados da simulação do modelo de polimerização do MVC considerando as vazões de iniciador ótimas obtidas para Teste₁'', Teste₂'' e Teste₃''.

	Teste ₁ ''	Teste ₂ ''	Teste ₃ ''
X (%)	83	82	78
t_{bat} (min)	239	235	208
VK (t = t_{bat})	64,4	64,3	64,2
F_{obj1} (t = t_{bat})	2.296,2	1.878,9	- 4.5219,0

Com relação aos resultados presentes na Tabela 4.24 e ilustrados na Figura 4.18, pode-se dizer que as conclusões são semelhantes às do estudo de η_4 . Os resultados dos dois primeiros testes praticamente não variaram, por seus pesos serem pequenos perante a F_{obj1} , enquanto o teste com o maior peso (Teste₃'') diminuiu em maiores proporções o tempo reacional. Porém, por estar vinculado à conversão, esta variável também ficou menor. Portanto, conforme já discutido, a função objetivo poderia ter sido o lucro da unidade, para vincular a conversão como sendo inversamente proporcional ao tempo da batelada.

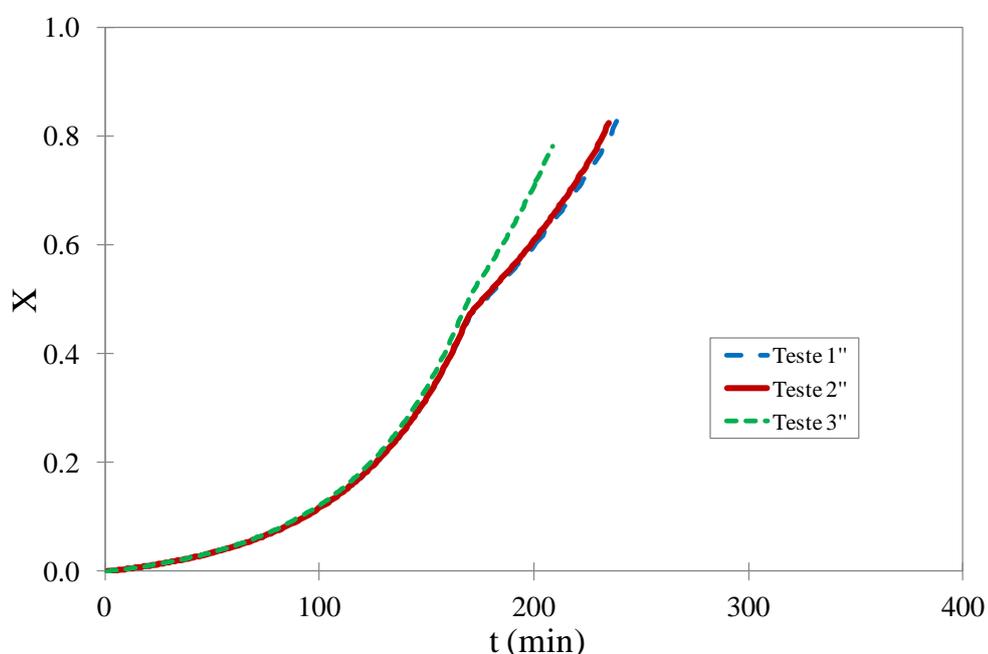


Figura 4.18 – Conversão da reação com o tempo, considerando os perfis de vazão de iniciador encontrados com a otimização, levando em conta os valores de Teste₁'', Teste₂'' e Teste₃''.

4.4. Controle da Temperatura Reacional Através da Adição de Iniciadores

Nesta seção será apresentada uma maneira de aumentar a segurança operacional do reator de polimerização de MVC, controlando-se a temperatura da reação por intermédio da adição de iniciadores, já que isto permite a manipulação do calor liberado pela polimerização, conforme explicado anteriormente.

Para analisar como se daria a polimerização em suspensão do cloreto de vinila com esse mecanismo de controle de temperatura, fez-se uso do modelo matemático validado, com os dados da Corrida 1, fornecidos pela planta de PVC e já listados anteriormente. Porém, da mesma forma que o estudo de otimização, os iniciadores e o perfil de temperatura foram alterados para esta avaliação. Mais especificamente, apenas um iniciador com tempo de meia vida de 1 min foi contemplado nas simulações, admitindo-se que o iniciador é adicionado ao reator conforme necessidade de aumento da temperatura reacional. Além disso, a temperatura da reação não é mais uma entrada do modelo, como ocorria anteriormente, mas uma variável calculada através do balanço de energia, descrito adiante. O novo esquema de entradas e saídas do modelo pode ser exemplificado pela Figura 4.19.

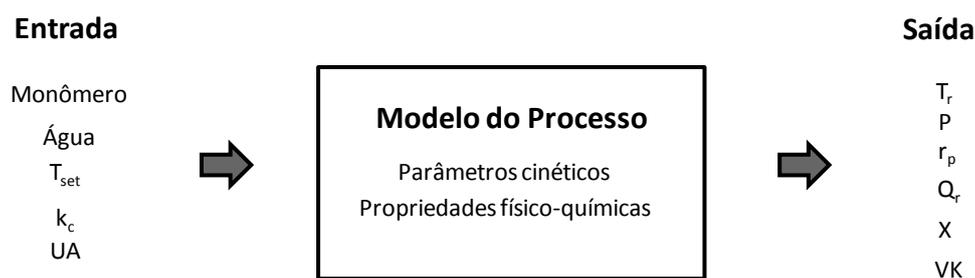


Figura 4.19 – Diagrama simbólico das entradas e saídas do modelo matemático para análise do controle da temperatura através da vazão de iniciador adicionada.

Como a temperatura reacional não constitui uma entrada do modelo, ela deve ser calculada a partir do balanço de energia, conforme descrito a seguir. O reator utilizado possui uma camisa de resfriamento; porém, a vazão de fluido refrigerante é considerada constante, já que a variável responsável pelo controle da temperatura será fi.

