

CAPÍTULO – II

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

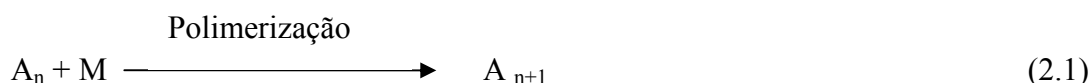
Durante a polimerização, um ou mais monômeros podem ser polimerizados simultaneamente. Dependendo do número de monômeros envolvidos, as polimerizações podem ser chamadas usualmente como homopolimerização (monômeros de um só tipo), copolimerização (dois monômeros distintos) ou a terpolimerização (três monômeros diferentes).

Dependendo do tipo de reação química que promove a formação da cadeia polimérica, a reação de polimerização pode ser classificada como de: adição etênica (como na produção de polietileno), esterificação (como na produção de poliésteres), amidação (como na produção de poliamidas), acetilação (como na produção acetato de celulose), dentre muitas outras.

De acordo com o tipo de mecanismo cinético envolvido durante as reações de polimerização, as reações de polimerização podem ser classificadas como reações em etapas (ou policondensação), reações em cadeias (ou poliadição) e reações com abertura de anel (também usualmente classificadas como policondensações ou poliadições em alguns casos específicos).

A polimerização em etapas ocorre através da condensação sucessiva de grupos funcionais reativos existentes nos monômeros. A formação da macromolécula é geralmente acompanhada da eliminação de moléculas de baixa massa molar como subprodutos (H_2O , HCl , NH_3 , etc.).

Na polimerização em cadeia, a formação de uma cadeia polimérica se dá através da sucessiva instabilização da dupla ligação de uma molécula de monômero e da conseqüente reação com a cadeia polimérica em crescimento. Nesse caso, as cadeias não reagem entre si e o crescimento das cadeias ocorre de uma em uma unidade. A reação pode ser representada genericamente por:



Um exemplo típico de polimerização em cadeia é a reação do monômero MVC para formação do PVC através do mecanismo de radicais livres mostrado na Tabela 2.1. Os k'_i s mostrados nas Equações (2.2) a (2.7) representam as constantes das taxas de reação.

Tabela 2.1 – Mecanismo de Polimerização do PVC por radicais livres.

Etapas	Reação
Iniciação	$I \xrightarrow{k_1} 2R \bullet \quad (2.2)$
	$R \bullet + M \xrightarrow{k_2} P_1 \bullet \quad (2.3)$
Propagação	$P_n \bullet + M \xrightarrow{k_3} P_{n+1} \bullet \quad (2.4)$
Transferência de cadeia para o monômero	$P_n \bullet + M \xrightarrow{k_4} \Lambda_n + P_1 \bullet \quad (2.5)$
Terminação por combinação	$P_n \bullet + P_m \bullet \xrightarrow{k_5} \Lambda_{m+n} \quad (2.6)$
Terminação por desproporcionamento	$P_n \bullet + P_m \bullet \xrightarrow{k_6} \Lambda_m + \Lambda_n \quad (2.7)$

A etapa de iniciação consiste na degradação (cisão) da molécula de peróxido orgânico (I), gerando ao menos um radical livre (Equação 2.2). A espécie radicalar gerada $R \bullet$ ataca o centro ativo da molécula de monômero (M) (Equação 2.3), gerando uma cadeia polimérica viva ($P_1 \bullet$). O iniciador é em geral uma substância de fácil decomposição, como

peróxidos (O-O) e azo-compostos (N=N) orgânicos. A decomposição do iniciador ocorre quase sempre de forma espontânea, a temperaturas moderadas.

Peróxidos orgânicos podem ser considerados como derivados do peróxido de hidrogênio (H_2O_2), em que um ou ambos os átomos de hidrogênio são substituídos por um grupamento orgânico. Eles contêm a ligação -O-O- na estrutura molecular, sendo que as propriedades químicas características do peróxido, como a instabilidade térmica, originam-se desta ligação. Os peróxidos orgânicos podem ser classificados em função da estrutura química como: peróxidos de cetonas, peróxidos de acetais, hidroperóxidos, dialquilperóxidos, peroxiésteres e peroxidicarbonatos. Na indústria do PVC, os peróxidos mais utilizados são os peroxiésteres e os peroxidicarbonatos (NOF CORPORATION, 1997).

Peróxidos orgânicos podem se decompor termicamente a temperaturas relativamente baixas. Eles também produzem radicais livres facilmente através da reação com substâncias redutoras. Os radicais livres podem promover reações de adição com uma ligação dupla, além de promover a reação de abstração de hidrogênio (em particular quando o hidrogênio apresenta algum caráter ácido). Peróxidos são amplamente usados como iniciadores de polimerização para várias resinas sintéticas (poli(etileno) de baixa densidade), poli(cloreto de vinila), poli(estireno), poli(co-acrilonitrila-butadieno-estireno), poli(metacrilato de metila) ou como agentes de cura para resinas poliméricas insaturadas (NOF CORPORATION, 1997).

A reação de decomposição do peróxido é usualmente considerada como de primeira ordem, como mostrado na Equação (2.2). Nesse caso, a constante cinética de decomposição pode ser associada ao tempo de meia-vida da substância na forma:

$$I = I_0 e^{-k_1 t} \quad (2.8)$$

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_1} \quad (2.9)$$

Após a iniciação, ocorre a propagação da cadeia polimérica (Equação 2.4), que consiste basicamente na adição de moléculas de monômero ao radical livre em crescimento. Uma consideração usualmente feita é a de que as reações de propagação apresentam uma mesma constante cinética, independentemente do comprimento da cadeia envolvida na reação (PINTO e GIUDICI, 2001). Neste caso, pode-se admitir que k_2 é igual a k_3 na Tabela 2.1. Em alguns sistemas, no entanto, o radical produzido é tão instável que o radical ($R\bullet$) gerado pela iniciação participa de muitas reações laterais, fazendo com que a etapa de iniciação seja muito ineficiente. Esse efeito é usualmente introduzido no mecanismo através da definição de eficiência de iniciação.

A reação de transferência de cadeia para o monômero pode ser encarada como uma propagação mal sucedida, já que o radical polimérico em crescimento reage com a molécula de monômero para produzir uma molécula de polímero morto e um radical livre monomérico. Esta reação é de grande importância para a polimerização, já que a sua frequência relativa (em relação à etapa de propagação) pode controlar a massa molar do polímero. Como as etapas de propagação e transferência de cadeia para o monômero envolvem os mesmos reagentes, suas frequências relativas são controladas fundamentalmente pela temperatura (BURGESS, 1982).

As etapas de terminação provocam o desaparecimento do centro ativo da cadeia em crescimento, por meio da combinação de duas cadeias poliméricas em crescimento (Equação 2.6) ou do desproporcionamento entre duas cadeias poliméricas em crescimento (Equação 2.7). As reações de desproporcionamento causam o aparecimento de insaturações que podem comprometer a estabilidade térmica e as propriedades ópticas do PVC. As

reações de terminação também limitam o crescimento da cadeia polimérica, já que interrompem o crescimento da cadeia.

O comprimento médio de cadeia do polímero (ou grau de polimerização instantâneo da cadeia polimérica formada, GP) pode ser descrito pela Equação (2.10) quando a etapa de transferência de cadeia para o monômero controla o crescimento da cadeia (BURGESS, 1982).

$$GP = \frac{k_3}{k_4} \quad (2.10)$$

Esta hipótese foi confirmada originalmente para o PVC por KUCHANOV e BORT (1973) e FREEMAN e MANNIG (1964), que mostraram a relação unívoca entre temperatura e o valor K, que mede indiretamente a massa molar do polímero produzido, como descrito no próximo capítulo.

Um aspecto importante sobre a polimerização do MVC é que o polímero formado não é solúvel no monômero (ABDEL-ALIM e HAMIELEC, 1972; TALAMINI, 1997 (a), 1997 (b); SUMMERS, 1997; PINTO e GIUDICI, 2001). Desta forma, mesmo em conversões muito baixas, a polimerização ocorre sempre em duas fases. Uma das fases é constituída por aproximadamente 75% PVC e 25% MVC em massa, enquanto a outra fase é constituída predominantemente por MVC. Ao atingir cerca de 75% de conversão, a fase monomérica líquida desaparece. A conversão deste ponto é denominada conversão crítica. Nesse momento inicia-se a etapa de queda de pressão, consequência do desaparecimento da fase líquida de monômero (BURGESS, 1982; CLARK, 1982; SMALLWOOD, 1989; XIE *et al.*, 1991).

Um perfil ilustrativo da evolução de uma reação de polimerização de MVC típica é mostrado na Figura 2.1.

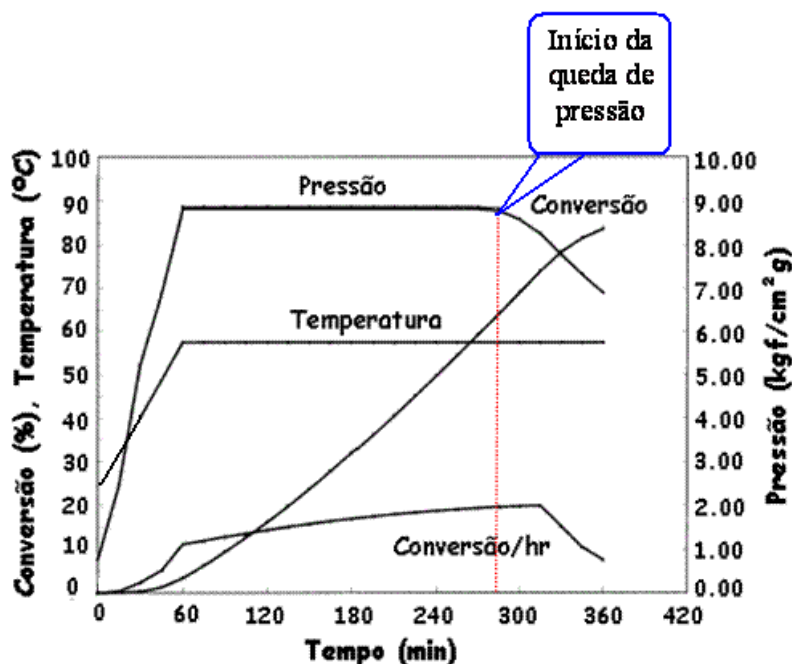


Figura 2.1 - Perfil ilustrativo da reação de polimerização de MVC (SAEKI e EMURA, 2002).

Após a carga do reator com água, iniciador e dispersantes, faz-se vácuo no reator e, em seguida, carrega-se MVC ao mesmo e liga-se o agitador. Finalizada a etapa de carga, inicia-se o aquecimento do reator, geralmente pela injeção de vapor ou água quente em sua camisa. A partir deste momento, a temperatura e pressão do reator começam a subir até alcançarem os valores desejados (*set-points*).

Como o PVC é insolúvel no MVC, em conversões menores que 1%, ele é precipitado na suspensão e a reação de polimerização passa a ocorrer em duas fases que estão em equilíbrio, uma rica em monômero e outra rica em polímero até que se atinja cerca de 75% de conversão, momento em que a fase monomérica líquida desaparece e inicia-se a fase de queda de pressão no reator (BURGESS, 1982; CLARK, 1982; SMALLWOOD, 1989; XIE *et al.*, 1991).

Uma vez que a reação de polimerização do MVC é exotérmica, se faz necessário retirar o calor gerado durante a reação de polimerização do sistema reacional. Essa retirada de calor é feita pela injeção de água de resfriamento na camisa do reator e o objetivo é manter a temperatura de reação constante. Uma maneira muito utilizada industrialmente para controle da temperatura do reator e, portanto, da quantidade de água injetada na camisa do reator é o controle em cascata. Neste tipo de controle a variável manipulada do controlador mestre (% de abertura da válvula de refrigeração do reator) é utilizada como *set-point* do controlador escravo.

2.1- O PVC

2.1.1. PVC E SUA UTILIZAÇÃO

O PVC é o segundo termoplástico mais consumido no mundo, com uma demanda mundial de resina superior a 35 milhões de toneladas no ano de 2005 (NUNES *et al.*, 2006). Nesse mesmo ano, a capacidade mundial instalada de produção de resinas de PVC foi estimada em cerca de 36 milhões de toneladas ao ano.

Do total produzido, 21% foram consumidos na América do Norte (principalmente nos Estados Unidos), 20% na China, 18% nos países da Europa Ocidental e 5% no Japão. O Brasil foi responsável pelo consumo de cerca de 2,0% da demanda mundial de resinas de PVC no ano de 2005. Esses dados mostram o potencial de crescimento da demanda de resinas de PVC no Brasil, uma vez que o consumo *per capita*, na faixa de 4,0 kg/hab/ano, ainda é baixo, quando comparado ao consumo *per capita* de outros países. A Tabela 2.2 apresenta dados de consumo *per capita* de PVC em diversos países, em comparação com o do Brasil (NUNES *et al.*, 2006).

Tabela 2.2 - Dados de consumo *per capita* de PVC em alguns países selecionados

País/Região	Consumo per capita (kg/hab/ano) 2004
Taiwan	41,9
Estados Unidos	21,1
Coréia do Sul	20
Canadá	18,8
Europa Ocidental	14,1
Japão	12,1
Europa Oriental	5,3
China	5,2
Colômbia	4,2
Brasil	4,0
México	3,7
Oriente Médio	3,3
América do Sul	3,1
Argentina	2,8
venezuela	1,8
Antiga URSS	1,8
Índia	0,8
África	0,6
Média Mundial	4,6

Fonte: CMAI 2005.

O PVC pode ser considerado como o mais versátil dentre todos os plásticos. Devido à necessidade da resina ser formulada mediante a incorporação de aditivos (necessidade associada à sua baixa estabilidade térmica), o PVC pode ter suas características alteradas dentro de um amplo espectro de propriedades, em função da aplicação final desejada. Existem resinas que apresentam características que variam desde a extrema rigidez até a extrema flexibilidade, permitindo o desenvolvimento de aplicações que vão desde a fabricação de tubos e perfis rígidos para uso na construção civil, até de brinquedos e laminados flexíveis para acondicionamento de sangue e plasma. A grande versatilidade do PVC deve-se também, em parte, à sua adequação aos mais variados processos de moldagem, podendo ser injetado, extrudado, calandrado, espalmado, somente para citar algumas das alternativas de transformação. Como a resina de PVC é totalmente atóxica e inerte, a escolha de aditivos com essas mesmas características permite a fabricação de

filmes, lacres e laminados para embalagens, brinquedos e acessórios médico-hospitalares, tais como mangueiras para sorologia e cateteres. Exatamente por esses motivos, o PVC é utilizado nos mais diversos segmentos de mercado. A Figura 2.2 ilustra os principais mercados nos quais o PVC tem participação no Brasil.

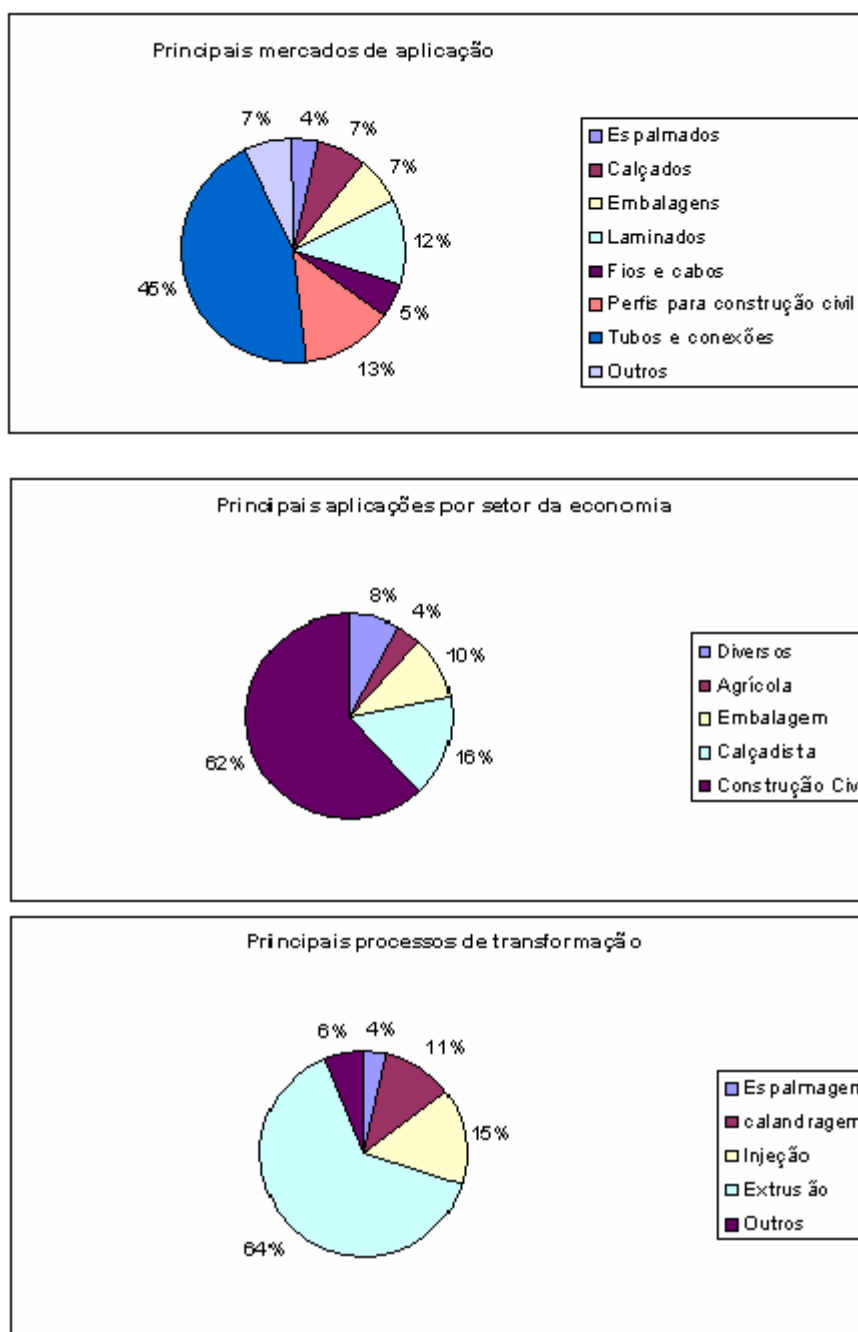


Figura 2.2 – Principais aplicações do PVC no Brasil, em 2005 (NUNES *et al.*, 2006).

As aplicações diretamente ligadas à construção civil (tubos e conexões, perfis, fios e cabos) somam aproximadamente 62% da demanda total de PVC no Brasil (NUNES *et al.* 2006). Nessas aplicações, o PVC mostra excelente relação custo-benefício, quando confrontado com a relação custo-benefício de materiais concorrentes, como a madeira, os metais e as cerâmicas. Além disso, o PVC apresenta vantagens facilmente perceptíveis em quesitos como comportamento antichama, resistência química e ao intemperismo, isolamento térmico e acústico, facilidade de instalação, baixa necessidade de manutenção e excelente acabamento e estética, dentre outras.

Vale destacar que o segmento de perfis, que engloba o segmento de chapas rígidas, é o de maior potencial de crescimento no Brasil, alavancado por aplicações em esquadrias, revestimentos internos e externos, diversos perfis de acabamento e *displays* para comunicação visual (NUNES *et al.*, 2006).