O calor removido pela camisa é definido como:

$$Q_t = UA(T_r - T_j) \quad (4.2)$$

sendo UA o coeficiente global de troca térmica entre a camisa de resfriamento e o reator e T_j a temperatura da camisa, calculada a partir de:

$$\frac{dT_j}{dt} = \frac{(f_w cp_w (T_{e_w} - T_j) + Q_t)}{(\rho_w V_j cp_w)} \quad (4.3)$$

A temperatura do reator pode ser encontrada com auxílio da seguinte equação de balanço:

$$\frac{dT_r}{dt} = \frac{Q_r - Q_t - y_m F_{saída} \Delta H_{V_m} - y_w F_{saída} \Delta H_{V_w}}{M_m MM_m cp_m + \mu_l MM_m cp_p + M_{água} MM_w cp_w} \quad (4.4)$$

A planta industrial também forneceu os dados de troca térmica do reator, para a Corrida 1, listados na Tabela 4.25.

Tabela 4.25 – Dados de troca térmica da Corrida 1 fornecidos pela unidade industrial que serviram como entradas do modelo.

Dados Industriais	Unidades
$f_w = 72,2$	kg/s
$Te_w = 303^*$	K
$V_j = 2,5$	m ³
$UA = 3,741952 \times 10^4$	W/K

*Temperatura estimada a partir de outras temperaturas dadas.

Para que o controle da temperatura seja implementado, é preciso definir um valor desejado para esta variável (*set point*). Portanto, foi definido um perfil de temperatura (T_{set}) que se almeja alcançar, semelhante ao da Corrida 1, exceto pelo *kick* de temperatura, desconsiderado para fins deste estudo.

$$T_{set} = 306,5 + 26,65 \left(1 - e^{-\frac{t}{3480}} \right) \quad (4.5)$$

Então, para que a temperatura reacional fique igual à temperatura estabelecida (T_{set}), deve-se controlar o calor liberado pela polimerização manipulando-se a vazão de iniciador. Para tanto, definiu-se que se $T_r \geq T_{set}$, $f_i = 0$ e nenhuma quantidade de iniciador é adicionada ao meio reacional; porém, se $T_r < T_{set}$, deve-se adicionar iniciador, para que haja reação e a consequente liberação de calor, visando a atingir T_{set} . Neste caso, a vazão de iniciador funciona como um controlador proporcional:

$$f_i = k_c(T_{set} - T_r) \quad (4.6)$$

sendo k_c o ganho do controlador, um valor constante que deve ser ajustado para análise do desempenho do controlador e identificação do valor mais adequado.

A eficácia do controle de temperatura depende do valor de k_c . Além disso, o valor de UA possivelmente também exerce influência sobre o desempenho do controle. Portanto, abaixo estão indicadas algumas variações de k_c e UA para a verificação de quais são os valores ideais para garantir o controle reacional.

Primeiramente, estipularam-se diferentes valores de k_c , de acordo com a Tabela 4.26, sendo que cada um dos valores serviu como entrada do modelo de polimerização. Além disso, utilizou-se o valor de UA da Corrida 1, presente na Tabela 4.25.

Tabela 4.26 – Alteração dos valores de k_c , verificando seu valor ideal para o controle da temperatura reacional.

	Valor	Unidade
k_{c1}	$1,0 \times 10^{-10}$	kmol/s/K
k_{c2}	$1,0 \times 10^{-5}$	kmol/s/K
k_{c3}	$1,0 \times 10^{-1}$	kmol/s/K

A Figura 4.20 ilustra os perfis de temperatura obtidos considerando os três valores distintos de k_c . A análise da Figura 4.20 permite observar que o valor de k_{c1} era muito baixo, não permitindo que a temperatura reacional atingisse o *set point*, já que a vazão de iniciador ficou praticamente zerada, conforme ilustrado na Figura 4.21, que indica a variação de f_i para o controle da temperatura. Já o valor de k_{c3} está alto o suficiente para fazer o perfil da temperatura reacional coincidir com o perfil de *set* da temperatura, sendo este o melhor k_c estipulado para o controle. A Figura 4.21 indica como a vazão de iniciador foi alterada para alcançar este perfil de temperatura.

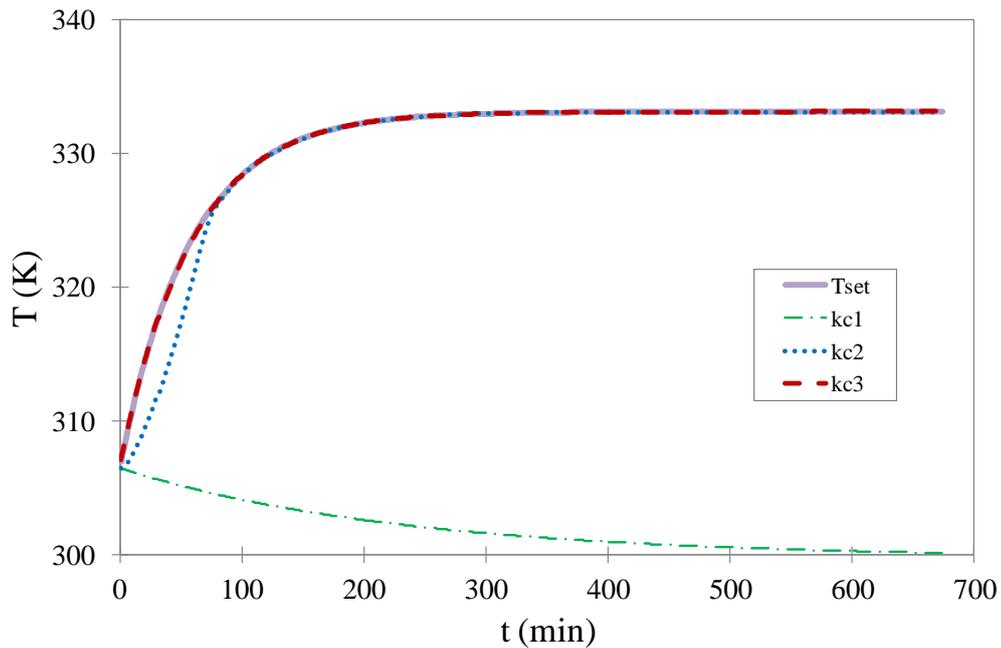


Figura 4.20 – Perfil da temperatura com o tempo, variando os valores de k_c .

A Figura 4.22 ilustra os perfis de conversão com o tempo para cada k_c considerado. Como já era esperado, a maior conversão encontrada foi dada pelo k_{c3} , que forneceu o melhor controle de temperatura; ou seja, resultou nos maiores valores para a temperatura reacional, acarretando uma conversão mais alta. Porém, pelos resultados presentes na Tabela 4.27 pode-se constatar que o maior valor da conversão foi de 51% (encontrado usando k_{c3}) ficando bem abaixo dos 80% desejado para a Corrida 1, indicando que este tipo de controle, apesar de muito eficiente para a segurança operacional, não contribuiu para a produtividade do reator. Isso ocorreu porque o componente responsável por iniciar a polimerização não estava sendo adicionado no reator com este intuito, mas sim com o objetivo de controlar a temperatura, precisando cessar a sua adição periodicamente para possibilitar este controle. Além disso, nota-se que o valor do índice de polidispersão obtido para k_{c3} e k_{c2} está maior do que o relatado pela literatura, resultando numa especificação diferente da desejada para o polímero. Portanto, aparentemente o controle de temperatura não deve ser feito com a alimentação do iniciador.

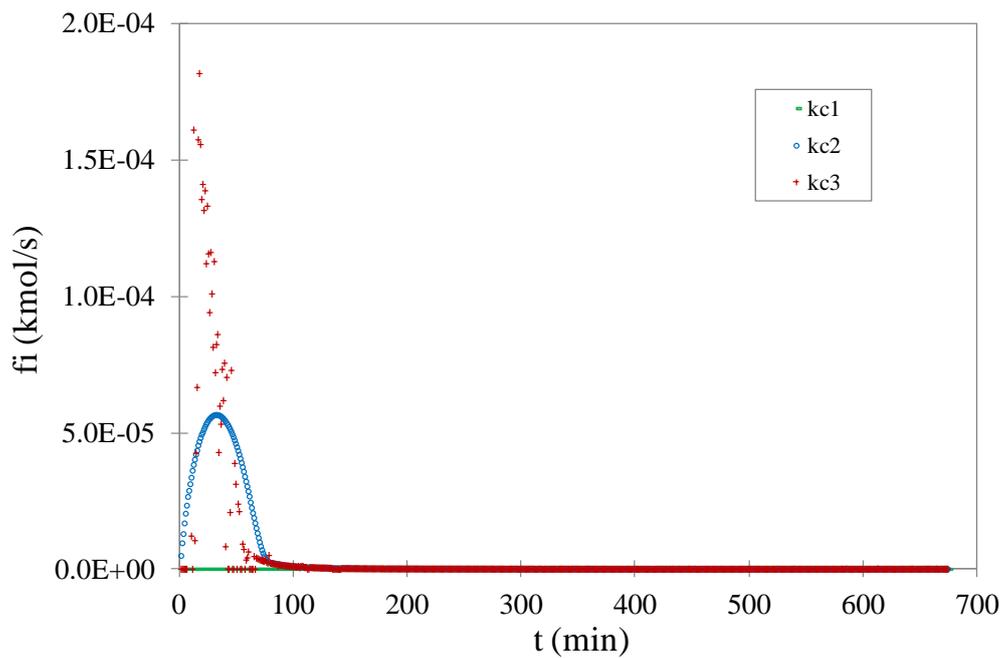


Figura 4.21 – Variações na vazão de iniciador para controle da temperatura reacional, variando os valores de k_c .

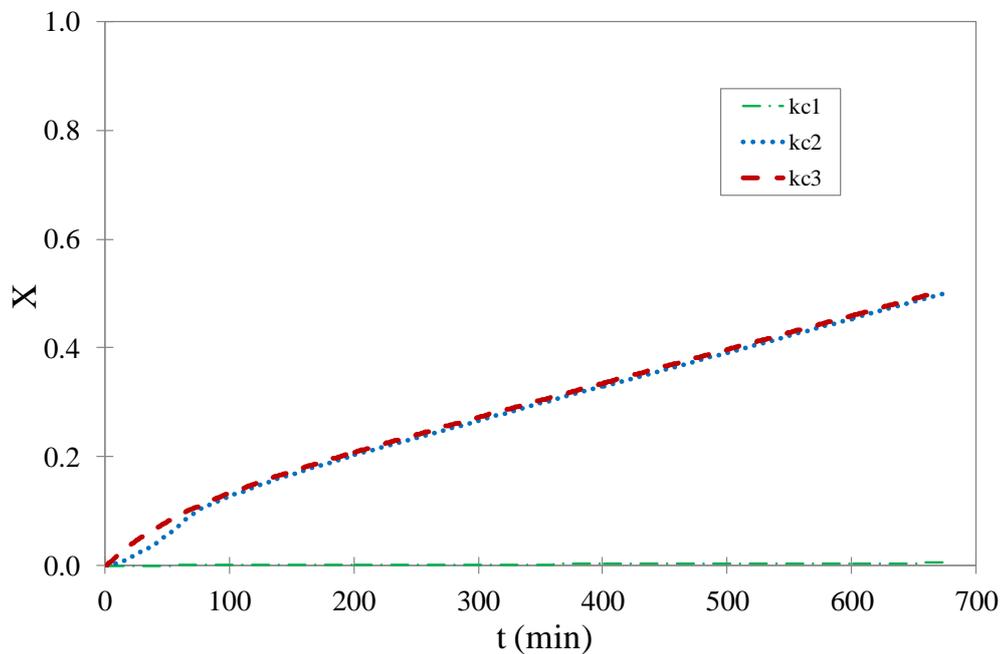


Figura 4.22 – Perfis de conversão reacional com o tempo, variando os valores de k_c .

Tabela 4.27 – Resultados da simulação do modelo de polimerização do MVC variando k_{c1} , k_{c2} e k_{c3} .

	k_{c1}	k_{c2}	k_{c3}
X (%)	0	50	51
VK	73,4	63,3	63,4
IP	2,0	3,2	3,7

Os valores de UA também sofreram variação, conforme já citado, e encontram-se listados na Tabela 4.28. Para este caso, o valor de k_c considerado foi de $1,0 \times 10^{-5}$ (referente ao k_{c2} da análise anterior). Cada UA considerado serviu como entrada para o modelo de polimerização, gerando os resultados discutidos abaixo.