Nos segmentos de laminados e espalmados, a versatilidade do PVC permite a confecção de revestimentos para imitação de couro e de laminados reforçados para aplicações em proteção do solo (as chamadas geomembranas), passando por piscinas e lonas para aplicações diversas. No segmento de calçados, o PVC surge como excelente opção para aplicações diversas. No segmento de calçados, o PVC surge como excelente opção para a confecção de solados e outros componentes, expandidos ou compactos, com os quais podem ser produzidas tanto sandálias inteiramente moldadas em uma única etapa, quanto calçados mais sofisticados, nos quais acabamentos elaborados, transparência e brilho podem ser dosados mediante a correta formulação do composto.

No segmento de embalagens, a versatilidade do PVC se mostra na produção de filmes esticáveis e encolhíveis, além de frascos soprados nos mais diversos tamanhos e formatos.

2.2- PROCESSOS DE PRODUÇÃO DO PVC

Existem 4 processos comerciais importantes para a produção de resinas de PVC: a polimerização em massa, a polimerização em suspensão, a polimerização em microsusensão e a polimerização em emulsão. O processo de polimerização em suspensão é responsável por cerca de 80% do PVC produzido mundialmente (CEBOLLADA *et al.*, 1989; ZERFA e BROOKS, 1997; WIEME *et al.*, 2007).

Apresenta-se a seguir uma descrição resumida de cada um desses processos. Na Tabela 2.3 são mostrados os 25 maiores produtores de PVC do mundo, assim como as respectivas capacidades de produção.

Tabela 2.3- Os 25 maiores produtores de PVC do mundo.

RANK	EMPRESA	CAPACIDADE (x1000 ton)	% DO TOTAL
1	SHINTECH	2.190	5,07%
2	Oxy Vinyls LP	1.920	4,45%
3	INEOS Chlor Vinyls	1.839	4,26%
4	FPC	1.703	3,95%
5	FPC USA	1.210	2,80%
6	Georgia Gulf	1.204	2,79%
7	Solvay	1.070	2,48%
8	Shin-Etsu	1.000	2,32%
9	LG Chem	880	2,04%
10	Vinnolit	792	1,84%
11	Tianjin Dagu	760	1,76%
12	Mexichem	722	1,67%
13	Arkema	650	1,51%
14	Westlake	623	1,44%
15	Reliance Industries	620	1,44%
16	Qilu PC	600	1,39%
17	Taiyo Vinyl	560	1,30%
18	Yibin Tianyuan	550	1,27%
19	Hanwha Chemical	545	1,26%
20	Braskem	544	1,26%
21	LVM	500	1,16%
22	Solvay Indupa	491	1,14%
23	Thai Plastic	482	1,12%
24	Kaneka Corp	460	1,07%
25	Oltchim	450	1,04%
Total		22.365	51,83%

Fonte: CMAI Novembro, 2008

2.2.1- PROCESSO DE POLIMERIZAÇÃO EM MASSA

Na polimerização em massa, a alimentação do reator consiste basicamente de monômero puro, com pequenas quantidades de catalisador e modificadores (agentes de transferência de cadeia) dissolvidos. A polimerização em massa pode ser homogênea ou heterogênea, dependendo da solubilidade mútua entre monômero e polímero. Estireno, acetato de vinila e metacrilato de metila são todos miscíveis com seus respectivos polímeros e, por isso, polimerizam homogeneamente em massa. Cloreto de vinila e acrilonitrila são exemplos típicos onde a polimerização em massa é heterogênea.

A polimerização em massa do MVC é heterogênea porque o polímero é insolúvel no monômero e precipita logo após formação. A reação é autocatalisada pela presença do polímero sólido (efeito gel), uma vez que há um decréscimo efetivo das taxas de terminação, causado pelo decréscimo da mobilidade dos radicais livres no meio rico em PVC quando o meio torna-se mais viscoso, à medida que a reação de polimerização avança. Consequentemente há um aumento na concentração de radicais livres no meio, provocando o aumento da taxa de propagação e a taxa de liberação de calor da reação (PINTO e GIUDICI, 2001). A concentração do iniciador tem pouca influência sobre a massa molar da resina de PVC, uma vez que a etapa de transferência de cadeia para o monômero controla a massa molar do polímero. O oxigênio exerce efeito inibidor sobre a reação e afeta significativamente a distribuição do tamanho de partículas (GEORGE e GARTON, 1973; GEORGE e GARTON, 1977; KIPARISSIDES *et al.*, 2002).

Características típicas do processo de polimerização em massa homogêneo são a alta viscosidade da mistura reacional e a pobre transferência de calor. Isto é particularmente verdade na polimerização em massa, via radicais livres, já que a viscosidade pode aumentar dramaticamente ao longo da reação. O coeficiente de transferência de calor pode sofrer uma

redução adicional, porque o polímero pode se depositar sobre as paredes do reator causando sujamento (*fouling*). Em conversões intermediárias, a taxa de geração de calor frequentemente acelera com a conversão, por causa do efeito gel. Desta forma, torna-se praticamente impossível ultrapassar os limites de 55-65% de conversão na polimerização em massa homogênea, enquanto que em reações heterogêneas é possível atingir conversões muito maiores, já que o aumento da viscosidade é mais moderado. O produto polimérico geralmente contém monômero residual, que é quase sempre removido por evaporação *flash* ou aquecimento com vapor (*stripping*) (KIPARISSIDES, 1996).

2.2.2-PROCESSO DE POLIMERIZAÇÃO EM EMULSÃO

No processo de polimerização em emulsão, o MVC liquefeito é disperso na forma de gotas extremamente pequenas, com diâmetro característico na faixa de 0,2 e 1 μm , em meio a uma fase aquosa contínua, por meio de agitação vigorosa e da presença de um agente emulsificante (NASS, 1976). Os principais componentes de um sistema de polimerização em emulsão são: monômero(s), diluente, emulsificante e um iniciador solúvel em água (ODIAN, 2002). O diluente é um líquido, usualmente água, em que os vários componentes estão dispersos por meio do emulsificante. A razão de água/monômero(s) geralmente varia de 70/30 a 40/60 (em base mássica). Vários outros componentes podem estar presentes no sistema de emulsão. Por exemplo, um composto orgânico que contém um grupo mercaptana pode ser usado como um agente de transferência de cadeia para controlar a massa molar do polímero. Pode ser também necessário controlar o pH do sistema com o uso de agentes tamponantes (ODIAN, 2002).

Quando a concentração do surfactante excede sua concentração micelar crítica (CMC), as moléculas excedentes de surfactante se agregam para formar pequenos aglomerados

coloidais denominados micelas. A transformação da solução aquosa para o estado coloidal, quando a concentração de surfactante excede a CMC, ocorre para minimizar a energia livre da solução e é acompanhada por uma pequena queda da tensão superficial da solução. Condutividade elétrica, atividade dos íons, viscosidade e outras propriedades da solução também mostram pronunciadas mudanças ao redor da CMC. Valores típicos de CMC se encontram entre $0,001 - 0,1 \text{ mol L}^{-1}$, com muitos surfactantes tendo valores no limite inferior da faixa. Como a concentração de surfactante usualmente excede a CMC por uma ou mais ordens de grandeza, pode-se dizer que a massa do surfactante está predominantemente nas micelas. Micelas típicas têm dimensões de 2-10 nm, sendo que cada micela contém de 50 a 100 moléculas de surfactante. As moléculas de surfactante são arranjadas na micela, de maneira que suas porções hidrofóbicas se organizam no interior da micela, enquanto sua parte hidrofílica se organiza na interface com a fase aquosa. O número de micelas e seus tamanhos dependem da quantidade de emulsificante. Grandes quantidades de emulsificante tendem a produzir um grande número de micelas de pequeno tamanho (ODIAN, 2002).

Quando o monômero (insolúvel ou parcialmente solúvel em água) é adicionado, uma pequena fração se dissolve na fase aquosa contínua. A solubilidade em água de muitos monômeros é muito baixa, embora a variação seja grande. Estireno, butadieno, cloreto de vinila, metacrilato de metila e acetato de vinila são solúveis nas concentrações de 0,07, 0,8, 7, 16 e 25 g L^{-1} , respectivamente a 25°C (ODIAN, 2002).

A maior parte do monômero (>95%) está disperso como gotas, cujo tamanho depende da velocidade de agitação. As gotas de monômero são estabilizadas pelas moléculas de surfactante adsorvidas em suas superfícies. As gotas de monômero têm diâmetro na faixa de 1–100 μm . Logo, em um sistema de polimerização em emulsão típico, as gotas de

monômero são muito maiores que as micelas. Consequentemente, enquanto a concentração das micelas é de 10^{19} - 10^{21} L⁻¹, a concentração das gotas de monômero é de no máximo 10^{12} - 10^{14} L⁻¹. Por isso, uma grande diferença entre as micelas e as gotas de monômero é que a área específica total das micelas é muito maior que a das gotas de monômero (mais de duas ordens de grandeza). Logo, as transferências de massa ocorrem preferencialmente entre as micelas e a fase aquosa do que entre as gotas de monômero e a fase aquosa (ODIAN, 2002).

Na polimerização em emulsão clássica, o local da polimerização não é a gota de monômero, já que o iniciador empregado é insolúvel no monômero. Este fato distingue a polimerização em emulsão da polimerização em suspensão. A polimerização em emulsão ocorre quase que exclusivamente nas micelas, enquanto as gotas de monômero não competem efetivamente com as micelas pela captura dos radicais produzidos na solução, devido à menor área específica total das gotas (ODIAN, 2002).

Sem dúvida ocorre alguma polimerização do monômero na solução, mas essa reação não contribui significativamente com o consumo de monômero, já que a sua concentração é usualmente baixa na fase aquosa e os radicais em propagação são absorvidos pelas micelas presentes na solução aquosa com tamanho muito pequeno (oligômeros). Assim, as micelas constituem o local preferencial em que ocorre a reação entre o monômero e a espécie radicalar em crescimento, pois elas apresentam maior concentração de monômero, quando comparada à da solução. Com o andamento da reação de polimerização, as micelas crescem pela absorção continuada do monômero da solução aquosa, cuja concentração é reposta pela dissolução do monômero das gotas de monômero (estabelece-se, portanto, um equilíbrio dinâmico entre as fases). Uma representação esquemática simplificada do sistema de polimerização em emulsão é mostrada na Figura 2.3. O sistema consiste de três

tipos de partículas: gotas de monômero, micelas inativas (em que a polimerização não ocorre) e partículas de polímero (micelas nucleadas por radicais livres, onde a polimerização ocorre ou ocorreu) (ODIAN, 2002).

Dois mecanismos principais para formação das partículas de polímero têm sido discutidos. O processo descrito acima, chamado de nucleação micelar, ocorre quando os radicais da fase aquosa entram nas micelas. Os radicais podem ser radicais primários ou radicais oligoméricos formados pela polimerização em solução, com grau de polimerização usual entre 2-5. A nucleação homogênea ocorre quando radicais oligoméricos polimerizados na solução se tornam insolúveis e precipitam. As espécies precipitadas são então estabilizadas pelos surfactantes absorvidos (da solução, gotas de monômero e micelas). A polimerização segue então como no caso de nucleação micelar.

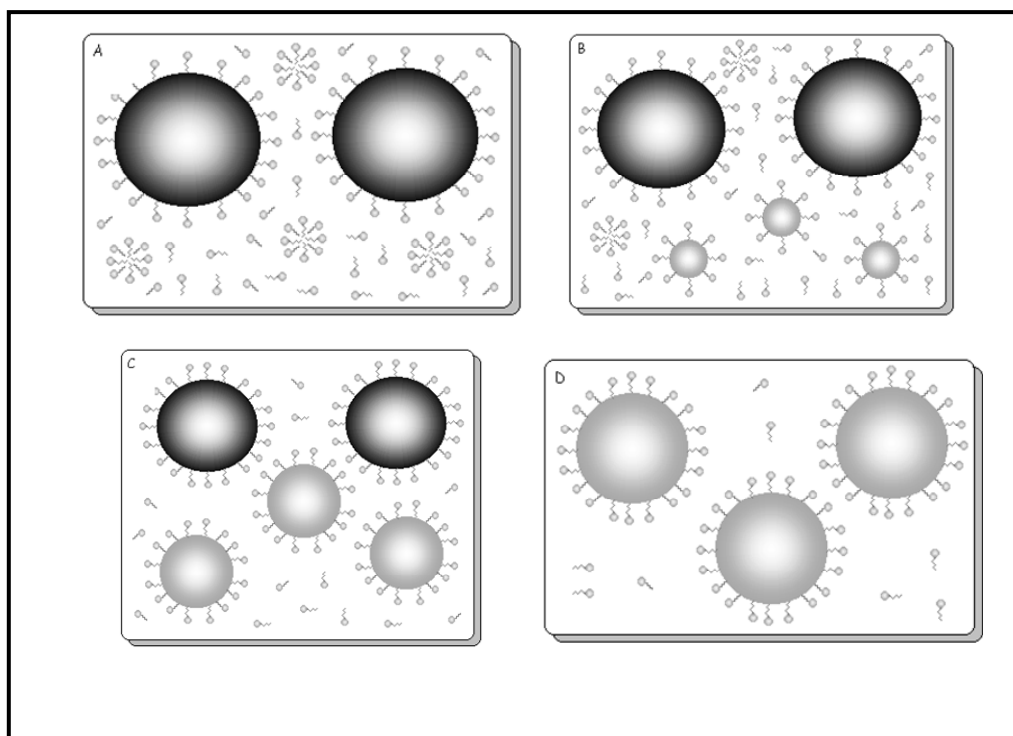


Figura 2.3 - Representação esquemática simplificada do sistema de polimerização em emulsão LENZI (2004).

O grau de nucleação homogênea e/ou micelar varia com a concentração de surfactante e a solubilidade do monômero em água. A nucleação micelar é predominante quando a concentração de surfactante está bem acima da CMC. Para estireno e metacrilato de metila, mais de 99% da nucleação das partículas ocorre por nucleação micelar. A situação pode ser muito diferente para todos os monômeros, quando a concentração de surfactante está bem abaixo da CMC, porque neste caso ocorre apenas o mecanismo de nucleação homogênea (ODIAN, 2002).

Os reatores usados no processo de polimerização em emulsão possuem sistemas de agitação interna, sendo que o aquecimento/resfriamento é normalmente realizado através das camisas. Como a reação de polimerização é fortemente exotérmica, o resfriamento é sempre requerido. As condições de agitação e o sistema de resfriamento podem ser críticos para estabilização da emulsão. Por conta disso, um balanço adequado tem de ser alcançado entre o grau de agitação, a taxa de remoção de calor e a estabilidade coloidal do látex; caso contrário pode ocorrer coagulação excessiva das partículas da emulsão, inviabilizando a polimerização (BURGESS, 1982).

Por tudo que foi descrito, um dos aditivos mais importantes da polimerização em emulsão é o agente emulsificante. Emulsificantes típicos são os sais de sódio e amônio de álcoois sulfatados, sulfonatos de alquila, sulfossuccinatos e ácidos graxos. O emulsificante tem forte influência sobre o número de partículas iniciais e, portanto, sobre a distribuição de tamanhos de partículas no látex final. O uso do látex como semente, para formulação de outras polimerizações, é uma técnica útil para controlar a distribuição do tamanho de partícula. A quantidade e o tipo de emulsificante são escolhidos em função do equilíbrio entre o custo e as propriedades desejadas da resina. Outra consideração é a estabilidade

coloidal do látex durante a polimerização e as operações posteriores de purificação e condicionamento do produto final (BURGESS, 1982; SAEKI e EMURA, 2002).

A quantidade de MVC convertido em PVC por batelada na polimerização em emulsão encontra-se normalmente entre 85 e 95%. Geralmente não é econômico praticar conversões maiores que 95%, devido à redução da taxa de reação. Até aproximadamente 70% de conversão, a pressão no reator é constante e começa a diminuir quando todo o monômero líquido é consumido. O monômero gasoso é usualmente recuperado quando a pressão atinge de 3 a 4 *atm*. Esta pressão é conhecida como pressão final de reação em ambientes industriais e está diretamente ligada às propriedades requeridas no produto final, tais como densidade *bulk* (BD) e a absorção de plastificante a frio (CPA), descritas adiante (BURGESS, 1982).

2.2.3-PROCESSO DE POLIMERIZAÇÃO EM MICRO-SUSPENSÃO

Os aditivos e reatores utilizados nas polimerizações em micro-suspensão são similares àqueles usados nos processos de emulsão. As principais diferenças advêm do fato de que um iniciador ou um coquetel de iniciadores solúvel no monômero é usado, de maneira que uma parte ou todo o monômero é emulsificado em pequenas gotas antes do início da polimerização. Por este motivo, uma mistura de MVC, água, emulsificante e iniciador passam por um homogenizador antes de ser bombeada para o reator. Esta mistura é então aquecida sob agitação constante, até que a temperatura de corte de vapor seja atingida. Um diagrama de blocos típico do processo de micro-suspensão é mostrado na Figura 2.4.

2.2.4 - PROCESSO DE POLIMERIZAÇÃO EM SUSPENSÃO

Os principais processos de polimerização em suspensão podem ser divididos em seis tipos, discriminados a seguir. A apresentação que se segue está embasada no texto de MACHADO *et al.* (2007).

Polimerização em Suspensão do Tipo Pérola

Neste caso, o monômero funciona como solvente do polímero produzido. As gotas de monômero passam de um estado de xarope viscoso até transformarem-se em pequenas esferas. Um exemplo típico é o da polimerização em batelada do estireno. A distribuição final de tamanhos das pérolas de polímero depende da distribuição do tamanho das gotas da dispersão monômero-água e de um processo dinâmico de aglomeração controlada no primeiro estágio da polimerização. No decorrer da polimerização a suspensão sofre as seguintes transições:

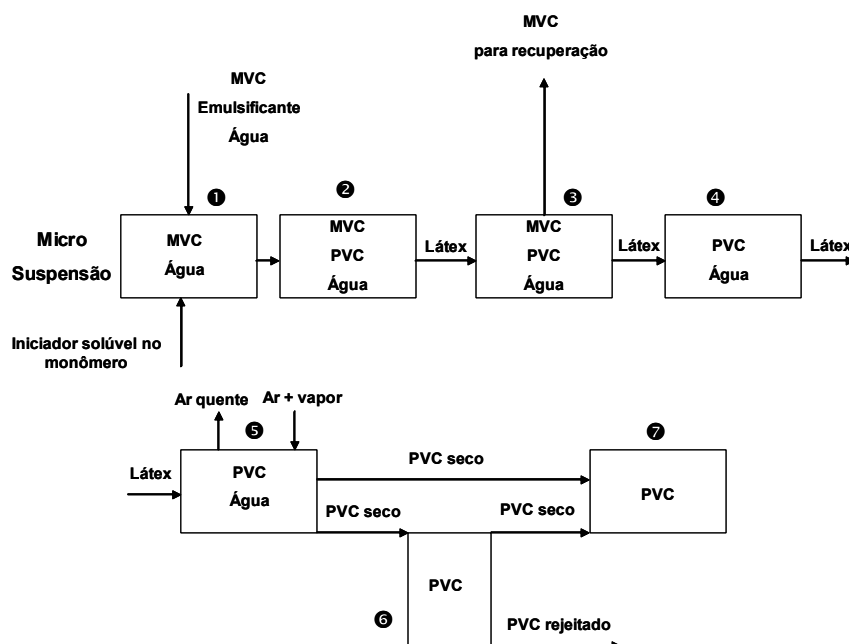


Figura 2.4 -Diagrama de blocos do processo de micro-suspensão. [(BURGESS,1982)].

Nota:

- ❶ Preparação; ❷ Polimerização; ❸ Remoção de MVC; ❹ Armazenamento do látex;
- ❺ Secagem; ❻ Moagem; ❼ Empacotamento e armazenamento.