Tabela 4.28 – Alteração dos valores de UA, verificando seu valor ideal para o controle da temperatura reacional.

	Valor	Unidade
(UA)₁	$3,741952 \times 10^3$	W/K
(UA)₂	$3,741952 \times 10^4$	W/K
(UA)₃	$3,741952 \times 10^5$	W/K

A Figura 4.23 mostra os resultados da temperatura reacional com o tempo, ao variar os valores de UA. Como a camisa de resfriamento não é a responsável pelo controle da temperatura da reação, observa-se que a alteração do coeficiente de troca térmica não influencia esta variável, estando os perfis obtidos condicionados ao valor de k_c ($1,0 \times 10^{-5}$), conforme previsto.

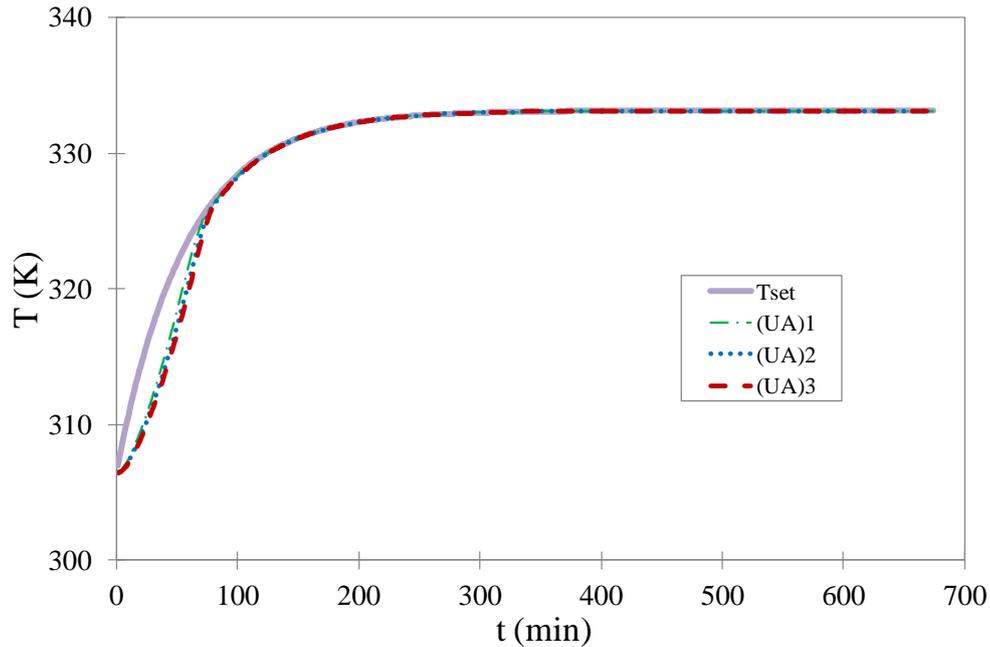


Figura 4.23 – Perfil da temperatura com o tempo, variando os valores de UA.

A Figura 4.24 indica que o valor de UA mais elevado, representado por (UA)₃, possibilita maior vazão de iniciador adicionado, uma vez que gera melhor remoção de calor do meio reacional. Portanto, quanto maior o valor de UA, maior será a conversão da polimerização, conforme apresentado pela Figura 4.25 e pela Tabela 4.29. Porém, há uma limitação física para os valores dos coeficientes globais de troca térmica. Por isso, não se pode depender desse coeficiente para atingir altas conversões. Além disso, a Tabela 4.29 também indica que os valores de IP ficaram novamente acima do esperado. Através das análises de k_c e UA, pode-se afirmar que este tipo de controle de temperatura sugerido, através da manipulação da vazão de iniciador, apesar de ser eficaz, acarreta uma produção menor, não sendo recomendável economicamente.

Baseado nesses resultados, sugere-se o controle de temperatura da forma tradicional, manipulando-se a temperatura da camisa, utilizando-se a vazão de iniciador para controle da produtividade do reator e da taxa de geração de calor.

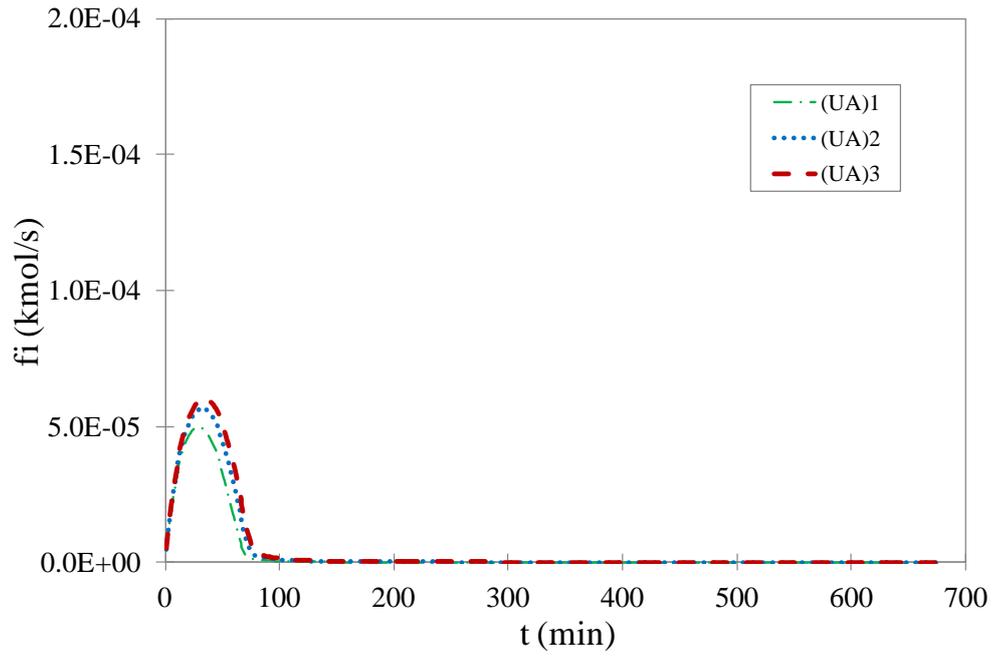


Figura 4.24 – Variações na vazão de iniciador para controle da temperatura reacional, variando os valores de UA.