(1) Período inicial, quando a distribuição dos tamanhos de gotas é geralmente estreita e se comporta como uma suspensão de um líquido em outro líquido;

(2) Período intermediário, quando ocorre a formação de uma mistura pegajosa, caracterizada por um aumento acentuado da viscosidade da fase dispersa e correspondente redução da taxa de quebra. A distribuição de tamanhos das partículas é larga e o controle da aglomeração se torna crítico. O equilíbrio que se estabelece entre as taxas de coalescência e quebramento define o grau de estabilidade da suspensão;

(3) No último estágio, se a suspensão for instável, ocorre a coalescência descontrolada. Caso contrário, a coalescência cessa e a partícula adquire a sua forma rígida final. O limite crítico que separa o segundo estágio do terceiro é chamado de Ponto de Identificação da Partícula (PIP), porque deixa de ser possível o controle da distribuição de tamanhos de partícula a partir deste ponto. O PIP depende das condições de operação, mas corresponde quase sempre a uma conversão na faixa de 65 a 80% do monômero.

Polimerização em Suspensão do Tipo Granular

O polímero é insolúvel em seu monômero, de maneira que o polímero formado precipita no meio reacional. A polimerização ocorre dentro das gotas de monômero, que pode ser interpretada como sistemas isolados de polimerizações em massa. O produto final é formado por um pó ou por grãos opacos e irregulares. O caso típico é o da polimerização do cloreto de vinila.

Polimerização em Massa-Suspensão ou Semi-suspensão

Consiste num processo de polimerização em duas etapas. Na primeira etapa é feita uma polimerização em massa. Quando a conversão alcança um determinado valor (por exemplo, 25 – 30%), a mistura reacional altamente viscosa é transferida para um reator que

contém água e estabilizante, onde a polimerização prossegue até que se alcance a conversão desejada. A operação pode ser conduzida em modo contínuo ou em batelada. A operação em semi-suspensão permite que distribuições de tamanho de partícula mais estreitas sejam obtidas. Acredita-se que esse efeito seja devido à redução do segundo estágio da polimerização em suspensão.

Polimerização Inversa

O uso de polimerização em suspensão inversa é um desenvolvimento relativamente novo. A polimerização em suspensão inversa pode ser definida como a dispersão de monômeros solúveis em água numa matriz orgânica contínua. Termodinamicamente, a dispersão é instável e requer contínua agitação e adição de agentes estabilizantes. A iniciação geralmente é feita termicamente ou quimicamente, com geração de radicais livres a partir de um azocomposto ou de um peróxido orgânico.

No caso do uso de um único iniciador, a polimerização pode ser iniciada pela decomposição do iniciador na fase orgânica, na fase aquosa ou em ambas as fases, dependendo da partição do iniciador nas duas fases. Quando é usado um par redox, ao menos um dos componentes tem que ser segregado do monômero, para prevenir a polimerização antes da dispersão inversa ser estabelecida. O oxidante geralmente entra com o monômero na dispersão aquosa inversa inicial. O agente redutor é introduzido depois como uma solução aquosa, para começar a polimerização. Alternativamente, ambos os agente oxidante e redutor podem ser introduzidos separadamente na dispersão aquosa do monômero através da fase orgânica agitada.

Polimerização em Suspensão-Emulsão

Este processo foi desenvolvido recentemente e combina diferentes processos heterogêneos de polimerização, explorando as vantagens dos processos de polimerização em suspensão e emulsão para produzir partículas com morfologia casca-núcleo e/ou distribuição de massas molares bimodais. No primeiro caso, um núcleo rígido é formado pelas partículas obtidas pela polimerização em suspensão, enquanto uma casca porosa é formada pelas partículas resultantes do processo em emulsão. Essas partículas podem ser usadas como suporte de enzimas em aplicações biotecnológicas. No segundo caso, material de baixa massa molar é formado em suspensão, enquanto um material de massa molar mais alta resulta do processo em emulsão. O processo permite ainda a produção de compósitos e blendas poliméricas *in situ* durante copolimerizações de diferentes monômeros.

Polimerização em dispersão

Difere dos processos de polimerização clássicos por se tratar de um sistema de polimerização inicialmente homogêneo (composto pelo monômero, um solvente orgânico, o iniciador solúvel na fase orgânica e um agente estabilizante). O sistema torna-se heterogêneo pelo fato do polímero formado durante a polimerização ser insolúvel no solvente. As partículas poliméricas formadas são estabilizadas graças à ação do agente estabilizante da suspensão. A polimerização prossegue no meio contínuo e nas partículas poliméricas, que absorvem monômeros e radicais presentes na fase contínua. Processos de polimerização em dispersão geralmente conduzem a partículas com tamanhos intermediários em relação àqueles obtidos via processos em emulsão e suspensão clássicos, na faixa de 1 a 10 μm de diâmetro. A seleção do solvente orgânico depende sobretudo de sua miscibilidade com outros constituintes do sistema reacional. O ideal é que o monômero,

o agente estabilizante e o iniciador da polimerização apresentem completa solubilidade no solvente, enquanto que o polímero seja insolúvel no solvente e precipite durante a polimerização. Tipicamente, álcoois como o etanol e o metanol, em diferentes concentrações, são solventes apropriados para condução de polimerizações em dispersão de monômeros como o estireno, o acrilato de butila, o metacrilato de metila, etc.

2.2.5-A POLIMERIZAÇÃO EM SUSPENSÃO DO PVC

A principal rota para produção comercial do PVC é o processo de polimerização em suspensão, que totaliza cerca de 75% de todo PVC consumido no mundo (SMALLWOOD, 1989; SUMMERS, 1997; SAEKI e EMURA, 2002; ALEXOPOULOS e KIPARISSIDES, 2007). Devido a suas características morfológicas, o PVC pode ser combinado com um grande número de aditivos, resultando em materiais que exibem uma ampla faixa de propriedades finais, de elastômeros flexíveis a plásticos rígidos (ALEXOPOULOS e KIPARISSIDES, 2007).

No processo de polimerização em suspensão, o MVC é disperso inicialmente na forma de gotas com diâmetro entre 50 e 250 μm , em meio a uma fase aquosa contínua, pela ação combinada de agitação e estabilizadores primários, como mostrado na Figura 2.5 (ALEXOPOULOS e KIPARISSIDES, 2007).

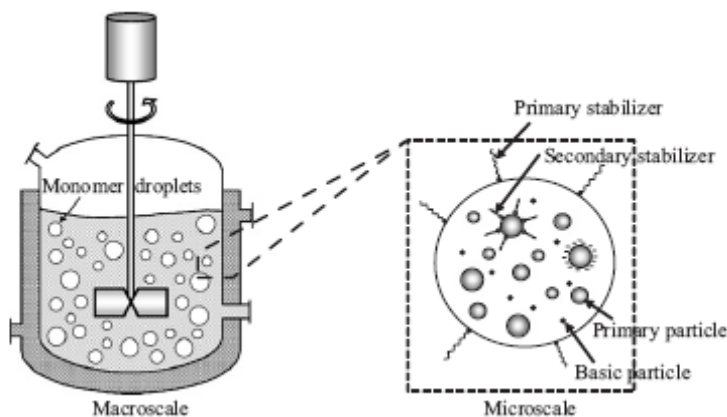


Figura 2.5 – Representação do reator em macro e micro escala, das gotas de monômero e das partículas primárias (ALEXOPOULOS e KIPARISSIDES, 2007).

Um iniciador solúvel no monômero é utilizado, de modo que a reação de polimerização ocorra dentro das gotas suspensas, através de um mecanismo em cadeia via radicais livres. Cada gota pode ser interpretada como um sistema de polimerização em dispersão. As cadeias de polímero são formadas na fase dispersa de MVC e imediatamente precipitam na fase monomérica, devido à solubilidade limitada destes radicais na fase monomérica. Como resultado, o sistema de polimerização forma duas fases: uma rica em polímero e outra contendo apenas monômero.

A reação de polimerização do MVC é extremamente exotérmica ($\Delta H = -1540 \text{ kJ/kg}$ de MVC) (BURGESS, 1982; ZERFA e BROOKS, 1997), de maneira que a capacidade limitada de remoção de calor do meio reacional é o fator limitante para o aumento da produtividade. Com o aumento do volume dos reatores, essa limitação é agravada, uma vez que a relação superfície/volume diminui significativamente quando se mantém a razão altura /diâmetro do reator (H/D) constante (BURGESS, 1982; SAEKI e EMURA, 2002). Na Figura 2.6 esta razão é dada por B/A . Este é um sério problema quando se deseja alcançar altas produtividades em reatores de grande porte. Logo, melhorar a tecnologia para

remoção do calor é muito importante para o desenvolvimento da tecnologia de reatores de grande porte. Na Figura 2.6 é mostrado um reator padrão utilizado para conduzir a polimerização em suspensão (ALBRIGHT e BILD, 1975). O reator tem uma jaqueta para aquecimento ou resfriamento, um agitador no fundo do reator e chicanas refrigeradas com água. No caso de uma razão H/D constante e igual a 2, a área de troca muda com o volume do reator, como mostrado na Tabela 2.4, admitindo-se que a forma do reator é cilíndrica e que a superfície da base elíptica é desprezível. A Tabela 2.4 mostra que a razão entre a área de troca térmica e o volume do reator decresce 30% para um aumento de escala de três vezes do volume do reator.

É possível aumentar a razão superfície/volume, mudando-se a forma do reator e aumentando-se a razão H/D do reator. No entanto, existe uma limitação para definição da razão H/D e obtenção de uma agitação homogênea. A razão H/D máxima está em torno de 1,6 para agitação Pfaudler em estágio único, e em torno de 2,0 para agitação com turbina em múltiplo estágio. Além disso, a espessura da parede do reator deve aumentar quando o diâmetro do vaso aumenta, para manter a mesma faixa de pressão de operação, como mostrado na Figura 2.7. A espessura de parede para um reator de 10 m^3 é igual a 20 mm, com coeficiente de transferência de calor global de $550\text{ kcal/m}^2\text{h}^\circ\text{C}$. No caso de um reator de 100 m^3 , a espessura de parede deve ser igual a 40 mm, enquanto o coeficiente de transferência de calor global está em torno de $400\text{ kcal/m}^2\text{h}^\circ\text{C}$. Por isso, é necessário desenvolver tecnologia adequada para remoção de calor, para que se operem grandes reatores com alta produtividade.

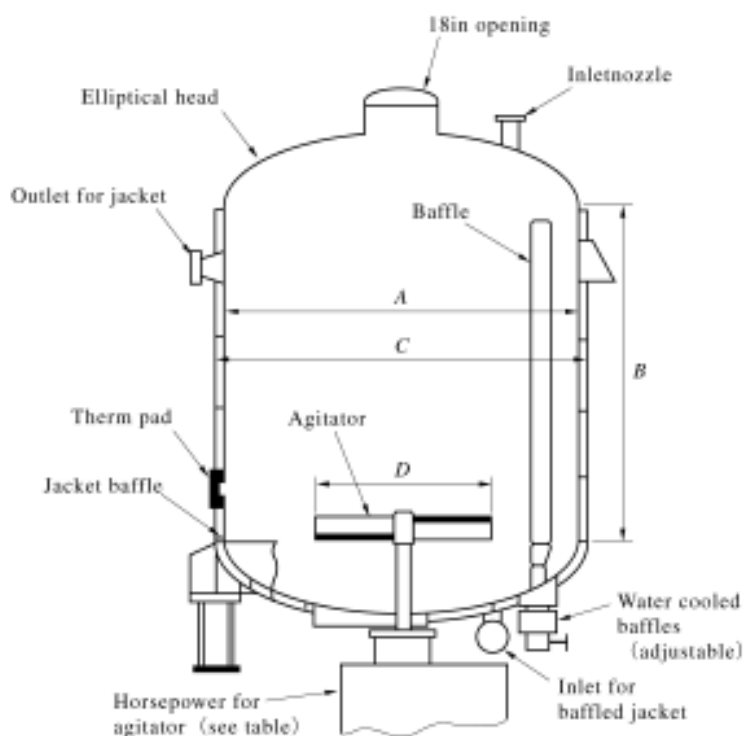


Figura 2.6 – Forma padrão dos reatores de polimerização em suspensão (ALBRIGHT e BILD, 1975).

Tentativas de aumentar a capacidade de troca térmica dos reatores através da utilização de serpentinas internas geralmente não são adequadas, devido à dificuldade de limpeza e à possibilidade de incrustação, que exerce efeitos adversos sobre o produto final, tais como aumento da quantidade de infundidos e de *fish eyes* (partículas com baixa porosidade, que são prejudiciais na aplicação final do produto). Essa limitação de área para troca térmica geralmente pode ser superada resfriando-se o reator com água gelada e/ou usando condensadores de refluxo (usa-se o calor latente de vaporização do monômero cloreto de vinila para fins de resfriamento).

Tabela 2.4 – Efeito do tamanho do reator sobre a área de transferência de calor (SAEKI e EMURA, 2002).

Volume do reator (m ³)	Comprimento (m)	Diâmetro (m)	Área de troca (m ²)	Razão superfície/volume 1/m
1	1,72	0,86	5	4,65
3	2,48	1,24	10	3,22
10	3,71	1,85	22	2,16
30	5,34	2,67	45	1,49
100	7,98	3,99	100	1,00
300	11,52	5,76	208	0,70

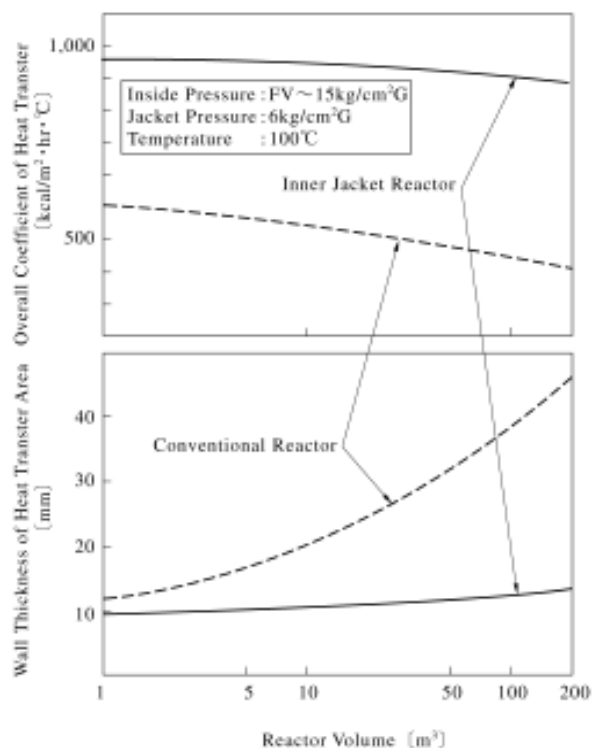


Figura 2.7 – Espessura da parede do reator e coeficiente de transferência de calor global (SAEKI e EMURA, 2002).

Outra maneira de aumentar a área de troca térmica é utilizar reatores com jaquetas internas (*inner jacket*), com coeficientes de troca global de 1300 kcal/m²h°C para reatores de 70 a 150

m³. Estes valores representam quase o dobro dos valores observados para reatores com jaquetas convencionais, como mostrado na Figura 2.7. Na Tabela 2.5 são listados os coeficientes de troca de calor típicos para reatores com jaqueta convencional e jaquetas internas.

Tabela 2.5 – Coeficientes de transferência de calor típicos dos reatores (kcal/m²h°C) (SAEKI e EMURA, 2002).

	Jaqueta convencional de 70 m ³	Jaqueta interna 70 m ³	Jaqueta interna 100 m ³
Material principal	27 mm em aço carbono	7 mm em aço carbono	9 mm em aço carbono
Material de revestimento	3 mm em aço inox	2 mm em aço inox	2 mm em aço inox
Condutividade térmica na parede da jaqueta	1200	3550	3025
Coef. transf. calor do processo	3500	3500	3500
Coef. transf. calor da jaqueta	3000	5000	6500
Coef. transf. calor global, U	690	1300	1300

A dosagem de iniciador continuamente ao longo da reação, fixando-se a capacidade de troca térmica do reator em um valor máximo durante toda reação, é outra maneira de explorar ao máximo a capacidade de troca dos reatores. Esta estratégia possibilita ganhos significativos de produtividade (SWIETEN *et al.* 1999; WESTMIJZE *et al.*, 2004), embora não se possa minimizar a importância da mistura adequada dos reagentes nesse caso.

Na polimerização em suspensão do MVC, a pressão do reator permanece essencialmente igual à pressão de vapor do MVC na temperatura de polimerização (variando de 5,4 bar a 40°C a 15 bar a 80°C), até aproximadamente uma conversão de 75%, quando a fase líquida desaparece, conforme mostrado na Figura 2.8. A partir deste ponto, a

pressão do reator começa a cair, já que a pressão de vapor da mistura PVC/MVC cai à medida que o conteúdo de PVC aumenta. A reação é interrompida quando a pressão atinge um valor mínimo especificado.

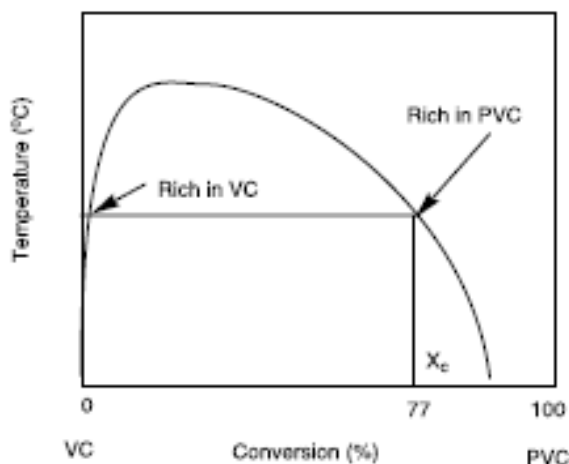


Figura 2.8 – Mistura de MVC/PVC como função da temperatura (ENDO, 2002).

Como a velocidade da reação de polimerização cai em conversões altas, não é comum atingir conversões maiores que 90%. Além disso, menores conversões são necessárias para atender às especificações dos parâmetros de qualidade do produto final, tais como absorção de plastificantes a frio (CPA), densidade *bulk* (BD), estabilidade térmica, dentre outras. Finalmente, também por questões econômicas, o longo tempo necessário para obter pequenos incrementos na conversão acima de 90% desestimula operar nessas condições.

O MVC remanescente da reação deve ser removido da lama em um pós-reator ou em uma torre de *stripping*. Depois da descarga da batelada no pós – reator, o reator deve ser limpo para remoção de material remanescente da reação, que pode causar o aparecimento de partículas com baixa porosidade (*fish eyes*), que comprometem a produtividade nas máquinas da etapa de transformação. Em geral, aplica-se um agente anti-estático (*coating*)

nas paredes internas do reator, com o intuito de evitar polimerização do MVC sobre a superfície do vaso (BURGESS, 1982).

Na Tabela 2.6 é mostrada a tendência histórica de redução do tempo de ciclo para operação em batelada da polimerização em suspensão do PVC. Um diagrama de blocos típico do processo de polimerização em suspensão é mostrado na Figura 2.9.

Tabela 2.6 – Redução histórica do tempo de ciclo (h) para operação em batelada do processo de polimerização em suspensão (SAEKI e EMURA, 2002).