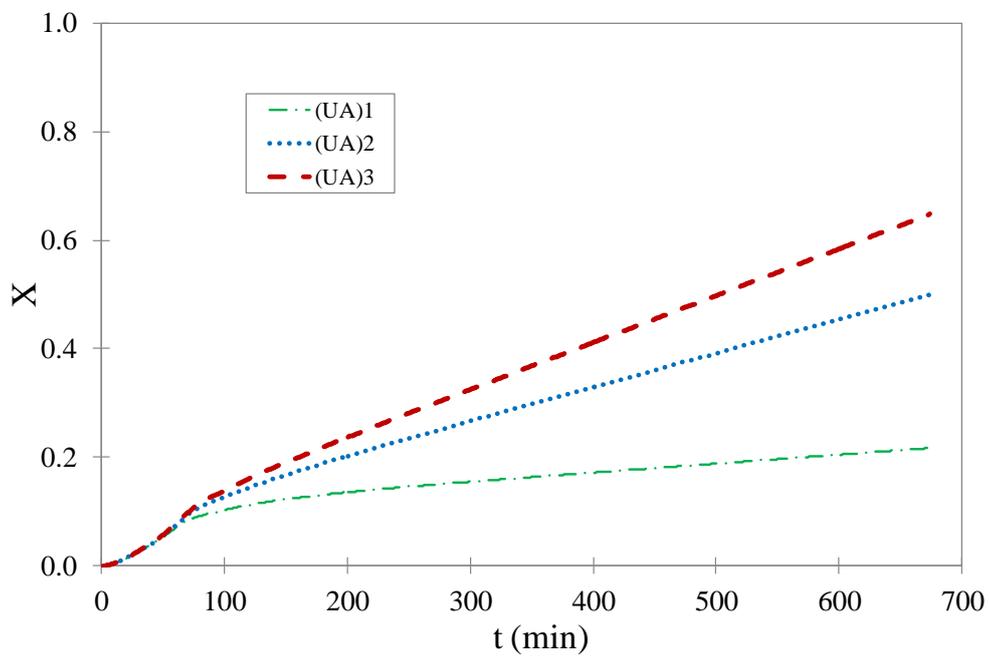


Figura 4.25 – Perfis de conversão reacional com o tempo, variando os valores de UA.

Tabela 4.29 – Resultados da simulação do modelo de polimerização do MVC variando $(UA)_1$, $(UA)_2$ e $(UA)_3$.

	$(UA)_1$	$(UA)_2$	$(UA)_3$
X (%)	22	50	65
VK	59,4	63,3	64,0
IP	3,8	3,2	3,1

4.5. Comentários Finais

Os resultados obtidos com a otimização do modelo foram listados neste capítulo. A vazão de iniciador foi a variável manipulada e avaliaram-se quatro cenários: um com a vazão de iniciador constante e os outros três com a vazão discretizada em dois, três e oito intervalos. A solução final indicou possibilidade de grande aumento de produção ao se adicionar iniciador continuamente no sistema reacional, sendo o melhor perfil aquele que decresce com o tempo da batelada. Quanto mais discretizada for a vazão, melhor o resultado obtido. Porém, na prática não há necessidade de dividir esta variável em mais de três patamares, pois o incremento na produção da reação para o perfil discretizado em oito patamares foi praticamente o mesmo do observado em três patamares. Também foram otimizadas as massas de iniciadores adicionadas no início da reação da Corrida1, fornecida pela indústria, ficando constatado que otimizar esta massa inicial dos iniciadores adicionados em uma batelada clássica possibilita um grande aumento na produtividade da reação, podendo ser uma opção melhor do que a adição de iniciador com uma vazão constante. Entretanto, esta prática não se mostrou superior à da utilização de um perfil ótimo de iniciador discretizada em três ou mais patamares.

Além do aumento da produtividade, este capítulo testou a aplicação de um controle de temperatura reacional baseado na adição contínua de iniciador. Todavia, comprovou-se que este sistema, apesar de ser muito eficiente para a segurança do processo, não é ideal para a planta, por prejudicar a produtividade do reator. Por isso, sugere-se o controle dual da operação, manipulando-se a temperatura da camisa de resfriamento, através da vazão de água, para controlar a temperatura do reator, e a vazão de iniciador, para controlar a produtividade e as taxas de liberação de calor.

5. Conclusões e Sugestões

5.1. Conclusões

Esta dissertação teve como principal objetivo a investigação de perfis de vazão de iniciador ótimos para a reação de polimerização do mono(cloreto de vinila). Portanto, tornou-se necessário desenvolver um modelo matemático que foi devidamente validado com duas corridas, conforme comprovado na Seção 3.5. Foi também testada a sensibilidade do modelo às variações de algumas variáveis de entrada, verificando-se que o mesmo estava apto a prever coerentemente tais alterações. Em outras palavras, o modelo matemático pôde ser usado para a otimização do processo de polimerização de MVC.

Também foi feito um estudo a respeito do dimensionamento das válvulas de alívio e segurança presentes no reator, no qual ficou evidenciado que uma mesma válvula, dependendo de suas dimensões, pode ser ou não capaz de aliviar o monômero, não permitindo que o equipamento alcance a sua pressão máxima admissível. Observou-se ainda que é mais fácil dominar um descontrole operacional no início da reação, já que neste instante o calor liberado é menor e existe uma grande quantidade de monômero líquido, que resfria o reator automaticamente ao ser vaporizado pela expansão, quando aliviado para a atmosfera.

Para o estudo de otimização, avaliaram-se quatro perfis de vazão de iniciador. O primeiro deles era constante, reproduzindo uma prática já relatada na literatura (VAN SWIETEN *et al.*, 2003), e os demais foram discretizados em dois, três e oito patamares. Concluiu-se nesta análise que o melhor perfil existente para aumento da produtividade reacional é aquele em que a vazão decresce com o tempo. Verificou-se também que não há necessidade de discretizar o perfil em mais de três partes, uma vez que os resultados não mostraram um êxito que justifique maior esforço de implementação deste controlador de vazão na planta industrial.

Estes resultados foram, então, comparados com outra otimização do processo, que tinha como variáveis manipuladas as massas iniciais dos iniciadores, ao invés da vazão do iniciador. Com isto, verificou-se que adicionar massas de iniciadores ótimas em sua totalidade no início da reação (batelada clássica) pode ter maior influência na produtividade operacional do que adicionar uma vazão ótima de iniciadores (processo semi-batelada), dependendo obviamente dos parâmetros que se deseja incrementar e da quantidade de discretizações da vazão do iniciador.

Após a otimização do perfil de vazão, avaliou-se a alteração de alguns parâmetros considerados no otimizador, para averiguação de suas respectivas influências nos resultados encontrados. Verificou-se que a função objetivo poderia ter sido simplificada com a remoção do termo referente ao valor K da resina de PVC, já que o mesmo não é alterado durante a otimização, por não haver diferença na temperatura da polimerização.

Para finalizar o trabalho, foi estudada outra maneira de controlar a temperatura da reação, através da manipulação da vazão de iniciador adicionado ao processo, ao invés do controle clássico via camisa de resfriamento do reator e / ou do condensador de topo. Os resultados deste estudo comprovaram que este método é extremamente eficiente para o controle da temperatura reacional, mas a produção pode ficar muito prejudicada. Por isso, sugere-se o controle dual do processo, manipulando-se a temperatura da camisa de resfriamento, através da vazão de água, para o controle da temperatura do reator, e as vazões de alimentação de iniciador, para controle da produtividade e das taxas de liberação de calor.

5.2. Sugestões para Trabalhos Futuros

O perfil ótimo de vazão de iniciador apresentado neste trabalho possivelmente terá influência nas partículas poliméricas formadas, principalmente no que diz respeito à morfologia. Então, sugere-se para futuros estudos a adição da análise morfológica no modelo preditivo desenvolvido. Além disso, recomenda-se a realização de experimentos em escala piloto para confirmar se o polímero produzido com o perfil de vazão ótimo possui as características especificadas para a sua comercialização.

Também pode ser estudado o sistema de agitação do reator industrial, utilizado para validação do modelo matemático, verificando-se a eficácia da capacidade de mistura, já que o iniciador considerado na otimização tem baixo tempo de meia vida, decompondo-se rapidamente. Caso não seja eficiente, os internos do reator (agitador e chicanas) devem ser redimensionados, possibilitando a mistura eficiente do iniciador ao entrar em contato com o meio reacional.

Além disso, o modelo matemático desenvolvido prevê a reação de polimerização em um reator que possui uma camisa de resfriamento, não prevendo de forma explícita a existência de um condensador de topo para o reator, já que o perfil de temperatura é um dado de entrada do modelo. Portanto, pode-se implementar este sistema completo de refrigeração no modelo matemático, tornando a temperatura reacional uma variável calculada.

Finalmente, pode-se fazer um levantamento das informações operacionais e econômicas necessárias para a definição da função objetivo como o lucro da unidade, possibilitando, assim, a descoberta de um perfil de vazão ótimo que maximizará o lucro da planta em questão.

6. Referências Bibliográficas

ABDEL-ALIM, A. H., HAMIELEC, A. E., 1972, “Bulk Polymerization of Vinyl Chloride”, *Applied Science*, v. 16, pp. 783 –799.

AKZONOBEL, Product Data Sheet – Trigonox 23-C75, 2008. Disponível em: <http://www.polymerpds.akzonobel.com/PolymerChemicalsPDS/showPDF.aspx?pds_id=127>. Acesso em: 29 nov. 2011, 10:38:41.

ALBRIGHT, L. F., SONI, Y., 1982, “Designing and Operation of Reactors for Suspension Polymerization of Vinyl Chloride”, *J. Macromol. Sci. – Chem.*, A17(7), pp. 1065 – 1080.

ALEXOPOULOS, A. H., KIPARISSIDES, C., 2007, “On the prediction of internal particle morphology in suspension polymerization of vinyl chloride. Part I: The effect of primary particle size distribution”, *Chemical Engineering Science*, 62, pp. 3970 – 3983.

BAO, Y. Z., BROOKS, B. W., 2003, “Particle Features of Poly(vinyl chloride) Resins Prepared by a New Heterogeneous Polymerization Process”, *Journal of Applied Polymer Science*, v. 90, pp. 954 – 958.

BRANDRUP, J., IMMERGUT, E. H., GRULKE, E. A., ABE, A., BLOCH, D. R., 1999, *Polymer Handbook*. 4 ed. New York, New Technical Books.

BRETELLE, D., CHUA, E. S., MACCHIETTO, S., 1994, “Simulation and On-Line Scheduling of a PVC Process for Operator Training”, *Computers and Chemical Engineering*, v. 18, pp. 547 – 551.

BRETELLE, D., MACCHIETTO, S., 1993, “Dynamic Simulation of a PVC Batch Reactor”, *Computers and Chemical Engineering*, v. 17, pp. S317 – S322.

CASTOR, Jr. C. A., 2010, *Incorporação In-Situ de Cargas Poliméricas na Polimerização em Suspensão*. Tese de M.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

CRANE, Co., 1988, *Flow of Fluids through Valves, Fittings, and Pipe*. Technical Paper n. 410, Chicago.

DAUPERT, T. E., DANNER, R. P., 1985, *Data Compilation Tables of Properties of Pure Compounds*. Design Institute for Physical Properties Data, New York.

DE FARIA, Jr. M. J., 2008, *Monitoramento In-Situ e em Tempo Real de Variáveis Morfológicas do PVC com o Uso de Uma Sonda NIR*. Tese de D.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

DE FARIA, Jr. M. J., LIMA, E. L., PINTO, J. C., MACHADO, F., 2009a “Monitoramento *In Situ* e em Tempo Real de Variáveis Morfológicas do Poli(cloreto de vinila) Usando Espectroscopia NIR”, *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v. 19, n. 2, pp. 95 – 104.

DE FARIA, Jr. M. J., MACHADO, F., LIMA, E. L., PINTO, J. C., 2009b “Monitoring of Vinyl Chloride Suspension Polymerization Using NIRS. 1. Prediction of Morphological Properties”, *Computer-Aided Chemical Engineering*, 27, pp. 327 – 332.