Operação/Anos	1960s	1980s	2000
Carga e aquecimento	0,5	0,8 – 1,7	0,5
Polimerização	13,0	4,7 – 6,7	4,0
Recuperação de MVC e descarga	0,5	0,7 – 1,2	0,5
Limpeza	2,0	0,8 – 1,7	0,5
Preparação para limpeza	2,0	-----	-----
Tempo do ciclo	18,0	7,0 – 11,3	5,5

Como mostrado na Tabela 2.6, não há diferenças significativas no tempo de carga a partir dos anos 60, embora durante esse tempo tenha ocorrido uma diferença no volume do reator de dez vezes. Para reatores de grande porte, maiores tempos são necessários para aquecer o reator através da jaqueta, por causa da menor razão superfície/volume. Para resolver este problema foi desenvolvida a tecnologia de carga com água quente. Água quente é preparada antes da polimerização em um tanque e carregada com MVC e outros aditivos ao reator, para acelerar o aquecimento e início da reação.

O tempo de polimerização, que é uma parcela importante do tempo de ciclo, foi reduzido significativamente, passando de 13 para 5 – 7 h dos anos 60 aos anos 80, atingindo o valor de 4h nos anos 2000. Nos anos 60 levava-se em média 4h com a preparação do reator para limpeza interna manual. Com o desenvolvimento de limpeza com jatos de água e tecnologia para prevenção de cascas, este tempo tornou-se menor. Com a

conclusão do desenvolvimento em operação fechada, sem abertura do reator, o tempo para limpeza do reator foi quase eliminado. O tempo do ciclo passou de 18h nos anos 60 para 5,5 h nos anos 2000. Consequentemente, a produtividade aumentou de forma significativa.

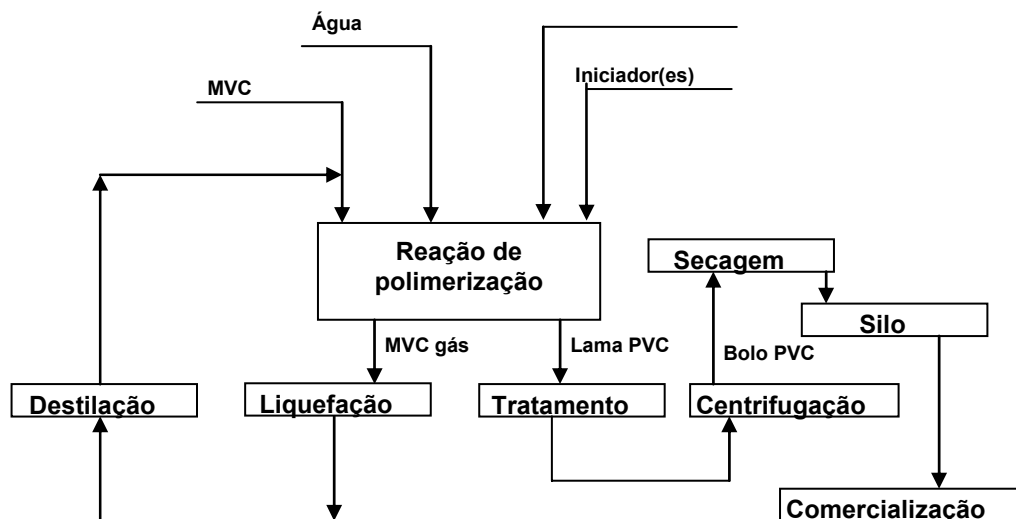


Figura 2.9 - Diagrama de blocos do processo de polimerização em suspensão do MVC.

2.3 - FORMAÇÃO DAS PARTÍCULAS DE PVC

2.3.1- MORFOLOGIA

Geralmente, a morfologia dos grãos de PVC produzidos pelo processo de polimerização em suspensão é determinada pela forma do grão (esférico, irregular, etc.), distribuição de tamanhos do grão, porosidade média do grão, distribuição de tamanhos de poro e acessibilidade aos poros internos dos grãos. Deve ser notado que a morfologia do PVC afeta diretamente suas características de aditivação, processamento e aplicação. Em particular, a porosidade do grão influencia o processo de remoção de MVC não reagido e a absorção de plastificante durante o processamento (ALEXOPOULOS e KIPARISSIDES,

2007). Por todas essas razões, a morfologia dos grãos de PVC produzidos é extremamente importante para avaliação do processo.

A distribuição inicial dos tamanhos das gotas de monômero (DSD) é um importante aspecto do processo de polimerização em suspensão, uma vez que ela influencia a distribuição final dos grãos de PVC (BAO e BROOKS, 2002). A DSD é o resultado do balanço dinâmico entre os processos de quebra e coalescência que ocorrem no decorrer da polimerização e cessam quando o ponto de identificação da partícula é alcançado. Estes são controlados pela dissipação de energia cinética turbulenta no sistema, o tipo e concentração de estabilizantes que afetam as forças de tensão interfacial na interface água-monômero, as viscosidades e densidades das fases dispersas e contínuas, etc. Com o andamento da polimerização, as variações das propriedades físicas da suspensão influenciam a evolução da distribuição de tamanhos do grão/gota no processo de polimerização em suspensão do MVC (MAGGIORIS *et al.*, 2000; KOTOULAS e KIPARISSIDES, 2006). Contudo, como a operação não costuma ser perturbada por mudanças ao longo da batelada, é razoável admitir que o estado inicial das gotas é fundamental para definição da morfologia final obtida.

As propriedades morfológicas dos grãos de PVC são determinadas por muitas variáveis de processo, como a temperatura de polimerização, a agitação, o tipo e a concentração de estabilizantes, dentre outras. As relações entre as variáveis de processo e as características morfológicas do grão não são completamente entendidas, já que muitos fenômenos físicos e químicos complexos inter-relacionados estão envolvidos (XIE *et al.*, 1991). Por conta desta complexidade, não é surpreendente que não se encontrem modelos quantitativos que levem em conta os efeitos das variáveis de processo sobre as propriedades morfológicas do grão (XIE *et al.*, 1991; ALEXOPOULOS e KIPARISSIDES, 2007).

A Figura 2.10 mostra uma partícula (ou grão) de PVC obtida pelo processo de polimerização em suspensão, vista no microscópio eletrônico de varredura (MEV). Se essa partícula é cortada, de modo a revelar sua estrutura interna, como mostrado na micrografia da Figura 2.11, observa-se que seu interior é formado por aglomerados de pequenas partículas com diâmetro de 1 μm , chamadas partículas primárias. O volume vazio existente entre essas partículas primárias é responsável pela porosidade característica da resina (NUNES *et al.*, 2006).

A Figura 2.12 mostra uma micrografia de membrana porosa que recobre uma partícula de PVC. Vê-se que a membrana apresenta aberturas e aglomerados de partículas primárias. Os vazios responsáveis pela porosidade da resina são facilmente observados. Compreende-se que resinas formadas por partículas com essa característica absorvam muito mais facilmente os aditivos durante o processo de preparação do composto, já que o acesso ao interior da partícula é facilitado. A Figura 2.13 mostra gotas de monômero dispersas em água no início da polimerização, enquanto a Figura 2.14 mostra gotas de monômero a baixa conversão, mostrando PVC precipitado em seu interior.

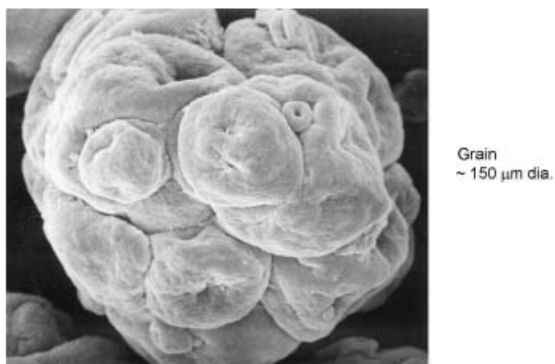


Figura 2.10 - Partícula de PVC obtida pelo processo de polimerização em suspensão visualizada no MEV (SUMMERS, 1997).

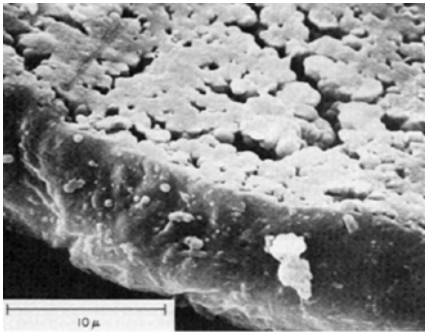


Figura 2.11 – Micrografia de um corte de uma partícula de PVC obtida pelo processo de polimerização em suspensão (SUMMERS, 1997).

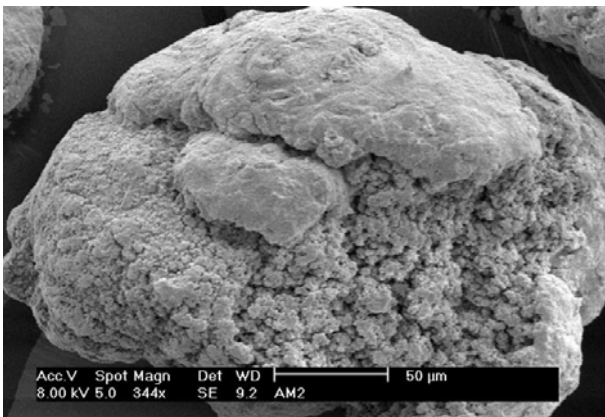


Figura 2.12 - Micrografia de uma partícula de PVC obtido pelo processo de polimerização em suspensão onde os aglomerados de partícula primária são observados e os vazios responsáveis pela porosidade (NUNES *et al.*, 2006).

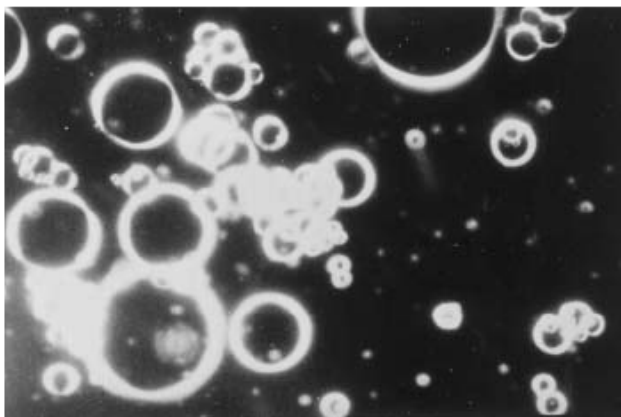


Figura 2.13 – Gotas de monômero dispersas em água no início da polimerização (SUMMERS, 1997).

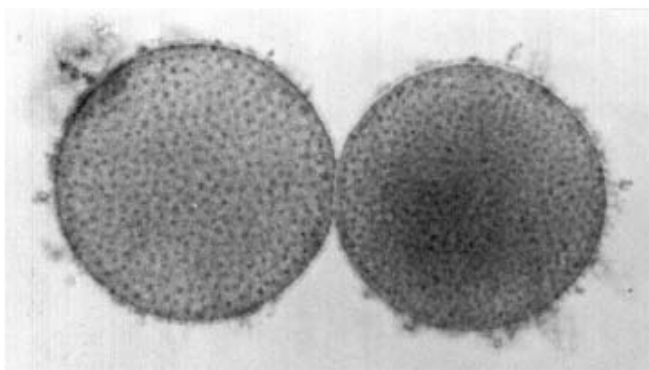


Figura 2.14 – Gotas de monômero a baixa conversão, mostrando partículas primárias de PVC precipitado em seu interior (SUMMERS, 1997).

Durante o processo de polimerização em suspensão ocorre inicialmente a dispersão em água das gotas de monômero. Um colóide protetor, normalmente um álcool polivinílico (PVA) de grau de hidrólise variável, forma uma fina membrana pericelular com espessura na faixa de 0,01 a 0,02 μm , fundamental para controlar e prevenir a aglomeração das gotas de monômero. O trabalho de DAVIDSON e WITENHAFFER (1980) mostrou que essa membrana é, na verdade, formada por um copolímero graftizado de cloreto de vinila e PVA, de forma que o agente de suspensão é incorporado à resina polimérica.

Uma experiência realizada por White em 1960 consistiu na polimerização do cloreto de vinila a -78°C , no estado sólido, na presença de complexos de uréia, e produziu um polímero altamente sindiotático e de cristalinidade da ordem de 65%. Esse polímero mostrou-se insolúvel em todos os solventes avaliados, mesmo em ciclohexanona (um tradicional solvente do PVC) superaquecida. Além disso, o polímero não fundia abaixo dos 400°C . Polímeros comerciais obtidos por reação de radicais livres apresentam baixo grau de sindiotaticidade, o que mantém o grau de cristalinidade em níveis baixos, permitindo o processamento do material em temperaturas relativamente baixas. Caso contrário, o PVC

comercial se comportaria de maneira similar à do PVC obtido por White, o que implicaria na impossibilidade de processamento (NUNES *et al.*, 2006).

A Tabela 2.7 apresenta um sumário das principais características que definem a morfologia do PVC obtido por polimerização em suspensão (SUMMERS, 1997).

Neste trabalho será adotada a terminologia proposta por ALLSOPP (1982), que parece ser a mais utilizada. Uma vez padronizada a nomenclatura (BARCLAY, 1976; DAVIDSON e WITENHAFFER, 1980; ALLSOPP, 1982; MÁRIÁSI, 1986; XIE *et al.*, 1991), o mecanismo de formação da partícula de PVC pode ser descrito como mostrado a seguir (estágios 1, 2, 3, 4 e 5).

Evidentemente, o mecanismo apresentado é apenas uma divisão didática, sendo que as fronteiras entre os estágios não são claramente definidas. Entretanto, este mecanismo parece ser o mais eficiente para explicação dos fenômenos associados à formação da partícula de PVC.

2.3.2- QUEBRA E COALESCÊNCIA

O tamanho das gotas de MVC dispersas na fase aquosa contínua é definida pela potência de agitação do reator. O tamanho da gota é comumente expresso pela equação de Taylor mostrada abaixo, onde a é o raio da gota; σ é a tensão interfacial; γ é a taxa de quebra; η é a viscosidade da fase contínua e η' é a viscosidade do fluido na gota (SAEKI e EMURA, 2002).

$$a = \frac{16\sigma}{\gamma\eta} \left(\frac{\eta' + \eta}{19\eta' + 16\eta} \right) \quad (2.10)$$

Embora a equação de Taylor possa ser utilizada para explicar a formação das gotas do fluido (MVC), ela não é capaz de representar o tamanho do grão do PVC. Isso ocorre

porque o tamanho final do grão do PVC é controlado pela quebra e coalescência das gotas de monômero. Além disso, outros fatores relacionados com o desempenho do colóide protetor devem ser também incorporados.

SARKAR e ARCHER (1991) propuseram a equação de Taylor modificada, como mostrado abaixo, para representar o tamanho final dos grãos de PVC formados. Na Equação (2.11) G é a força interfacial do gel de hidroxipropil metilcelulose (HPMC) usado como protetor coloidal, medida por um penetrômetro.

$$a = \frac{K\sigma G^{0,2}}{(\gamma\eta)^{1,2}} \left(\frac{\eta' + \eta}{19\eta' + 16\eta} \right) \quad (2.11)$$

Como mostrado nas Equações (2.10) e (2.11), a tensão interfacial (σ) é o fator mais importante para o controle do tamanho médio de partícula. A tensão interfacial é controlada pela escolha do colóide protetor, como por exemplo o PVA e o HPMC.

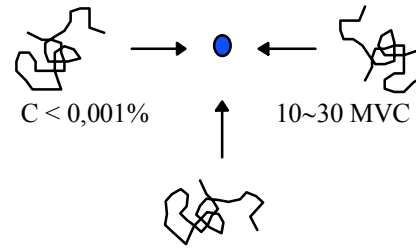
JOHNSON (1980) investigou os efeitos da agitação durante a polimerização em suspensão do MVC, usando o número de Weber como parâmetro representativo da intensidade de agitação. O estudo cobriu 3 reatores de diferentes tamanhos em escala de bancada, de planta piloto e comercial. Não foi observada, no entanto, consistência entre as várias propriedades do PVC e o número de Weber. O número de Weber pode ser definido como mostrado na Equação (2.12), onde ρ é a densidade média da massa dispersa, N é a constante gravitacional.

$$We = \frac{\rho N^2 D^3}{\sigma g_c} \quad (2.12)$$

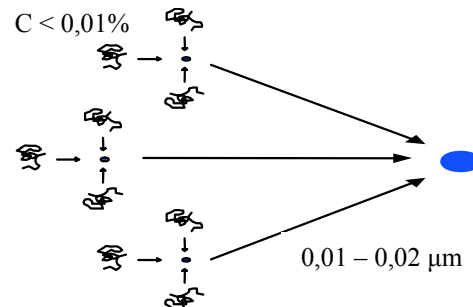
Tabela 2.7 - Sumário das principais características que definem a morfologia do PVC obtido por polimerização em suspensão e massa (SUMMERS, 1997).

Sumário da morfologia do PVC obtido pelos processos de polimerização em suspensão e massa		
Espécie	Ordem de grandeza	Descrição
Gotas de monômero	100 μm de diâmetro	Monômero disperso na fase aquosa contínua durante a polimerização em suspensão.
Membrana pericelular	0,01 – 0,02 μm de espessura	Membrana presente na interface monômero – água, consistindo em um copolímero graftizado de PVC – PVA.
Partículas	100 μm de diâmetro	Pó de fluxo livre formado após a polimerização. Uma partícula é formada por aproximadamente um milhão de partículas primárias.
Membrana	0,5 - 5 μm de espessura	Estrutura que separa as partículas primárias do meio exterior, formada pela precipitação de PVC sobre a membrana pericelular.
Partículas primárias	1 μm de diâmetro	Formadas pela precipitação do polímero a partir do monômero durante a reação de polimerização. Contêm cerca de um bilhão de moléculas de PVC.
Aglomerados de partículas primárias	10 μm de diâmetro	Formadas durante a reação de polimerização pela adesão das partículas primárias.
Domínios	0,1 μm de diâmetro	Formados a partir de condições especiais (precipitação a partir da fase aquosa ou deformação a quente).
Cristalitos	0,01 μm de espaçamento	Moléculas de PVC empacotadas em meio à fase amorfa.
Cristalinidade secundária	0,01 μm de espaçamento	Cristalinidade formada a partir da fase amorfa e responsável pelo processo de gelificação / fusão.

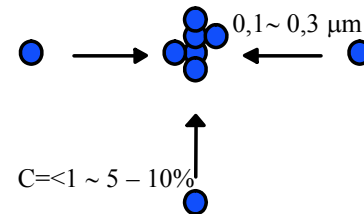
Estágio 1: Macro-radicais ou macromoléculas com comprimento de cadeia com cerca de 10 – 30 unidades de monômero começam a precipitar na fase monômero (conversões menores que 0,001%).



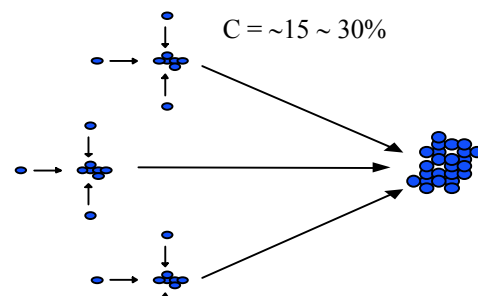
Estágio 2: Macro-radicais ou macromoléculas precipitam e agregam-se, produzindo microdomínios cristalinos com 0,01 – 0,02 μm (conversões inferiores a 0,01%).



Estágio 3: A agregação de microdomínios produz os domínios (0,1 – 0,3 μm). Este estágio tem início em conversões inferiores a 1% e vai até cerca de 5 – 10% de conversão.