DE FARIA, Jr. M. J., MACHADO, F., LIMA, E. L., PINTO, J. C., 2009c “Monitoring of Vinyl Chloride Suspension Polymerization Using NIRS. 2. Proposition of a Scheme to Control Morphological Properties of PVC”, *Computer-Aided Chemical Engineering*, 27, pp. 1329 – 1334.

DE FARIA, Jr. M. J., MACHADO, F., LIMA, E. L., PINTO, J. C., 2010a “In-Line Monitoring of Vinyl Chloride Suspension Polymerization with Near-Infrared Spectroscopy, 1 - Analysis of Morphological Properties”, *Macromolecular Reaction Engineering*, 4, pp. 11 – 24.

DE FARIA, Jr. M. J., MACHADO, F., LIMA, E. L., PINTO, J. C., 2010b “In-Line Monitoring of Vinyl Chloride Suspension Polymerization with Near-Infrared Spectroscopy, 2 – Design of an Advanced Control Strategy”, *Macromolecular Reaction Engineering*, 4, pp. 11 – 24.

DE ROO, T., WIEME, J., HEYNDERICKX, G. J., MARIN, G. B., 2005, “Estimation of intrinsic rate coefficients in vinyl chloride suspension polymerization” *Polymer.*, 46, pp. 8340 – 8354.

DIMIAN, A., VAN DIEPEN, D., VAN DER WAL, G. A., 1995, “Dynamic Simulation of a PVC Suspension Reactor”, *Computers and Chemical Engineering*, v. 19, pp. 427 – 432.

ENDO, K., 2002, “Synthesis and structure of poly(vinyl chloride)”, *Progress in Polymer Science.*, 27, pp. 2021 – 2054.

ETESAMI, N., ESFAHANY, M. N., BAGHERI, R., 2008 “Effect of the Phase Ratio on the Particle Properties of Poly(vinyl chloride) Resins Produced by Suspension Polymerization””, *Journal of Applied Polymer Science*, v. 110, pp. 2748 – 2755.

KIPARISSIDES, C., ACHILIAS, D. S., CHATZI, E., 1994, “Dynamic Simulation of Primary Particle-Size Distribution in Vinyl Chloride Polymerization”, *Journal of Applied Polymer Science*, v. 54, pp. 1423 – 1438.

KIPARISSIDES, C., DASKALAKIS, G., ACHILIAS, D. S., SIDIROPOULOU, E., 1997, “Dynamic Simulation of Industrial Poly(Vinyl Chloride) Batch Suspension Polymerization Reactors” , *Ind. Eng. Chem.*, v. 36, pp. 1253 – 1267.

KRALLIS, A., KOTOULAS, C., PAPADOPOULOS, S., KIPARISSIDES, C., BOUSQUET, J., BONARDI, C., 2004, “A Comprehensive Kinetic Model for the Free-Radical Polymerization of Vinyl Chloride in the Presence of Monofunctional and Bifunctional Initiators”, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, v. 43, n.20, pp. 6382 – 6399.

- LAURENCE, R. L., GALVAN, R., TIRREL, M. V., 1994, “Mathematical Modeling of Polymerization Kinetics”, *Polymer Reactor Engineering*, C. McGreavy, Ed.; VCH Publishers, New York; pp. 87 – 124.
- LAZRAK, N., BOLAY, N. L. E., RICARD, A., 1998, “Droplet Stabilization in High Holdup Fraction Suspension Polymerization Reactors”, *European Polymer Journal*, v. 34, pp. 1637-1647.
- LONGEWAY, G. D., WITENHAFFER, D., E., 2000, “Increasing PVC Suspension Polymerization Productivity by Using Temperature-Programmed Reactions”, *Journal of Vinyl & Additive Technology*, v. 6, n.2 (Jun), pp. 100 – 103.
- MACHADO, F., LIMA, E. L., PINTO, J. C., 2007 “Uma Revisão Sobre os Processos de Polimerização em Suspensão”, *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v. 17, n. 2 (Mai), pp. 166 – 179.
- MÁRQUEZ, E. F., LAGOS, L. L., 2004, “Mathematical Modeling of the Porosity of Suspension Poly(vinyl chloride)”, *AIChE Journal*, v. 50, n. 12 (Dec), pp. 3184 – 3194.
- MEJDELL, T., PETTERSEN, T., NAUSTDAL, C., SVENDSEN, H., F., 1999, “Modelling of industrial S-PVC reactor” *Chemical Engineering Science*, v. 54, pp. 2459 – 2466.
- MOULAY, S., 2010, “Chemical modification of poly(vinyl chloride) - Still on the run”, *Progress in Polymer Science.*, 35, pp. 303 – 331.
- MRAZEK, Z., LUKAS, R., SEVCIK, S., 1991 “On Gradual Dosage of the Initiator in the Suspension Polymerization of Vinyl Chloride”, *Polymer Engineering and Science*, v. 31, n. 5 (Mar), pp. 313 – 320.
- NAGY, Z., AGACHI, S., 1997 “Model predictive control of a PVC batch reactor”, *Computers and Chemical Engineering*, v. 21, n. 6 (Mar), pp. 571 – 591.

ODIAN, G., 2004, *Principles of Polymerization*. 4 ed. New Jersey, John Wiley and Sons Inc.

OZKAYA, N., ERBAY, E., BILGIÇ, T., SAVASÇI, O., 1993, “Agitation scale-up model for the suspension polymerization of vinyl chloride”, *Die Angewandte Makromolekulare Chemie*, v. 211, pp. 35 – 51.

PERRY, R. H., GREEN, D. W., 1997, *Perry’s Chemical Engineer’s Handbook*. 7 ed. New York, McGraw-Hill.

PINTO, J. C., 1990a, “Dynamic Behavior of Continuous Vinyl Chloride Bulk and Suspension Polymerization Reactors. A Simple Model Analysis”, *Polymer Engineering and Science*, v. 30, n. 5 (Mar), pp. 291 – 302.

PINTO, J. C., 1990b, “Vinyl Chloride Suspension Polymerization With Constant Rate. A Numerical Study of Batch Reactors”, *Journal of Vinyl Technology*, v. 12, n. 1 (Mar), pp. 7 – 12.

PINTO, J. M., GIUDICI, R., 2001, “Optimization of a cocktail of initiators for suspension polymerization of vinyl chloride in batch reactors”, *Chemical Engineering Science*, 56, pp. 1021 – 1028.