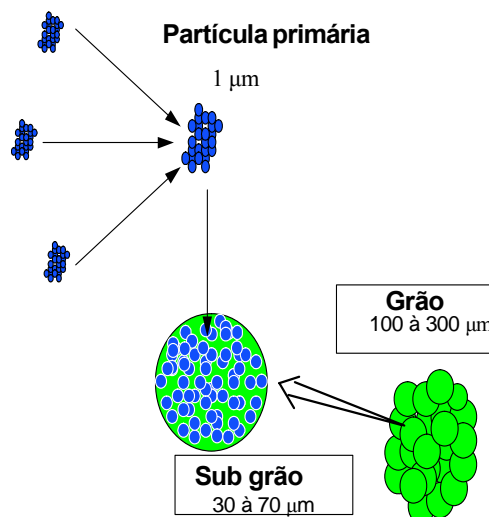


Estágio 4: A agregação e o crescimento dos domínios causa a formação de partículas primárias. Formam-se então redes sólidas contínuas no interior da gota (~15 – 30% de conversão).



Estágio 5: Ocorre o crescimento e a aglomeração das partículas primárias até o desaparecimento da fase monômero. O diâmetro final da partícula primária oscila entre 1,2 e 1,5 μm (50 – 70% de conversão).

Estágio 6: As partículas se fundem em forma de aglomerados com cerca de 5 – 10 μm , até atingir a conversão final.



A Figura 2.15 ilustra a mudança do tamanho médio final da partícula de PVC com o número de Weber, obtida em um reator de 5 m³. A relação entre o tamanho médio de partícula e número de Weber é não-linear e aproximadamente parabólica. Isto indica que, quando a agitação é muito intensa, há uma insuficiente ação protetora coloidal do agente de suspensão. Este efeito é causado pelo aumento da área específica das gotas de monômero. Quando a agitação é muito intensa, pode ocorrer também a dessorção do agente de suspensão, resultando na redução da espessura da camada de proteção e alterando a eficiência do estabilizante.

Estes resultados sugerem que o tamanho médio das partículas não pode ser explicado somente em função da intensidade de agitação. Como o fenômeno de aglomeração é muito importante para explicar a formação da partícula, o desempenho do colóide protetor é também muito importante para o entendimento do mecanismo de formação da partícula de PVC.

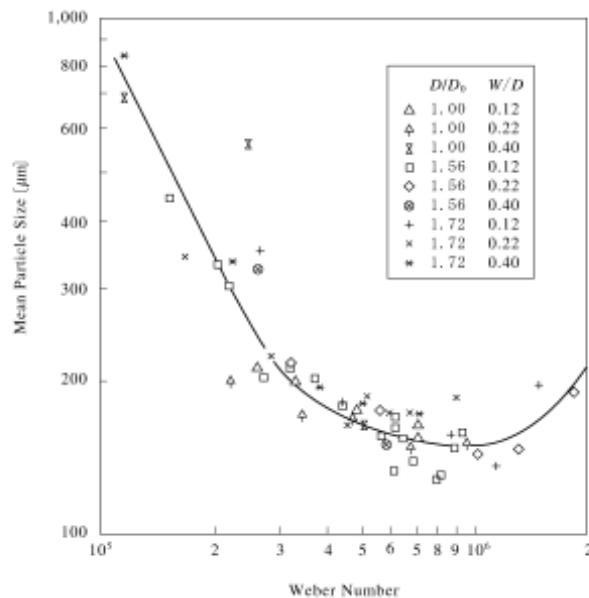


Figura 2.15 – Relação existente entre o tamanho médio de partícula e o Número de Weber (JOHNSON, 1980).

BELOPOLSKI (*apud* SAEKI e EMURA, 2002) propôs uma equação (Equação 2.13) para expressar o diâmetro médio de partícula da resina de PVC incorporando dois fatores: a potência específica do agitador (kw/m^3) e a soma das concentrações dos agentes de suspensão (percentagem em peso relativa ao MVC). A equação é mostrada abaixo, onde d_{50} é o diâmetro médio (mediana) de partícula da resina de PVC, P/V representa a taxa de consumo de energia por unidade de volume (kw/m^3) e ΣS é a soma das concentrações dos agentes de suspensão.

$$d_{50} = 875 \left(\frac{P}{V} \right)^{-0,6} (\Sigma S)^{-0,67} \quad (2.13)$$

KIRSCHBAUM e VAN DIERENDONK (1981) e LEE (1999) tentaram modificar a equação de Belopolski, para representar seus próprios experimentos. Uma comparação entre os valores experimentais e calculados do diâmetro de partícula da resina de PVC é listada na Tabela 2.8.

Tabela 2.8 - Comparação entre os valores experimentais e calculados para o diâmetro de partícula (d_{50}) da resina de PVC (SAEKI e EMURA, 2002).

P/V (kW/m ³)	ΣS (%/VCM)	Valor experimental	Valores calculados (μm)		
		(μm)	Belopolski	Kirshbaum	Lee
1,88	0,058	136,5	64,0	109,2	132,1
1,16	0,067	140,6	77,6	126,2	142,5
1,16	0,113	109,8	54,7	126,2	110,9

Lee modificou a equação de Belopolski, incorporando as propriedades físicas do agente de suspensão, como mostrado na Equação (2.14), onde σ é a tensão interfacial (mN/m) e μ_c é a viscosidade da fase contínua (mPa.s).

$$d_{50} = 32,04 \sigma^{0,52} \mu_c^{-0,30} \left(\frac{P}{V} \right)^{-0,30} (\Sigma S)^{-0,48} \quad (2.14)$$

Como mostrado na Tabela 2.8, fica claro que a equação proposta por Lee foi a que melhor representou o diâmetro médio (mediana) experimental da partícula de PVC, já que ela incorporou as características do sistema físico (potência específica do agitador e a viscosidade da fase contínua), assim como as propriedades físicas dos agentes de suspensão.

2.3.3- MODELAGEM DA QUEBRA E DA COALESCÊNCIA

Para seguir a evolução dinâmica da distribuição de tamanhos de partícula de polímero em um processo de polimerização, tem sido comumente empregada a abordagem de balanço populacional.

Como descrito em KIPARISSIDES *et al.* (1994), a coalescência das gotas de monômero é tipicamente controlada pela adição de agentes de suspensão primário e secundário ao

meio reacional. Dentro das gotas de monômero é possível identificar os microdomínios de polímero (grãos primários), como mostrados na Seção 2.3.2. Os microdomínios formados têm o diâmetro de 0,02 μm e rapidamente coalescem para formar os domínios com diâmetros na faixa de 0,1 a 0,2 μm .

A equação de balanço populacional que descreve a evolução da distribuição de tamanho de partículas primárias dentro de uma gota de monômero e das gotas de monômero (que viram partículas de polímero no reator tem a forma geral da Equação (2.15). A distribuição das partículas é considerada contínua no domínio do volume (ou massa) e é usualmente descrita pela função densidade populacional, $n(V, t)$. Logo, $n(V, t) dV$ representa o número de partículas por unidade de volume nos limites do volume diferencial $(V, V + dV)$ (KOTOULAS e KIPARISSIDES, 2006).

Para um sistema particulado dinâmico que está sofrendo nucleação de partículas, agregação e crescimento, a velocidade de mudança da função densidade populacional com relação ao tempo e ao volume pode ser dada pela Equação (2.15) ($g(U) = 0$). Deve ser notado que devido à forte força de atração entre as partículas primárias, a quebra destas partículas não é considerada na Equação (215) (ALEXOPOULOS e KIPARISSIDES, 2007),

$$\begin{aligned} \frac{\partial [n(V, t)]}{\partial t} = & \int_V^{V_{\max}} \beta(U, V) u(U) g(U) n(U, t) dU + \int_{V_{\min}}^{V/2} k(V-U, U) n(V-U, t) n(U, t) dU \\ & - n(V, t) g(V) - n(V, t) \int_{V_{\min}}^{V_{\max}} k(V, U) n(U, t) dU \end{aligned} \quad (2.15)$$

Para as gotas, o primeiro termo do lado direito da Equação (2.15) representa a geração no intervalo $(V, V+dV)$ devido à quebra das gotas maiores. $\beta(U, V)$ é a função de geração das gotas filhas e leva em conta a probabilidade que uma gota de volume V venha a ser formada pelo quebramento da gota do volume U . A função $u(U)$ denota o número de gotas

formadas pela quebra da gota do volume U e $g(U)$ é a taxa de quebra das gotas do volume U . O segundo termo do lado direito da Equação (2.15) representa a taxa de geração de gotas no intervalo $(V, V+dV)$ devido à coalescência de duas gotas menores. $k(V, U)$ representa a taxa de coalescência entre duas gotas de volumes V e U . Finalmente, o terceiro e quarto termos representam as taxas de desaparecimento da gota de volume V devido à quebra e coalescência, respectivamente. A Equação (2.15) deve satisfazer a seguinte condição inicial em $t = 0$,

$$n(V, 0) = n_0(V) \quad (2.16)$$

onde $n_0(V)$, é a distribuição inicial de tamanho da gota na fase dispersa.

A equação de balanço populacional foi resolvida por diferentes métodos, como por exemplo, diferenças finitas (MIKOS *et al.*, 1986; KIPARISSIDES, 1990; RIBEIRO *et al.*, 1995; BALDYGA *et al.*, 1995), colocação ortogonal e métodos similares de resíduos ponderados (VALADEZ-GONZÁLEZ, 1988), método dos momentos (ADUNA-ESPINOZA, 1991), método das classes (CHATZI e KIPARISSIDES, 1992), colocação por elementos finitos (SALDÍVAR-GUERRA, 1986; SALDÍVAR-GUERRA *et al.*, 1989; ZAMORA, 1990; ALVAREZ *et al.*, 1991, ALEXOPOULOS e KIPARISSIDES, 2007), técnicas de similaridade (RAMKRISHNA, 1985), métodos de pivô fixo (KOTOULAS e KIPARISSIDES, 2006), dentre outros. Alguns dos métodos anteriores apresentam o conhecido problema de mau condicionamento das equações de balanço populacional. Além disso, todos eles, exceto o método dos momentos e de colocação com função de referência, transformam o domínio de tamanho infinito em um domínio de tamanho finito. Em geral, estes métodos envolvem muitas equações e exigem muito tempo computacional. O método dos momentos é geralmente mais atrativo no caso em que a função de distribuição é

unimodal (ADUNA-ESPINOZA, 1991) e quando a distribuição detalhada de tamanhos não é fundamental.

2.4- AS PROPRIEDADES FÍSICAS E SUAS CORRELAÇÕES COM O PROCESSAMENTO

O PVC é usado em muitas aplicações e há duas propriedades que são muito importantes para o seu processamento (HARCO, 1996):

1. Rapidez e facilidade na absorção de estabilizantes, lubrificantes e, em muitos casos, de grandes quantidades de plastificantes;
2. Estabilidade à degradação térmica no processo de transformação em artigos finais.

Estas propriedades são regidas por outras, como descrito a seguir.

Valor K (VK)

A massa molar média é um fator determinante para processabilidade e definição das propriedades mecânicas finais das resinas. Usualmente, mede-se indiretamente a massa molar pela viscosidade relativa entre a da solução do polímero e a do solvente puro. O valor K relaciona-se com a viscosidade relativa (η_{rel}) e a concentração da solução (c), de acordo com a Equação (2.17). A viscosidade relativa (η_{rel}) é dada pela Equação (2.18), onde t e t_0 representam os tempos de escoamento de uma solução polimérica de concentração conhecida e do solvente puro em viscosímetro padronizado.

$$K = 1000 \frac{1,5 \log \eta_{rel} - 1 + \sqrt{1 + \left(\frac{2}{c} + 2 + 1,5 \log \eta_{rel} \right) \times 1,5 \log \eta_{rel}}}{150 + 300 c} \quad (2.17)$$

$$\eta_{rel} = \frac{t}{t_0} \quad (2.18)$$

Como a reação do PVC é controlada pela transferência ao monômero, a massa molar é controlada pela temperatura (BURGESS, 1982; ENDO, 2002). Em resinas comerciais, a faixa típica do valor K varia de 55 a 72, equivalente às temperaturas de reação de 50 a 72°C.

A escolha da massa molar de um polímero comercial é normalmente função dos requisitos de processamento. No caso de injeção de conexões, onde o produto final tem características rígidas (isento de plastificantes), torna-se necessário o uso de resinas de baixa massa molar (VK 54 a 58) para facilitar o processamento. Para o processo de extrusão a sopro, as condições de processamento são menos críticas, necessitando de resinas com VK entre 55 e 60. Nas aplicações de extrusão rígida e semi-rígida (filmes e perfis), onde se requer boa processabilidade, é recomendado usar resinas com VK entre 62 a 67. Em geral, altas massas molares (VK > 70) proporcionam melhores propriedades mecânicas, mas dificultam a processabilidade.

Densidade Aparente - BD

Este parâmetro mede a relação entre a massa e o volume da resina e, por isso, é de grande importância para avaliar a produtividade no processamento. O parâmetro BD determina a massa de resina que ocupa um volume conhecido e é expresso em g/cm³.

Para aplicações rígidas, a faixa típica de BD é 0,54 a 0,60 g/cm³. Em processos que utilizam o *dry-blend* (composto na forma de pó) na alimentação há ganhos de produtividade (maior produção de peças) quando são usadas resinas com maior BD. A produção de laminados rígidos (calandragem) e garrafas (extrusão a sopro) são exemplos desses processos. No processo de injeção, a BD não influencia o desempenho da máquina, pois a alimentação é realizada na forma de *pellets* (composto já extrudado e granulado).

Fish-Eye – FE

Fish-eyes (FE) são partículas não porosas ou pouco porosas que, por isso mesmo, não absorvem plastificantes. São considerados FE todos os pontos duros e brilhantes com o diâmetro maior que 100 micrômetros observados no produto transformado (como, por exemplo, filmes). A presença destas partículas no pó de PVC afeta negativamente a qualidade, transparência e aparência de filmes de PVC plastificado. O único método capaz de determinar a quantidade de partículas não processadas em pó de PVC é a preparação de um filme preenchido com negro de fumo. Nesse caso, as partículas de FE são visualizadas como pontos translúcidos (LUKÁS, 1989). Defeitos que também podem ser associados ao FE são causados por partículas infundidas com alta massa molar ou aglomerados de resina causados por uma mistura inadequada.

Segundo CARLIN (1999), há muitos testes que podem ser feitos para analisar o nível de *fish-eyes* presentes no polímero e a uniformidade de gelificação das várias partículas. Uma vez que a temperatura e o tempo de trabalho tenham sido definidos, pode-se observar que várias partículas não se comportam como as demais, sendo que os produtos acabados mostram *fish-eyes* ou outros defeitos que depreciam seus usos.

A formação das partículas de *fish-eyes* ocorre por muitas razões (CARLIN, 1999):

- 1 Escassa limpeza do reator (aglomeração);
- 2 Tipo e idade das paredes do reator (aglomeração);
- 3 Razão das fases H₂O/MVC muito baixa (má formação das partículas);
- 4 Uso de iniciadores muito rápidos no início da reação (alta massa molar e precipitação descontrolada);
- 5 Má qualidade e má distribuição de iniciador ao longo da corrida (alta massa molar e má formação da partícula);

Um baixo nível de infundidos é fundamental em resinas que devem ser processadas por extrusão a sopro. Contudo, para produtos injetados, o impacto do *fish-eye* é reduzido, pois utilizam-se *pellets* granulados (produto previamente plastificado e granulado) na alimentação. Além disso, produtos injetados usualmente apresentam características opacas (injeção de conexões).

Absorção de plastificantes a frio - CPA

Este parâmetro quantifica a porosidade da resina e é medido como o tempo necessário para formar o *dry-blend* (mistura seca), depois que o PVC é misturado com aditivos líquidos (como plastificantes, por exemplo). A alta porosidade reduz o tempo para absorção dos plastificantes, aumentando a produtividade na etapa de obtenção do *dry-blend* (etapa de compostagem).

O CPA é um forte indicador da facilidade de remoção do MVC residual (MVCr) das partículas de polímero, como também do melhor nível de gelificação do material fundido. Estes aspectos são importantes nas aplicações de extrusão a sopro (garrafas e frascos), pois estes produtos necessitam de boa transparência e baixo níveis de MVCr e de infundidos.

Granulometria (DTP – distribuição de tamanho de partícula)

A análise granulométrica da resina é fundamental para grande número de aplicações (ou seja, a distribuição dos tamanhos das partículas deve atender faixas pré-definidas). Resinas mais uniformes (maior percentual retido nas peneiras de 125 e 150 μm e menor percentual de finos) apresentam melhor desempenho durante o processamento, pois partículas com tamanhos similares respondem de forma similar às variáveis do processo, promovendo maior homogeneidade e qualidade do fundido. A homogeneidade do fundido é

um fator crítico nos processos de injeção de conexões, extrusão a sopro e calandragem de laminados rígidos.

Estabilidade térmica

A análise de estabilidade térmica avalia o grau de degradação do PVC, provocada pelo calor. Durante a degradação térmica ocorre perda de átomos de hidrogênio e cloro, ocorrendo liberação concomitante de HCl e formação de ligações insaturadas, que mudam a cor da resina e alteram suas propriedades mecânicas (HAGII *et al.*, 1982; ABBAS e SORVIK, 1975; ROGESTEDT, 1993; YAKAMOTO *et al.*, 1994; ENDO, 2002; WIEME *et al.*, 2007).

As condições de processamento para injeção e extrusão a sopro são muito críticas, com taxas de cisalhamento altas. Isso requer o controle preciso da temperatura de processo e uma boa estabilidade térmica da resina. O uso de material submetido a processamento térmico prévio (*pellets*) é um fator crítico para a estabilização térmica do material fundido, uma vez que a resina é exposta a aquecimentos sucessivos. Na injeção de conexões é comum utilizar sistemas estabilizantes mais eficientes (à base de chumbo e estanho), além de resinas com boa estabilidade térmica. Na produção de frascos (extrusão a sopro) para acondicionamento de água mineral ou óleos vegetais é comum a utilização de sistemas estabilizantes atóxicos, como Ca-Zn, mas que são pouco eficientes. Logo, é importante utilizar resinas com boa estabilidade térmica. Mesmo para processos mais brandos, como a calandragem de laminados flexíveis, a estabilidade térmica é um fator importante para a qualidade do produto final.

Em aplicações que envolvem a extrusão de perfis rígidos ou semi-rígidos, a utilização de sistemas estabilizantes mais eficientes minimiza os efeitos da degradação do PVC.

Contudo, o uso de material refugado na alimentação, exige resinas com boa estabilidade térmica.

2.5- VARIÁVEIS DO PROCESSO DE POLIMERIZAÇÃO DO MVC

2.5.1- Pressão x Temperatura:

Admitindo que não haja reação na fase gasosa e que essa fase seja composta apenas por vapor de água, monômero e gases inertes, pode-se estimar a pressão de reação conforme a equação abaixo,

$$P = P_{msat} + P_{asat} + P_i \quad (2.19)$$

onde os termos do lado direito representam a pressão de saturação do MVC, a pressão de saturação da água e a pressão parcial dos inertes, respectivamente. A Equação (2.19) admite imiscibilidade total entre o MVC e a água, e é válida somente até a conversão crítica. As pressões P_{msat} e P_{asat} na Equação (2.19) podem ser dadas pelas expressões abaixo (PINTO, 1990),

$$P_{msat} = \text{Exp}(14,9601 - 1803,84/(T-43,15)) \quad (2.20)$$

$$P_{asat} = \text{Exp}(18,3036 - 3816,44/(T-46,13)) \quad (2.21)$$

onde as temperaturas estão expressas em Kelvin e as pressões de saturação estão expressas em mmHg.

2.5.2- Temperatura x Valor K:

O desenvolvimento do sistema de equações representativo da polimerização, aliado à introdução de simplificações usuais que admitem que a reação de transferência de cadeia é muito mais freqüente que a terminação, permite correlacionar o grau de polimerização, GP,

(e, portanto, o valor K) com a temperatura. As Equações (2.22) e (2.23) apresentam as expressões derivadas por KUCHANOV e BORT (1974).

$$GP = 9,2 \times 10^{-3} \exp (7400/RT) \quad (2.22)$$

$$VK = 0,939 \exp (1410,3/T) \quad (2.23)$$

Portanto, conclui-se que o controle da temperatura é muito importante para o controle da qualidade da resina. Variações superiores a 1°C nas primeiras horas de reação são consideradas inadmissíveis. Na fase final, variações de 2 a 3°C (*Heat-Kick*) em curtos períodos, não afetam o VK (dado que as conversões incrementais são pequenas).

2.5.3- Relação MVC/AD

A água usada no processo de suspensão tem importante influência sobre a morfologia da partícula de PVC. Por isso, a água de suspensão deve ser desmineralizada (AD) ou ter alta qualidade. A presença de sais pode afetar significativamente a formação das partículas (BUTTERS, 1982; ALLSOPP, 1982).

Quando o MVC é polimerizado, há alguma liberação de HCl decorrente de reações secundárias, que torna o pH da fase aquosa ácido. O meio ácido é indesejável, pois aumenta o risco de corrosão nos equipamentos da planta e pode alterar as propriedades do dispersante, afetando a morfologia das partículas de PVC. Este problema pode ser resolvido adicionando-se uma quantidade de sais inorgânicos como tampões, para controlar o pH.

A proporção entre monômero e água colocada no reator é um parâmetro importante na polimerização em suspensão. Uma pequena proporção de água causa instabilidade e grandes distorções na distribuição granulométrica das partículas. A escolha da relação ótima MVC/AD deve ser feita considerando basicamente dois fatores: a potência disponível para agitação e a área disponível para troca de calor.

Deve-se ter em mente que a relação MVC/AD está intimamente relacionada com a viscosidade do meio reacional (HARCO, 1996). Em geral, partículas de alta porosidade retêm no interior dos poros grande quantidade de água, aumentando a viscosidade do meio. Uma forma utilizada para evitar o aumento da viscosidade, sem perda de produtividade, é a injeção de AD adicional durante a reação. Esta injeção também serve para compensar a contração de volume que ocorre quando o MVC é convertido a PVC.

2.5.4- Teor de oxigênio

Depois de muitas observações empíricas durante a produção industrial, concluiu-se que o nível e o tempo de vácuo praticados no início do processo são parâmetros de controle importantes, pois são responsáveis por algumas variações na cinética de polimerização e na qualidade do produto final (MORK, 1969; GEORGE e GARTON, 1977; KIPARISSIDES *et al.*, 2002). Esses efeitos são decorrentes da influência do oxigênio sobre o mecanismo de polimerização.

O efeito do oxigênio sobre a polimerização do MVC, na presença de peróxidos orgânicos, tem sido estudado pela técnica de dilatométrica (GEORGE e GARTON, 1973). Através destes estudos, pode-se determinar o mecanismo de atuação do oxigênio na cinética da reação. O maior efeito do oxigênio pode ser detectado no início da polimerização, quando se observa um atraso na fase de precipitação do PVC. Este atraso (inibição) é denominado "período de indução". O teor de oxigênio também influencia a distribuição granulométrica do produto final. Quanto maior a quantidade de oxigênio no meio reacional, mais fina será a resina produzida e vice-versa, o que pode ser associado ao efeito inibidor do oxigênio e às menores viscosidades ao longo da reação.

A presença de oxigênio também leva a uma redução do pH do meio reacional. Esta afirmação parece estar de acordo com a hipótese de decomposição do poliperoxido formado durante o período de indução, que sugere a formação do HCl (GEORGE e GARTON, 1973).

A Figura 2.16 mostra os resultados experimentais dos tempos de indução τ em função da concentração inicial de oxigênio, obtidos por dilatometria convencional. O aparato experimental é mostrado na Figura 2.17. Nestes experimentos, uma quantidade conhecida de oxigênio, calculada a temperatura e pressão conhecidas, foi introduzida no bulbo calibrado (A). Permitiu-se então que o oxigênio entrasse em contato com a superfície do monômero por períodos que variaram de 30 s a 3 min. O dilatômetro (B) foi então selado, após o congelamento do monômero em nitrogênio líquido, para reduzir o risco de explosão. A quantidade de oxigênio remanescente no aparato de adição pode ser encontrada observando-se sua pressão e calculando o volume final por uma técnica de calibração (GEORGE e GARTON, 1973).

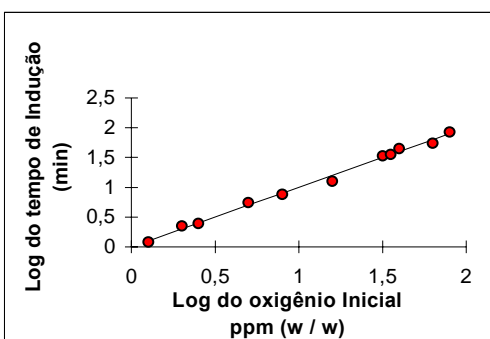


Figura 2.16 - Tempo de indução τ em função da concentração inicial de oxigênio (GEORGE e GARTON, 1973).

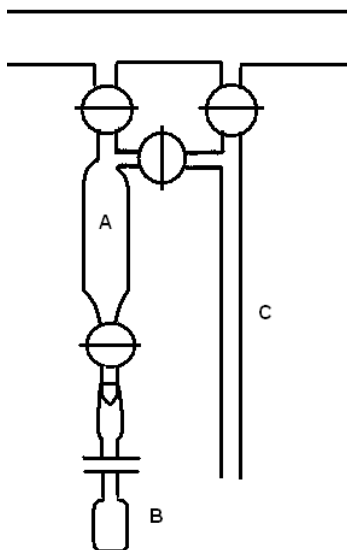


Figura 2.17 – Aparato para monitoramento de oxigênio (**A** – Bulbo calibrado, **B** – Dilatômetro, **C** – Manômetro) (GEORGE e GARTON, 1973).

Uma análise dos dados obtidos para o período de indução em função da concentração inicial de oxigênio permite chegar à Equação (2.24), onde τ é o tempo de indução, a é um valor entre 0,53 e 0,66 e b é igual a -0,46.

$$\tau = k[\text{O}_2]^a [\text{I}]^b \quad (2.24)$$

Diante destes efeitos, muitas tecnologias não permitem que o reator seja aberto após as bateladas (tecnologia de reator fechado), para evitar esta contaminação.

2.5.5- Conversão

Para o processo de produção do PVC em suspensão, usualmente utilizam-se conversões finais em torno de 75% a 95% (BURGESS, 1982). O limite superior é estabelecido por considerações econômicas (custo de reciclagem do MVC não convertido versus aumento no ciclo de reação). Além disso, para altos níveis de conversão, a taxa de polimerização é baixa. O aumento da conversão final está evidentemente relacionado com a densidade

aparente e a porosidade da resina. O aumento da conversão provoca uma redução da porosidade, uma vez que o monômero presente nos interstícios das partículas de PVC converte-se em polímero, fazendo com que a densidade aparente aumente.

2.6 – ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO PRÓXIMO

Este tópico terá como base o artigo de PASQUINI (2003) por se tratar de uma revisão bem completa sobre o tema NIR. Uma revisão deste assunto também pode ser encontrada em HERGETH (1999) e SANTOS *et al.* (2005).

2.6.1 – Considerações Teóricas sobre Espectroscopia no Infravermelho Próximo

2.6.1.1 – Espectroscopia vibracional

Na temperatura ambiente as moléculas estão usualmente em seus níveis de energia de vibração fundamental. Átomos ou grupos de átomos que participam da ligação química são deslocados uns em relação aos outros com uma frequência que é definida pela força da ligação e pela massa dos átomos ligados. As amplitudes destas ligações são de poucos nanômetros e aumentam se alguma energia é transferida para a molécula. Esta energia pode ser transferida a partir de um fóton de um dado comprimento de onda (λ), para o qual a energia (E_p) pode ser dada por,

$$E_p = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad (2.25)$$

onde h é a constante de Planck e c é a velocidade da luz no vácuo (PASQUINI, 2003).

2.6.1.2 – O modelo da mecânica clássica para molécula diatômica

O modelo clássico mais simples empregado para dar uma idéia didática da interação da radiação com a matéria na região espectral NIR mostra uma molécula diatômica como duas massas esféricas (m_1 e m_2) conectadas por uma mola com constante de elasticidade (k). A lei de Hooke estabelece que a energia (E) do sistema é dada por,

$$E = \frac{h}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (2.26)$$

onde μ é a massa reduzida dada pela equação abaixo:

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \quad (2.27)$$

A vibração molecular pode ser descrita por um modelo simplificado, supondo um oscilador harmônico para o qual a energia potencial (V), como uma função do deslocamento dos átomos (x), é dada por:

$$V = \frac{1}{2} kx^2 \quad (2.28)$$

A Figura 2.18A mostra o comportamento da energia potencial como função do deslocamento do átomo da posição de equilíbrio (energia mínima). Esta primeira aproximação é útil para entender o conceito de energia vibracional. Entretanto, ela falha quando um sistema microscópico, como uma molécula, está sendo considerado. A falha surge do fato de que sistemas moleculares não podem assumir os perfis de energia contínuos preditos pelo modelo clássico mola-bola. O sistema molecular pode admitir somente alguns níveis de energia discretos (E_v) definidos pela mecânica quântica, de acordo com a equação,

$$E_v = \left(v + \frac{1}{2} \right) h \nu \quad (2.29)$$

onde v é o número quântico vibracional, E_v é a energia associada com o v -ésimo nível quântico e ν é a frequência vibracional fundamental (PASQUINI, 2003). No modelo clássico, esta frequência é definida por:

$$\nu = \left(\frac{1}{2\pi} \right) \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (2.30)$$

Uma restrição adicional imposta pelo modelo quântico harmônico é que as transições podem somente ocorrer entre níveis de energia adjacentes, $\Delta v = \pm 1$. Além disso, para este modelo, a diferença de energia entre dois níveis adjacentes é sempre a mesma, conforme mostrado na Figura 2.18A.

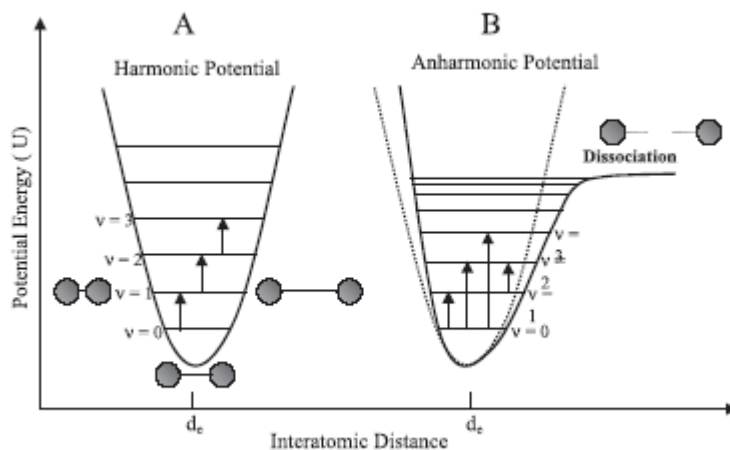


Figura 2.18A/B – Representação esquemática dos modelos harmônico (A) e não harmônico (B) para energia potencial de uma molécula diatômica. d_e é a distância de equilíbrio ($U = \text{mínimo}$) (PASQUINI, 2003).

A energia da radiação eletromagnética que é absorvida para promover a molécula para um nível excitado deveria ser igual à diferença entre dois níveis de energia adjacentes. Desta forma, a energia do fóton deve ser:

$$E_p = E_{\nu_2} - E_{\nu_1} = \Delta\nu h\nu \quad (2.31)$$

Para o oscilador harmônico $\Delta\nu = 1$ e $E_p = h\nu$. A Figura 2.19 mostra o efeito da absorção do fóton sobre a energia e a amplitude interatômica de vibração.

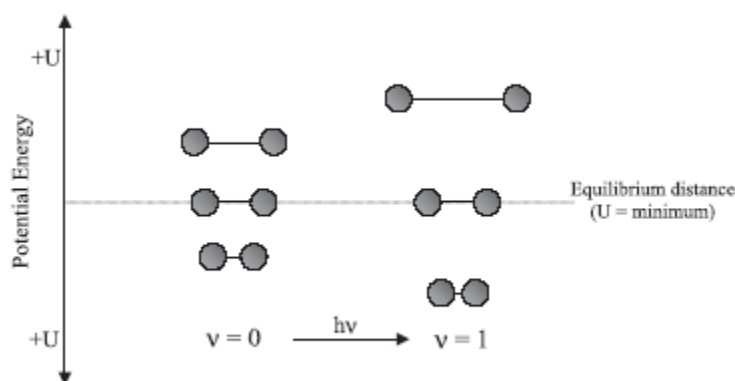


Figura 2.19 – Efeito da absorção de fóton sobre a energia potencial e a amplitude interatômica de vibração (PASQUINI, 2003).

O análogo clássico a este comportamento é o conceito de ressonância. De acordo com este conceito, as características da mola esticada entre dois pontos (como, por exemplo, sua densidade linear e a força com que ela é esticada) definirão sua frequência natural de vibração. A amplitude desta vibração natural pode ser aumentada, expondo-se a mola a uma onda acústica que se propaga no ar com a mesma frequência.

Embora o modelo harmônico possa ajudar o entendimento da espectroscopia vibracional, ele produz algumas limitações indesejadas para espectroscopia NIR, porque não permite transições onde $\Delta\nu$ é maior que 1. Transições com $\Delta\nu$ maiores ou igual a 2 são proibidas pelo modelo harmônico/quântico; deste modo, muitos dos fenômenos observados

na região NIR (como as bandas associadas a sobretons) não deveriam existir. Adicionalmente, as vibrações no modelo harmônico são independentes e suas combinações não deveriam existir pelas limitações impostas pelo modelo. No entanto, sobretons e bandas de combinação existem como discutido a seguir.

2.6.1.3 – O modelo não harmônico

A Figura 2.18B mostra um modelo mecânico mais realístico para uma molécula diatômica. A molécula é aproximada por duas esferas conectadas por uma mola. Entretanto, o modelo considera alguns comportamentos não ideais do oscilador que levam em conta a repulsão entre as nuvens eletrônicas, quando os núcleos atômicos se aproximam, e um comportamento variável da força da ligação, quando os átomos se distanciam um do outro. De fato, em uma molécula real o deslocamento excessivo dos núcleos atômicos causa a ruptura da molécula, com a conseqüente dissociação dos átomos. Uma função complexa da energia potencial é considerada para descrever esse último efeito, que pode ser aproximado usando termos de ordem mais elevada do deslocamento, como descrito na Equação (2.32):

$$V = k_1x_1 + k_2x_2 + k_3x_3 + k_4x_4 + \dots \quad (2.32)$$

Uma função que aproxima o comportamento não harmônico de uma molécula diatômica é a função de Morse, que descreve a energia potencial da molécula através da Equação (2.33) (PASQUINI, 2003),

$$V = D_e [1 - e^{-a(r-r_e)}]^2 \quad (2.33)$$

onde a é uma constante característica da molécula, D_e é a energia espectral de dissociação, r_e é a distância de equilíbrio entre os átomos e r é a distância entre os átomos em qualquer instante.

Aplicando-se a Mecânica Quântica à equação de Morse, chega-se aos níveis vibracionais que estão sendo descritos pela Equação (2.34) (PASQUINI, 2003),

$$E = h\nu \left(\nu + \frac{1}{2} \right) - x_m h\nu \left(\nu + \frac{1}{2} \right) \quad (2.34)$$

onde x_m é a constante não-harmônica da vibração, cujos valores estão entre 0,005 e 0,05.

O modelo não harmônico/quântico também impõe algumas limitações nos possíveis estados de energia das moléculas. Entretanto, ele prediz a ocorrência de transições com $\Delta\nu$ maior ou igual a 2 e a existência de bandas de combinação entre vibrações. Estes dois tipos de bandas são as bandas de absorção mais comuns na região espectral NIR. Ele também prediz que a separação entre dois níveis de energia adjacentes diminui com ν . Sob as considerações de modelo não harmônico, as vibrações não são mais independentes umas das outras e podem interagir umas com as outras. Conseqüentemente, a energia vibracional total (E_v) contém termos cruzados de mais de uma vibração na molécula, como mostrado na Equação (2.35),

$$E_v = \sum h\nu_r \left(\nu_r + \frac{1}{2} \right) + \sum \sum h x_{rs} \left(\nu_r + \frac{1}{2} \right) \left(\nu_s + \frac{1}{2} \right) + \dots \quad (2.35)$$

para $r \leq s$, em que ν_r e ν_s são as frequências fundamentais e o número quântico do modo vibracional r , respectivamente, e x_{rs} é a constante de não harmonia para a interação dos modos vibracionais r e s .

A falta de harmonia pode também estar presente nas propriedades elétricas de uma molécula. Especificamente, ela afeta seu momento dipolo que, em um modelo não harmônico, não tem uma dependência linear com a distância interatômica. Este tipo de desarmonia pode fornecer o caminho para sobretons e bandas de combinação, ocorrendo

até mesmo sem que nenhum desvio do modelo mecânico harmônico seja observado para um dado sistema.

2.6.1.4 – Origem e intensidade da banda de absorção NIR

É possível compreender que a radiação de uma dada frequência, capaz de fornecer exatamente a energia entre dois níveis vibracionais ou de seus sobretons ou combinações de duas ou mais vibrações, pode ser absorvida pela molécula e pode produzir excitação para um nível de energia vibracional mais elevado. A combinação da energia da radiação com a diferença de energia entre dois níveis vibracionais causa uma resposta seletiva do sistema molecular à radiação incidente. Significa dizer que em uma dada faixa de comprimento de onda, algumas frequências serão absorvidas, outras não serão absorvidas, enquanto algumas serão parcialmente absorvidas. Esta figura complexa da intensidade da absorção contra o comprimento de onda constitui o espectro de absorção de uma substância ou de uma amostra. Na Figura 2.20 são mostradas as regiões de comprimentos de onda do espectro de radiação eletromagnética, ressaltando-se a região do infravermelho (de 780 a 1000000 nm).

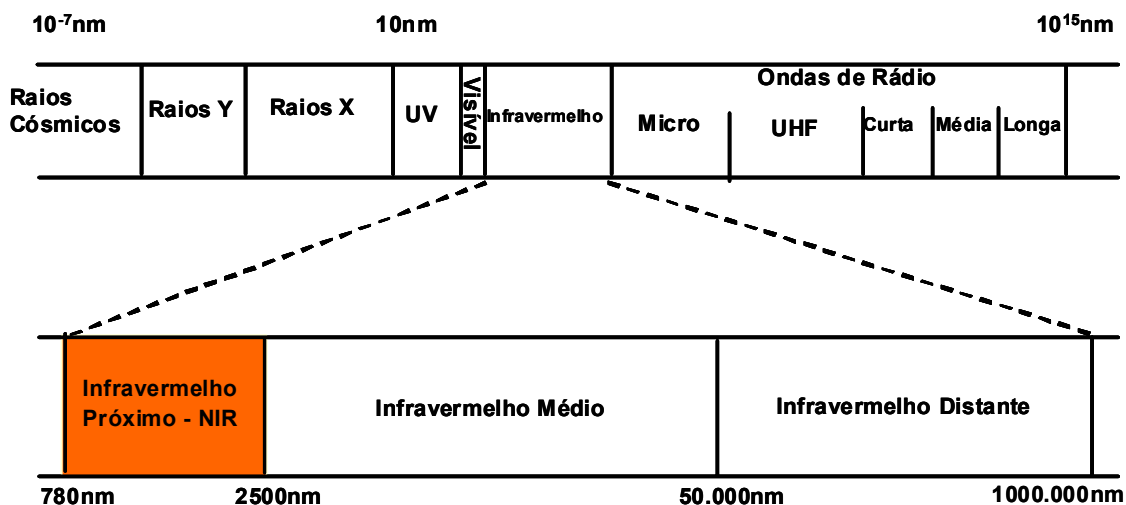


Figura 2.20 - Regiões do espectro eletromagnético, ressaltando-se a região do infravermelho (de 780 a 1000000 nm).