RASE, J., 1977, *Chemical reactor design for process plants*. 1 ed. New York, John Wiley and Sons.

RAY, W. H., 1972, “On the Mathematical Modeling of Polymerization Reactor”. *Journal of Macromolecular Science - Review in Macromolecular Chemistry*, C08(1), pp. 1 – 56.

RODOLFO, Jr. A., NUNES, L. R., ORMANJI, W., 2006, *Tecnologia do PVC*. 2 ed. Brasil, ProEditores Associados Ltda.

RODOLFO, Jr. A., MEI, L. H. I., 2007, “Mecanismo de Degradação e Estabilização Térmica do PVC”, *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v. 17, n. 3, pp. 263 – 275.

SAEKI, Y., EMURA, T., 2002, “Technical progresses for PVC production”, *Progress in Polymer Science.*, 27, pp. 2055 – 2131.

SIDIROPOULOU, E., KIPARISSIDES C., 1990, “Mathematical Modeling of PVC Suspension Polymerization: A Unifying Approach and Some New Results”, *J. Macromol. Sci. – Chem.*, A27(3), pp. 257 – 288.

SKILLICORN, D. E., PERKINS, G. A., SLARK, A., DAWKINS, J. V., 1993, “Molecular Weight and Solution Viscosity Characterization of PVC”, *Journal of Vinyl Technology*, v. 15, n. 2 (Jun), pp. 105 – 108.

SUMMERS, J. W., 1997, "A Review of Vinyl Technology", *Journal of Vinyl & Additive Technology*, v. 3, n. 2, pp. 130 – 139.

TACIDELLI, A. R., ALVES, J. J. N., VASCONCELOS, L. G. S., BRITO, R. P., 2009, “Increasing PVC suspension polymerization productivity - An industrial application” , *Chemical Engineering and Processing*, v.48, pp. 485 – 492.

TALAMINI, G., 1966, “The Heterogeneous Bulk Polymerization of Vinyl Chloride”, *J. Polymer Sci.*, A2, v.4, pp. 535 – 536.

TALAMINI, G., KERR, J., VISENTINI, A., 1998a, “Bulk and suspension polymerization of vinyl chloride at high conversion”, *Polymer*, v. 39, n. 18, pp. 4379 – 4384.

TALAMINI, G., VISENTINI, A., KERR, J., 1998b, “Bulk and suspension polymerization of vinyl chloride: the two-phase model”, *Polymer*, v. 39, n. 10 (Mar), pp. 1879 – 1891.

THIELE, R., NELLES, J., RAUCHSTEIN, D., 1978, *Plaste Kautsch*, 7, 395.

VAN KREVELEN, D. W., 1997, *Properties of Polymers: Their Correlation with Chemical Structure*. 3 ed. Amsterdam, Elsevier Science.

VAN SWIETEN, A. P., WESTMIJZE, H., SCHUT, J., 2003, “Continuous Dosing of Very Fast Initiators During Polymerization Reactions”, *United States Patent*, AkzoNobel, n. US6639037B2.

VCM, Vinyl Chloride – Cautionary Response Information, 1999. Disponível em: <<http://cameochemicals.noaa.gov/chris/VCM.pdf>>. Acesso em: 16 mar. 2011, 20:18:43.

WIEME, J., DE ROO, T., MARIN, G. B., HEYNDERICKX, G. J., 2007, “Simulation of Pilot - and Industrial - Scale Vinyl Chloride Batch Suspension Polymerization Reactors”, *Ind. Eng. Chem.*, 46, pp. 1179 – 1196.

WIEME, J., REYNIERS, M. F., MARIN, G. B., 2009a, “Initiator efficiency modeling for vinyl chloride suspension polymerization”, *Chemical Engineering Journal*, v. 154, pp. 203 – 210.

WIEME, J., D’HOOGE, D. R., REYNIERS, M. F., MARIN, G. B., 2009b, “Importance of Radical Transfer in Precipitation Polymerization - The Case of Vinyl Chloride Suspension Polymerization” *Macromolecular Reaction Engineering*, 3, pp. 16 – 35.

XIE, T. Y., HAMIELEC, A. E., WOOD, P. E., WOODS, D. R., 1987, “Experimental Investigation of Vinyl Chloride Polymerization at High Conversion – Temperature / Pressure / Conversion and Monomer Phase Distribution Relationships”, *Journal of Applied Polymer Science*, v. 34, pp. 1749 – 1766.

XIE, T. Y., HAMIELEC, A. E., WOOD, P. E., WOODS, D. R., 1991a, “Experimental investigation of vinyl chloride polymerization at high conversion: mechanism, kinetics and modelling”, *Polymer*, v. 32, n. 3, pp. 537 – 557.

XIE, T. Y., HAMIELEC, A. E., WOOD, P. E., WOODS, D. R., 1991b, “Experimental investigation of vinyl chloride polymerization at high conversion: molecular-weight development”, *Polymer*, v. 32, n. 6, pp. 1098 – 1111.

XIE, T. Y., HAMIELEC, A. E., WOOD, P. E., WOODS, D. R., 1991c, “Experimental investigation of vinyl chloride polymerization at high conversion: semi-batch reactor modelling”, *Polymer*, v. 32, n. 11, pp. 2087 – 2095.

XIE, T. Y., HAMIELEC, A. E., WOOD, P. E., WOODS, D. R., 1991d, “Suspension, Bulk and Emulsion Polymerization of Vinyl Chloride - Mechanism, Kinetics and Reactor Modelling”, *Journal of Vinyl Technology*, v.13, n.1 (Mar), pp.2 – 26.

XIE, T. Y., HAMIELEC, A. E., WOOD, P. E., WOODS, D. R., CHIANTORE, O., 1990, “Experimental investigation of vinyl chloride polymerization at high conversion: effect of polymerization conditions on polymer properties”, *Macromolecular Chemistry*, 36, 10135.

XIE, T. Y., HAMIELEC, A. E., ROGESTEDT, M., HJERTBERG, T., 1994, “Experimental investigation of vinyl chloride polymerization at high conversion: polymer microstructure and thermal stability and their relationship to polymerization conditions”, *Polymer*, v. 35, n. 7, pp. 1526 – 1534.