Entretanto, somente a energia combinada entre fótons e níveis vibracionais não é suficiente para a absorção da radiação. Para uma vibração ser ativa, é necessário que o campo elétrico da onda eletromagnética possa interagir com a molécula. Isto pode ocorrer somente se o deslocamento dos átomos em um modo vibracional puder produzir uma mudança no momento dipolo da molécula ou no grupo local de átomos que estão vibrando. Enquanto isto for verdadeiro, considerando o modo fundamental, é importante notar que, para bandas de combinação permitidas pela não harmonia, seria necessário que somente uma das vibrações de combinação fosse ativa (causando mudança de dipolo). Esta característica pode fazer com que algumas vibrações, que não podem ser observadas no infravermelho médio, sejam mostradas em um espectro NIR.

A intensidade de uma determinada banda de absorção está associada com o valor da mudança de dipolo durante o deslocamento dos átomos em uma vibração e com seu grau de não harmonia. Ambos os fenômenos estão presentes em grande intensidade, associados com as ligações que envolvem o átomo do hidrogênio e algum outro elemento mais pesado, tal como o nitrogênio e o enxofre. As ligações O-H, C-H, N-H e S-H tendem a apresentar não harmonia e energia de ligação altas, com transições vibracionais na região de 3000 - 4000 nm. Conseqüentemente, isto permite predizer que os sobretons e combinações de vibrações fundamentais de tais ligações ocorrem na região de energia associada com os fótons NIR. As intensidades são de 10 (para combinações) a 1000 (para sobretons sucessivos) vezes menores do que a absorção resultante das vibrações fundamentais.

As ocorrências espectrais na região NIR são dominadas por sobretons e por combinação de bandas de absorção. Entretanto, alguns outros termos de ordem mais elevada, como aqueles descritos pela Equação (2.32), podem ser observados e contribuir para a complexidade do espectro NIR. O acoplamento ou ressonância entre diferentes vibrações

do mesmo grupo funcional podem ocorrer como uma função dos terceiros e quartos termos desta equação.

2.6.1.5 – Espalhamento de luz

Quando um feixe de radiação é interceptado pela presença de uma partícula, a interação com esta produz informação do tamanho de partícula. Muitos aparelhos de varredura e espalhamento de luz são baseados neste princípio (ALLEN, 1990). Quando um feixe de radiação colide com um conjunto de partículas, algumas destas radiações são transmitidas, algumas absorvidas e algumas espalhadas. A radiação espalhada inclui a difratada, a refratada e partes da refletida do feixe original. A radiação absorvida pode ser retransmitida em comprimentos de ondas maiores, não sendo coletada pelos acessórios de detecção (ALLEN, 1990). O espalhamento de luz pode ser elástico, sem mudança no conteúdo de energia da luz espalhada, ou inelástico, com perda ou ganho de energia (SANTOS, 2004). O espalhamento elástico é conhecido como espalhamento de Rayleigh e o inelástico como espalhamento Raman. Quanto menor o diâmetro das partículas (maior a concentração das mesmas na suspensão), maiores as intensidades das bandas Raman na região abaixo de 16, 6 μm . Esta discriminação foi possível por conta do espalhamento de Rayleigh. Quando as partículas são menores, elas são mais compactadas e o meio é menos heterogêneo. Nesse caso, menores são as intensidades do espalhamento elástico, fazendo com que as intensidades das bandas Raman sejam mais intensas (SANTOS, 2004).

Há muitas teorias que explicam o fenômeno do espalhamento de luz, sendo que a teoria que melhor descreve o fenômeno em um determinado processo está ligada diretamente à relação entre o comprimento de onda do feixe de luz incidente e o tamanho da partícula.

A Teoria de Rayleigh é válida quando o diâmetro da partícula é muito menor que o comprimento de onda do feixe incidente, enquanto a Teoria de Rayleigh-Gans se aplica quando o diâmetro da partícula é menor que o comprimento de onda do feixe incidente e o índice de refração é próximo de um (ALLEN, 1990; MODEST, 1993). A teoria de Mie descreve o espalhamento de luz quando o raio da partícula tem a mesma ordem de grandeza do feixe de luz incidente, mas as soluções rigorosas desta teoria magnética de espalhamento de luz estão em uma forma difícil de ser interpretada e soluções parciais são mais práticas (ALLEN, 1990).

Para partículas maiores que o comprimento de onda da radiação incidente, a contribuição da radiação refratada dentro da partícula diminui em comparação à radiação difratada pela parte externa da partícula. Para razões (tamanho de partícula/comprimento de onda) maiores que quatro ou cinco, o fenômeno da difração na parte externa da partícula torna-se dominante. Para este caso, a Teoria de Mie reduz-se à Teoria de Fraunhofer de ótica geométrica (ALLEN, 1990). A Teoria de Rayleigh estabelece que a fração de luz incidente espalhada por um meio fluido é inversamente proporcional à quarta potência do comprimento de onda de radiação incidente como mostrado na Equação (2.36) (ARAÚJO *et al.*, 2008). Isso ajuda a explicar por que a fração da radiação espalhada da região do NIR é muito maior do que na região fundamental de IR. Esse fenômeno contribui com as absorções significativamente menores na região de NIR e com a maior capacidade de identificar características morfológicas nessa região espectral (quando comparado à região de IR fundamental). Para um estudo mais profundo deste assunto, recomenda-se consultar as referências citadas nesta seção, assim como (HULST, 1981; BOHREN e HUFFMAN, 1983; MODEST, 1993).

$$\frac{I}{I_0} \propto \left(\frac{\pi}{\lambda} \right)^4 \frac{r^6}{L^2} \quad (2.36)$$

onde I é a irradiação do feixe de luz atenuada, L é a distância atravessada pelo feixe de luz, λ é o comprimento de onda da radiação incidente e r é o raio da partícula.

2.6.2 - Técnicas utilizadas para medição de propriedades em linha e Espectroscopia no Infravermelho Próximo

As indústrias de polimerização trabalham com a idéia de aumentar a produtividade de produtos de alta qualidade, com o menor custo possível e empregando processos mais flexíveis e seguros. Isto é fortemente motivado pela competição comercial agressiva, pelo aumento das expectativas de qualidade dos clientes e pela pressão da sociedade por processos e plantas menos poluentes. Estas mudanças podem ser enfrentadas mais eficientemente com a ajuda de modelagem e técnicas de controle e otimização. Muitas destas técnicas foram desenvolvidas e estão disponíveis especialmente para processos de polimerização. Contudo, deve ser observado que não há uma técnica universal que possa ser usada em todos os casos. Cada caso particular deve ser analisado cuidadosamente, para permitir a seleção do conjunto de técnicas de controle de processo mais apropriado e mais correto. Alguns pontos devem ser levados em conta durante esta análise técnica como, por exemplo, a complexidade do mecanismo de polimerização, do modelo matemático a ser usado, do comportamento dinâmico do reator real, dos objetivos de controle procurados, entre outros (SANTOS *et al.*, 2005).

Resinas poliméricas especiais são freqüentemente exigidas para uma dada aplicação. Para alcançar a produção de uma resina polimérica com propriedades finais especificadas, a disponibilidade de técnicas de controle eficientes pode não ser suficiente. A distância

existente entre o processo de polimerização e a técnica de controle deve ser reduzida com instrumentação acurada e robusta para monitoramento em linha, de maneira que o controlador possa ser alimentado corretamente com o estado do processo real. A falta de instrumentos que possam ser acoplados diretamente para medir e monitorar a qualidade da resina polimérica é reconhecido como o problema mais crítico no campo do controle de reatores de polimerização (SANTOS *et al.*, 2005).

A natureza complexa dos sistemas típicos de polimerização é uma das principais dificuldades para o desenvolvimento de instrumentos de monitoramento adequados. Apesar dos enormes esforços feitos nos últimos 30 anos para o desenvolvimento de técnicas de monitoramento confiáveis e robustas, muitas das propriedades dos polímeros não podem ser medidas em linha. Ainda pior é que medidas fora de linha de propriedades poliméricas podem ser muito trabalhosas e demoradas. Além disso, é difícil relacionar propriedades moleculares (que podem usualmente ser avaliadas no laboratório como, por exemplo, massas molares médias, tamanhos médios de partícula, composição do copolímero, entre outras) e propriedades do produto acabado (como, por exemplo, brilho, estabilidade térmica e mecânica, dureza, etc), cuja quantificação é muito mais complexa (SANTOS *et al.*, 2005).

Adicionalmente, a preparação da amostra pode exigir a execução de sucessivas operações unitárias distintas, como extração, diluição, dissolução, secagem, evaporação, precipitação, entre outras, introduzindo atrasos indesejáveis no processo de medição. Para aplicações em linha, estratégias de amostragem são usualmente muito complicadas e sofisticadas, exigindo cuidadosos procedimentos de instalação e desenvolvimentos que, muito freqüentemente, não podem ser executados em escala industrial real (SANTOS *et al.*, 2005).

Finalmente, deve-se observar que muitos dos instrumentos disponíveis são muito caros, de maneira que os custos de instalação e manutenção podem ser proibitivos para a maioria das aplicações industriais. Também deve ser levado em conta que o ambiente laboratorial é completamente diferente do ambiente industrial, por conta das dimensões dos reatores, linhas de alimentação, distâncias físicas, etc. Por todas as razões apresentadas nos parágrafos anteriores, não é surpreendente observar que há uma enorme distância entre as aplicações de controle desenvolvidas em laboratórios de pesquisas e aplicações de controle reais implementadas industrialmente (SANTOS *et al.*, 2005).

No meio deste cenário obscuro, surgem algumas luzes. O desenvolvimento e uso de aparelhos baseados em microprocessadores melhoraram a velocidade e a confiabilidade de transmissão e manipulação de dados. Mais recentemente, algumas técnicas de monitoramento foram grandemente melhoradas pela combinação de métodos espectroscópicos e tecnologia de fibra ótica, que permite aquisição de dados do processo *in-situ* e em linha, permitindo a redução do tempo de atraso normalmente envolvido com a preparação da amostra. Por esta razão, técnicas baseadas em espectroscopia de infravermelho próximo tornaram-se muito importantes. No entanto, a utilização quantitativa de métodos espectroscópicos quase sempre requer algum tipo de calibração, que deve ser executada e validada com dados reais de processo (SANTOS *et al.*, 2005).

O controle eficiente do processo requer informações corretas sobre o estado e o comportamento dos sistemas de polimerização, de modo que a disponibilidade de medidas em linha é exigida para a implementação de esquemas de otimização (da qualidade do polímero e do processo) de alto nível. Em operações de laboratório, procedimentos de medidas em linha, auxiliados por computadores, têm sido estabelecidos há muito tempo,

especialmente em conexão com instrumentos analíticos avançados (KAMMONA *et al.*, 1999).

A maior descoberta na área do monitoramento em linha (da qualidade do produto e do estado da reação polimérica) foi alcançada quando técnicas com sensores convencionais foram acopladas às fibras óticas, surgindo a possibilidade de fazer medidas *in-situ* para um grande número de aplicações. Fibras óticas são uma consequência da indústria de comunicação e fornecem um meio passivo de transmitir luz por grandes distâncias, da ordem de 1 a 110 metros. Várias técnicas convencionais implementadas remotamente pelo uso de fibras óticas transmissoras de alta intensidade têm sido reportadas na literatura. No entanto, muitas destas técnicas precisam ser acompanhadas por uma técnica de interpretação quantitativa sofisticada. Desta forma, um número limitado de aplicações tem sido de fato reportado na literatura para monitoramento em tempo real de processos de polimerização (KAMMONA *et al.*, 1999).

Avanços têm sido feitos no desenvolvimento de sensores acoplados em linha com computadores, para monitoramento das reações de polimerização. Vários estudos têm sido feitos para investigar a robustez e a acurácia das técnicas de monitoramento em linha da conversão de monômero, da composição de copolímero, da distribuição de massas molares (MWD) e da distribuição de tamanho de partícula (PSD) em reações de polimerização (KAMMONA *et al.*, 1999). Como o foco do trabalho está relacionado ao monitoramento e à proposição de uma estratégia de controle em linha da morfologia do PVC com uma sonda NIRS, a técnica de infravermelho próximo será explorada a seguir.

A espectroscopia de infravermelho próximo é bem apropriada para fornecer dados cinéticos e estruturais em tempo real, sem *hardware* e técnicas de amostragem complicadas. Uma sonda de fibra-ótica pode simplesmente ser inserida dentro de um reator

existente, sem consumo significativo de tempo, com baixo investimento e com modificações simples de *hardware*. A tecnologia de fibra-ótica permitiu que o espectrofotômetro NIR e o microprocessador fossem colocados longe do reator. Monitoramento remoto é altamente desejável, quando não é permitido ter um equipamento elétrico localizado ao lado do reator, por exemplo (KAMMONA *et al.*, 1999).

Muitas absorbâncias NIR são resultantes de harmônicos (sobretons) ou bandas de combinação de vibrações fundamentais, sendo tipicamente mais fracas que suas correspondentes transições fundamentais. Conseqüentemente, o espectrofotômetro NIR pode não ser apropriado para análise de componentes minoritários. Entretanto, um menor coeficiente de extinção na região NIR simplifica a preparação da amostra, já que é mais fácil obter uma relação linear com a absorção de luz em altas concentrações. Assim, a espectroscopia NIR também permite a subtração mais fácil de ruído de fundo associado a contaminações ou a solventes, de forma que as concentrações convencionais são aceitáveis para monitoramento. Em casos de não linearidade, modelos de regressão estatísticos permitem uma correlação satisfatória, de forma que a técnica NIRS pode ser utilizada com sucesso.

O comprimento de caminho ótico maior que 1 mm é exigido para permitir que a análise em linha seja feita em sistemas reais, evitando entupimentos e aglomerações. Além disso, material do processo depositado sobre a janela tem somente um efeito secundário. Desvantagens da técnica são relacionadas ao fato de que monômeros devem ter bandas de absorbâncias na região NIR. Apesar disso, bandas de absorbância individuais na região NIR são difíceis de serem identificadas, de maneira que a seletividade em alguns casos pode ser perdida devido à sobreposição de bandas (KAMMONA *et al.*, 1999).

KAMMONA *et al.* (1999) mostraram que a espectroscopia NIR é bem mais apropriada para a caracterização e sensoriamento remoto dos processos de cura da resina epóxi / amina que a espectroscopia de infravermelho na faixa média (MIR). Isto ocorre porque o espectro MIR de resinas epóxi é muito complexo e as absorções das aminas primárias, secundárias e grupos hidroxilas são difíceis de serem resolvidas a partir de absorções de outros grupos funcionais. Além disso, fibras óticas que transmitem MIR são caras e as disponíveis têm perdas por atenuação altas, que limitam sua capacidade de sensoriamento remoto a distância de alguns metros. Com espectroscopia NIR, picos funcionais bem isolados podem ser obtidos. Baixo custo, baixa perda por atenuação e fibras óticas NIR capazes de transmitir dados com distâncias maiores que algumas centenas de metros são algumas vantagens oferecidas pela espectroscopia NIR. Enquanto custo, disponibilidade, sensibilidade e confiabilidade são as razões principais para se trabalhar na região espectral entre UV e NIR, a maior dificuldade é que por toda esta região os picos de absorção são muito largos, não-específicos e sobrepostos.

Em látices poliméricos as principais dificuldades estão relacionadas às não linearidades associadas com o espalhamento de luz em suspensões concentradas. GOSSEN *et al.* (1993) obtiveram o espectro NIR do látex estireno/MMA durante uma polimerização em semi-batelada, usando uma sonda de fibra ótica de transflectância com uma janela de amostragem de 3 mm, resultando em um caminho ótico de 6 mm. A luz foi transmitida através de um cabo de fibra ótica bidirecional de 20 *ft*. Eles mostraram que a espectroscopia NIR pode ser bem sucedida se o látex for translúcido para o caminho ótico empregado. Neste caso, a composição de todos os constituintes majoritários no látex (água, poliestireno, PMMA, estireno e MMA), além da distribuição de tamanhos de partícula, poderia ser monitorada através de modelos de calibração de mínimos quadrados parciais. Para látex

quase opacos, quantidade não suficiente de luz é colhida pela sonda de transfectância; desta forma, resultados ruins são obtidos. Por isso concluiu-se que uma razão adequada sinal / ruído é exigida para medir concentrações de constituintes da massa reacional nos látices. Atualmente avanços tecnológicos permitem a utilização da técnica NIRS em meios de polimerização bem concentrados, pois são capazes de distinguir a mudança de turbidez ao longo da polimerização.

A praticidade da espectroscopia NIR como uma técnica apropriada para o monitoramento em tempo real da cinética de polimerização em solução foi demonstrada por LONG (*apud* KAMMONA *et al.*, 1999). Polimerizações aniônicas vivas de estireno e isopreno em ciclohexano foram conduzidas a 60°C em um reator pressurizado e os espectros NIR foram coletados por meio de uma sonda de fibra ótica, tendo uma fibra de excitação e uma fibra de observação com uma superfície reflectiva de ródio. O caminho ótico foi de 1 cm. Subtração em tempo real das absorbâncias do solvente permitiu a visualização do consumo de monômero em função do tempo. Espectroscopia NIR em linha também revelou o mecanismo de polimerização, assim como a heterogeneidade da composição do copolímero final. Esta informação pode ser valiosa para determinar o efeito da arquitetura do polímero sobre as propriedades do copolímero. Finalmente, a constante de velocidade de propagação foi obtida a partir dos dados dos espectros NIR, acompanhando-se a absorbância total dos monômeros como função do tempo de reação.

Um sistema de imersão NIR, consistindo de uma sonda de aço inoxidável com 1 cm de caminho ótico e um feixe de fibra ótica de 30 m, foi usado por DeTHOMAS *et al.* (*apud* KAMMONA *et al.*, 1999) para monitorar a reação de polimerização de um di-isocianato (MDI) com um poliol em solução, para produção de poliuretano em um reator piloto. Foi acompanhado o consumo de isocianato por espectrofotômetro, conectado diretamente ao

reator através de um feixe de fibras óticas. A titulação foi utilizada como técnica de calibração. A segunda derivada da absorbância, com respeito ao comprimento de onda, foi usada para estabelecer um modelo de calibração para eliminar desvios da linha de base, devido às diferenças nas propriedades óticas dos componentes individuais e para resolver as bandas de sobreposição, sem efeito aparente na resposta sinal / ruído. O modelo de calibração foi validado usando-se medidas de titulação dos níveis de isocianato no reator e foi usado com sucesso para monitoramento, em tempo real, de dados reais do processo de produção em escala piloto por meio de controle estatístico de processo.

SANTOS *et al.* (1998) mostraram que NIRS pode ser usado eficientemente para a avaliação em linha do tamanho médio de partículas em polimerizações de estireno. SANTOS *et al.* (1999; 2000) mostraram que a espectroscopia de Infravermelho próximo pode ser usada para o monitoramento em linha em polimerizações de estireno em batelada e controle do tamanho médio de partículas. Os efeitos da velocidade de agitação e concentração de agentes de suspensão sobre a distribuição de tamanhos de partículas também foram investigados. VIEIRA *et al.* (2001) mostraram que o NIR pode ser usado para a detecção de gotas de monômero em látices de polímero a partir dos espectros NIR, sem qualquer tipo de calibração prévia. VIEIRA *et al.* (2001) mostraram que a espectroscopia de infravermelho próximo pode ser usada eficientemente para o monitoramento em linha e *in-situ* dos monômeros metacrilato de metila e acrilato de butila durante copolimerizações em emulsão semi-bateladas. FONTOURA *et al.* (2003) mostraram que é possível usar a espectroscopia NIR para controle simultâneo da conversão do monômero e da massa molar média do polímero.

LENZI *et al.* (2006) obtiveram resultados inéditos em que a aplicação de NIRS permitiu o monitoramento em linha de características morfológicas das partículas projetadas

especialmente para uso como suporte para enzimas em aplicações biotecnológicas. O monitoramento e o controle da formação de partículas com estrutura do tipo casca-núcleo em processos de polimerização do tipo suspensão/emulsão também foram reportados pelos autores.

MACHADO *et al.* (2007) mostraram que a técnica NIRS pode ser empregada para controle de composição em copolimerizações em suspensão de ácido acrílico/acetato de vinila. Observou-se que as concentrações dos monômeros podem ser monitoradas em linha. Consequentemente técnicas de controle de processo podem ser utilizadas conjugadas com a técnica NIRS para fins de controle de composição do copolímero em tempo real em processos de polimerização em suspensão.

2.6.3 – NIRS e Aplicações Industriais

Há algumas patentes sobre o uso da espectroscopia de infravermelho próximo para o monitoramento de processos industriais, sendo que somente uma delas é relacionada à polimerização do MVC. Salienta-se que as informações divulgadas nesta seca são focadas em patentes industriais, uma vez que dados oriundos do meio industrial estão disponíveis somente neste meio de divulgação, por questões de proteção do conhecimento gerado industrialmente.

A patente US5015856 mostra que a determinação da permeabilidade de resinas “barreiras” em matriz de resinas estruturais pode ser predita pela aplicação de espectroscopia de infravermelho, na faixa de comprimento de onda de 600 – 2500 nm, especialmente 1100 – 2500 nm. O método exige o estabelecimento de uma correlação entre as permeabilidades de um conjunto de treinamento e seus espectros infravermelhos, desenvolvendo a partir disso uma correlação preditiva, verificando a acurácia da equação

preditiva sobre o conjunto de amostras de validação e aplicando a equação preditiva para a determinação das permeabilidades de amostras desconhecidas.

A patente US5707870 mostra a utilização da espectroscopia de infravermelho para medir e controlar o ponto de neutralização de um ácido orgânico em uma solução polimérica orgânica. No processo de fabricação da acetamida é realizada a adição de uma diamina a um solvente. A solução é então misturada com um diácido em um polimerizador. Este processo gera uma solução polimérica que contém um ácido como subproduto. Uma base é adicionada à solução polimérica ácida para neutralização do subproduto ácido.

A patente US5898056 mostra a utilização da espectroscopia de infravermelho próximo para monitoramento da qualidade de látices de polímeros vinílicos contendo halogênios durante a polimerização em emulsão. Nestes experimentos foram correlacionados os comprimentos de onda dos espectros NIRS com as propriedades específicas do látex do homopolímero poli (cloreto de vinila), por meio de regressão estatística. Foram escolhidos comprimentos de onda específicos para a análise do conteúdo total de sólidos do látex, do diâmetro médio de partícula, da distribuição do tamanho de partícula e da área superficial total das partículas.

Outros exemplos de aplicações de NIR na indústria de polímeros podem ser encontrados em SANTOS (2003). Neste documento, o autor cita que a empresa SOLVAY já utilizava a espectrofotometria NIR como sensor em linha da planta de produção de PVC em emulsão. É informado também que a empresa holandesa DSM já empregava espectrofotômetros NIR para o acompanhamento em linha de produção de poliésteres. O autor relata que a empresa ATOFINA aplica a espectrofotometria NIR para monitoramento da conversão de monômeros acrílicos fluorados, bem como para o acompanhamento da distribuição de tamanhos de partícula (DTP) de sistemas formados por emulsões acrílicas e

PVC em suspensão. O autor também relata a utilização da espectrofotometria NIR para o monitoramento do processo de produção de PET da empresa RHODIA S.A. Essas informações, no entanto, não estão disponíveis em documentos públicos.

2.7 – CALIBRAÇÃO

A análise química geralmente consiste de duas etapas. Primeiro, as características de um método ou instrumento são investigadas e uma tentativa é feita para encontrar um modelo que descreva o comportamento das medidas. Um modelo é uma relação do tipo $y = f(x)$ entre dois grupos de variáveis: freqüentemente chama-se de y à variável dependente e de x à variável independente. O modelo é inicialmente escolhido e seus parâmetros são determinados através de dados experimentais. Esta etapa constitui a etapa de treinamento ou de calibração. Os parâmetros do modelo são denominados coeficientes de regressão ou de sensibilidades. Em espectrometria de infravermelho próximo (NIRS), a variável dependente é o parâmetro de qualidade medido que se quer correlacionar com as variáveis independentes (espectros NIR) como, por exemplo, tamanhos de partícula, BD, CPA e granulometria de resinas de PVC.

Na segunda etapa, as variáveis independentes são obtidas para uma ou mais amostras. Estas são usadas juntamente com o modelo calibrado, para prever valores para as variáveis dependentes. Esta é a etapa de teste ou de predição. Os dados utilizados nesta etapa constituem o conjunto de predição ou teste (GELADI e KOWALSKI, 1986).

Em geral, os modelos de calibração adotados nos trabalhos da área de espectrofotometria na região NIR são lineares em termos das absorções. As técnicas de regressão mais comumente utilizadas são a regressão linear múltipla (MLR) e os mínimos quadrados parciais (PLS) (SANTOS *et al.*, 2005).

Dada a natureza complexa do espectro NIR, é muito difícil fornecer uma interpretação quantitativa precisa e inequívoca dos dados espectrais. Por esta razão, cuidado na construção e validação dos modelos de calibração é de fundamental importância para o desenvolvimento de uma aplicação útil da tecnologia NIR (SANTOS *et al.*, 2005). Por isso, a construção e calibração do modelo constituem um desafio muito importante para aqueles interessados em monitorar e controlar processos químicos com a ajuda do NIRS. Modelos de calibração desenvolvidos para aplicações na região NIR são geralmente representados como funções lineares de respostas medidas em certos comprimentos de onda (SANTOS *et al.*, 2005).

2.8 – MÉTODOS DE REGRESSÃO UTILIZADOS NO TRATAMENTO DE DADOS EXPERIMENTAIS

2.8.1 - Regressão Linear Múltipla

O problema da regressão múltipla linear pode ser estabelecido como descrito a seguir. Características são medidas para m variáveis x_j ($j = 1 \dots m$) e para a variável y , com o objetivo de estabelecer uma relação linear de primeira ordem entre elas. Isto pode ser representado matematicamente na forma (GELADI e KOWALSKI, 1986).

$$y = b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3 + \dots + b_mx_m + e \quad (2.37a)$$

$$y = \sum_{j=1}^m b_jx_j + e \quad (2.37b)$$

$$y = x'b + e \quad (2.37c)$$

Na Equação (2.37a), os x_j são chamados de variáveis independentes e y é a variável dependente. Os b_j são os coeficientes de sensibilidade e e é o erro residual. Na Equação (2.37c), y é um escalar, b é um vetor coluna e x' é um vetor linha.

Do ponto de vista espectrofotométrico, as variáveis independentes x correspondem aos espectros NIR e as variáveis dependentes y correspondem aos parâmetros medidos.

A Equação (2.37) descreve as dependências múltiplas para uma amostra somente. Se n amostras são tomadas, os y_i ($i = 1 \cdots n$) podem ser escritos como vetor coluna Y , enquanto os vetores x_j formam as linhas da matriz X .

$$Y = Xb + e \quad (2.38)$$

Para um melhor entendimento destas equações matriciais, elas podem ser representadas na forma gráfica,

O diagrama representa a equação $Y = Xb + e$ com as dimensões de cada termo indicadas por números ao lado dos retângulos que os representam:

- O retângulo Y tem a dimensão n indicada na base e 1 no topo.
- O retângulo X tem a dimensão n indicada na base e m no topo.
- O retângulo b tem a dimensão m indicada na base e 1 no topo.
- O retângulo e tem a dimensão n indicada na base e 1 no topo.

onde n representa o número de amostras e m representa o número de variáveis independentes. É possível agora diferenciar três situações:

- (1) $m > n$. Há mais variáveis do que equações. Neste caso, há um infinito número de soluções para b .
- (2) $m = n$. Número de equações igual ao número de variáveis. Esta situação pode não ser encontrada com frequência em situações práticas. No entanto, ela fornece uma solução única para b . Isto permite escrever:

$$e = y - Xb = 0 \quad (2.39)$$

- (3) $m < n$. O número de equações é maior que o número de variáveis. Neste caso, não existe solução exata para b que permita reproduzir exatamente o conjunto de medidas disponíveis. Nesse caso, b é calculado minimizando-se o vetor resíduo e na seguinte equação:

$$e = Y - Xb \quad (2.40)$$

O método mais popular para fazer isto é o método dos mínimos quadrados. A solução para b pelo método dos mínimos quadrados pode ser dada como:

$$b = (X'X)^{-1} X'y \quad (2.41)$$

Eventualmente, a inversa de $(X'X)^{-1}$ pode não existir devido a problemas de colinearidade (determinante nulo), sendo este um problema típico do MLR.

Um MLR é normalmente empregado quando o usuário define um conjunto particular de comprimentos de onda que devem ser usados para a calibração do modelo quantitativo. Por esta razão, MLR é empregado quando as modificações espectrais mais significantes estão concentradas em certas regiões estreitas do espectro. Isto normalmente acontece quando uma única resposta do processo (como, por exemplo, conversão de monômero) pode ser medida como uma função de uma única perturbação (tempo da batelada, se é admitido que as condições iniciais do processo são mantidas constantes).

Os métodos PCR e PLS são normalmente empregados quando o usuário não define ou não pode definir um conjunto de comprimentos de onda que deveriam ser usados para calibração do modelo. Neste caso, a técnica de regressão deve fornecer o vetor do coeficiente de regressão b e o conjunto de comprimentos de onda mais apropriado para calibração do modelo. Por isso, os modelos de calibração PCR e PLS são baseados na

informação disponível dentro de toda região espectral definida pelo usuário. Estes modelos são geralmente empregados quando as respostas do processo (por exemplo, conversão individual de monômero em copolimerizações) são funções de múltiplas perturbações do processo (por exemplo, tempo de batelada e composição inicial dos componentes químicos) (SANTOS *et al.*, 2005).

2.8.2 - Método da Análise em Componentes Principais (PCA)

A análise em componentes principais é um método de escrever a matriz X de posto r como uma soma de matrizes de posto 1 (GELADI e KOWALSKI, 1986).

$$X = M_1 + M_2 + M_3 + \dots + M_r \quad (2.42)$$

Estas matrizes de posto 1, M_h , podem ser escritas pelo produto de 2 vetores, um vetor de escores t_h e um vetor de cargas p'_h , na forma,

$$X = t_1 p'_1 + t_2 p'_2 + t_3 p'_3 + \dots + t_a p'_a \quad (2.43)$$

onde p'_i representa a forma transposta do vetor p_i .

Para ilustrar o que t_h e p'_h significam, um exemplo para duas variáveis, em um plano bidimensional, é mostrado na Figura 2.21A, onde o componente principal é a linha que melhor ajusta os pontos da Figura 2.21B. Melhor ajuste significa que a soma dos quadrados dos resíduos x_1 e x_2 é mínima. p'_h é um vetor linha 1×2 , com p_1 e p_2 representando os cosenos diretores, enquanto t_h é um vetor coluna $n \times 1$.

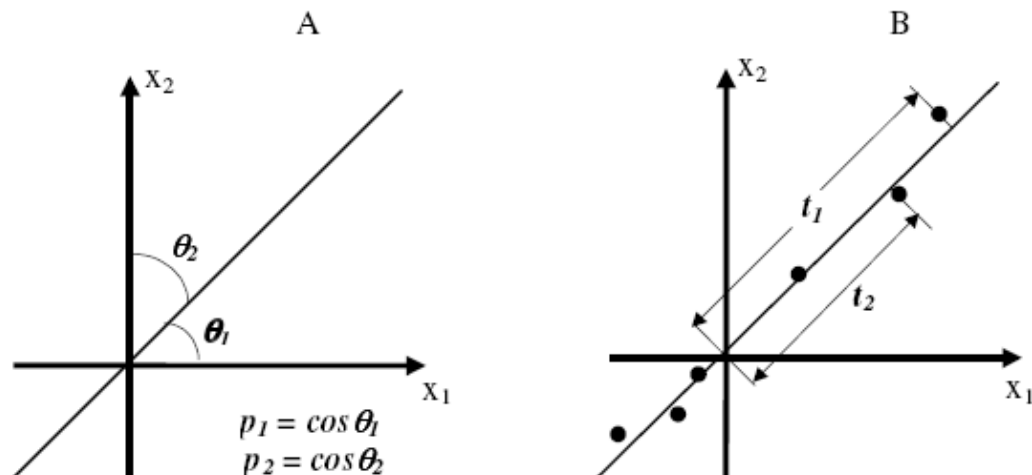


Figura 2.21A/B - Representação gráfica do método PCA

Geralmente deseja-se um operador que projete as colunas de X em uma dimensão e um operador que projete as linhas de X em outra dimensão. No primeiro caso, cada coluna de X é representada por um escalar e, no segundo caso, cada linha de X é representada por um escalar. Através de um processo iterativo, calculam-se os vetores de escores e os vetores de cargas segundo o algoritmo clássico NIPALS (*non-linear iterative partial least square*) (GELADI e KOWALSKI, 1986).

2.8.3 – Método PLS (*Partial Least Square*)

O método PLS linear é basicamente um algoritmo de regressão multivariável particular, capaz de manipular entradas correlacionadas a dados limitados. Fundamentado no método PCA, PLS decompõe matrizes \mathbf{X} e \mathbf{Y} em um produto de dois vetores denominado primeiro fator, mais matrizes de resíduos (QIN e McAVOY, 1992).

$$\mathbf{X} = \mathbf{t}_1 \mathbf{p}'_1 + \mathbf{E}_1 \quad (2.44)$$

$$\mathbf{Y} = \mathbf{u}_1 \mathbf{q}'_1 + \mathbf{F}_1 \quad (2.45)$$

Os quatro vetores de escores e cargas são determinados para que as matrizes de resíduos \mathbf{E}_1 e \mathbf{F}_1 sejam minimizadas.

As Equações (2.44) e (2.45) constituem o “modelo externo” do PLS. Relacionam-se os vetores de escores por um “modelo linear interno”,

$$u_1 = b_1 t_1 + r_1 \quad (2.46)$$

onde b_1 é um coeficiente determinado pela minimização do resíduo r_1 . Assim, as matrizes residuais são calculadas da seguinte forma:

$$\mathbf{E}_1 = \mathbf{X} - t_1 p_1' \quad (2.47)$$

$$\mathbf{F}_1 = \mathbf{Y} - b_1 t_1 q_1' \quad (2.48)$$

Em seguida, o segundo fator é calculado baseado nas matrizes de resíduos \mathbf{E}_1 e \mathbf{F}_1 , seguindo o mesmo procedimento adotado para o primeiro fator. Repete-se o processo até que o último fator seja calculado, permitindo minimização das matrizes residuais \mathbf{E}_n e \mathbf{F}_n (GELADI e KOWALSKI, 1986).

O número de fatores a ser utilizado é, geralmente, determinado pela validação cruzada. Teoricamente, se mais e mais fatores são usados, eventualmente atinge-se a solução dos mínimos quadrados para o treinamento de dados. Entretanto, o objetivo da construção de um modelo PLS é fazer previsões com base em novas observações. Se muitos fatores são usados, o modelo ajustará muito bem as amostras de treinamento, ajustando também os ruídos presentes nos dados. O método da validação cruzada é usado para evitar um sobreajuste dos dados de treinamento. Uma maneira típica de fazer a validação cruzada é deixar uma ou mais amostras fora do conjunto de dados de treinamento e então treinar o modelo com os dados remanescentes. Após o treinamento, o modelo é testado com as amostras excluídas da modelagem. Tal procedimento é repetido até que todas as amostras tenham sido excluídas uma vez. Somando-se todos os erros do

teste sobre cada fator, o número ótimo de fatores é escolhido como o mínimo da soma dos erros de cada teste. Apesar de trabalhoso, o método da validação cruzada é útil para determinação do número ideal de fatores PLS (QIN e McAVOY, 1992).

Há muitas circunstâncias em que métodos de calibração multivariada são apropriados. A dificuldade é que desenvolver um conjunto detalhado de técnicas analíticas de dados para uma situação particular necessita de grandes investimentos em recursos e tempo, de forma que aplicações de calibração multivariada em algumas áreas da ciência são muito menos bem estabelecidas que em outras. É importante separar a metodologia que foi construída em torno de um pequeno número de métodos espectroscópicos, como por exemplo NIR, a partir de princípios gerais aplicáveis em toda química. Há provavelmente centenas de situações disponíveis para o uso profissional do PLS em espectroscopia NIR, ainda que cada uma delas tenha sido desenvolvida com uma técnica específica em mente, não sendo necessariamente aplicáveis a todos os problemas. Há uma série de problemas em Química e Engenharia de Processos para os quais calibração multivariada é apropriada, mas a natureza de cada problema é muito diferente. A maioria das aplicações de sucesso foi em espectroscopia e cromatografia de misturas.

Há muitas armadilhas no uso de modelos da calibração; talvez a mais séria seja a variabilidade no desempenho do instrumento com o tempo. Cada técnica de medida tem características diferentes e em cada dia e mesmo hora a resposta pode variar. O quanto isto é sério para a estabilidade do modelo da calibração deve ser avaliado antes de investir o grande esforço. Às vezes é necessário rodar o modelo da calibração em uma base regular, correndo um conjunto de amostras padrão, possivelmente em uma base diária ou semanal. Em outros casos, a calibração multivariada dá somente uma predição inicial não confiável, mas se a qualidade de um produto ou a concentração de um poluente parece exceder um

determinado limite, outras abordagens mais detalhadas podem ser usadas para investigar a amostra.

2.9 – COMENTÁRIOS FINAIS

A importância comercial do PVC é muito grande, o que faz dele o segundo polímero mais produzido no mundo, devido suas propriedades físicas e mecânicas superiores. O controle da morfologia da resina de PVC (BD, CPA, Dp e DTP) é muito importante, pois é ela quem define a aplicação final da resina. A técnica de NIRS permite “ver” em tempo real características morfológicas em sistemas de polimerização em suspensão. Modelos de calibração tornam possível o uso do NIRS para monitoramento e controle de sistemas de polimerização em suspensão. Pretende-se, portanto, usar o NIRS para monitoramento de variáveis morfológicas de resinas de PVC produzidas em suspensão.