

ÍNDICE ANALÍTICO

CAPÍTULO I – INTRODUÇÃO -----	1
CAPÍTULO II – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA -----	11
2.1 – O PVC-----	15
2.1.1 – PVC e sua Utilização-----	15
2.2 – PROCESSOS DE PRODUÇÃO DO PVC-----	21
2.2.1 – Processo de Polimerização em Massa-----	22
2.2.2 – Processo de Polimerização em Emulsão-----	23
2.2.3 – Processo de Polimerização em Micro – Suspensão-----	28
2.2.4 - Processo de Polimerização em Suspensão-----	29
2.2.5 – A Polimerização em Suspensão do PVC-----	33
2.3 – FORMAÇÃO DAS PARTÍCULAS DE PVC-----	41
2.3.1 – Morfologia-----	41
2.3.2 – Quebra e Coalescência-----	46
2.3.3 – Modelagem da Quebra e Coalescência-----	52
2.4 - AS PROPRIEDADES FÍSICAS E SUAS CORRELAÇÕES COM O PROCESSAMENTO-----	55
2.5 - VARIÁVEIS DO PROCESSO DE POLIMERIZAÇÃO DO MVC-----	60
2.5.1 – Pressão x Temperatura-----	60
2.5.2 – Temperatura x Valor K-----	60
2.5.3 – Relação MVC/AD-----	61
2.5.4 – Teor de Oxigênio-----	62
2.5.5 – Conversão-----	64
2.6 – ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO PRÓXIMO-----	65

2.6.1 – Considerações Teóricas sobre Espectroscopia de Infravermelho Próximo----	65
2.6.1.1 – Espectroscopia Vibracional-----	65
2.6.1.2 – O Modelo da Mecânica Clássica para Molécula Diatômica-----	66
2.6.1.3 – O Modelo não Harmônico-----	69
2.6.1.4 – Origem e Intensidade da Banda de Absorção NIR-----	71
2.6.1.5 – Espalhamento de Luz-----	73
2.6.2 - Técnicas Utilizadas para Medição de Propriedades em Linha e Espectroscopia no Infravermelho Próximo-----	75
2.6.3 – NIRS e Aplicações Industriais-----	83
2.7 – CALIBRAÇÃO-----	85
2.8 – MÉTODOS DE REGRESSÃO UTILIZADOS NO TRATAMENTO DE DADOS EXPERIMENTAIS-----	86
2.8.1 - Regressão Linear Múltipla-----	86
2.8.2 - Método da Análise em Componentes Principais (PCA)-----	89
2.8.3 – Método PLS (<i>Partial Least Square</i>)-----	90
2.8.4 – Comentários finais-----	94
CAPÍTULO III – PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL-----	94
3.1 – OBJETIVOS-----	94
3.2 – SISTEMA EXPERIMENTAL-----	94
3.3 – MATERIAIS, MÉTODOS E PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS-----	96
3.3.1 – Conjunto 1: Estudos de Sensibilidade dos Espectros de Infravermelho Próximo a Grades Industriais-----	96
3.3.2 – Conjunto 2: Premissas e Condições de Experimentação-----	97

	x
3.3.3 – Conjunto 3: Reações de Polimerização Monitoradas por Sonda NIR-----	98
3.3.4 – Fase 2: Estudos de Calibração-----	100
3.3.5 – Fase 3: Estudo de Controlabilidade-----	101
3.3.6 – Fase 4: Proposição e Uma Estratégia de Controle-----	102
3.4 – REAÇÕES DE POLIMERIZAÇÃO DO MVC-----	102
CAPÍTULO IV – RESULTADOS E DISCUSSÃO-----	105
4.1 – OBJETIVOS-----	105
4.2. – Resultados do Conjunto 1-----	105
4.3. – Resultados do Conjunto 2-----	108
4.4. – Resultados do Conjunto 3 (Fase 1)-----	111
4.5. – Resultados da Fase 2-----	122
4.6. – Resultados da Fase 3-----	131
4.7. – Resultados da Fase 4-----	138
CAPÍTULO V – CONCLUSÕES FINAIS E SUGESTÕES-----	142
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS-----	144
APÊNDICE A-----	152
APÊNDICE B-----	158
APÊNDICE C-----	175
APÊNDICE D-----	178

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1a – Ilustração da Configuração Estereorregular Isotática do PVC-----	5
Figura 1b – Ilustração da Configuração Estereorregular Sindiotática do PVC-----	5
Figura 1c – Ilustração da Configuração Estereorregular atática do PVC-----	5
Figura 2.1 - Perfil Ilustrativo da Reação de Polimerização do MVC-----	16
Figura 2.2 - Principais aplicações do PVC no Brasil, em 2005-----	19
Figura 2.3 - Representação Esquemática Simplificada do Sistema de Polimerização em Emulsão-----	26
Figura 2.4 - Diagrama de Blocos do Processo de Microsuspensão-----	29
Figura 2.5 - Representação do Reator em Macro e Micro Escala, das Gotas de Monômero e das Partículas Primárias-----	34
Figura 2.6 - Forma Padrão dos Reatores de Polimerização em Suspensão-----	36
Figura 2.7 - Espessura da Parede do Reator e Coeficiente de Transferência de Calor Global-----	37
Figura 2.8 - Mistura de MVC/PVC como Função da Temperatura-----	39
Figura 2.9 - Diagrama de Blocos do Processo de Polimerização em Suspensão do MVC-----	41
Figura 2.10 - Partícula de PVC Obtida pelo Processo de Polimerização em Suspensão visualizada no MEV-----	43
Figura 2.11 - Micrografia de um Corte de Uma Partícula de PVC Obtida pelo Processo de Polimerização em Suspensão-----	44
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-----	44

Figura 2.13 - Gotas de Monômero Dispersas em Água-----	44
Figura 2.14 - Gotas de Monômero a Baixa Conversão, Mostrando PVC Precipitado em seu Interior-----	45
Figura 2.15 - Relação Existente entre o Tamanho Médio de Partícula e o Número de Weber-----	51
Figura 2.16 - Tempo de Indução t em Função da Concentração Inicial de Oxigênio-----	63
Figura 2.17 - Aparato para Monitoramento de Oxigênio-----	64
Figura 2.18 A/B - Representação Esquemática dos Modelos Harmônico e Não Harmônico-----	67
Figura 2.19 - Efeito da Absorção de Fóton sobre a Energia Potencial e Amplitude Interatômica de Vibração-----	68
Figura 2.20 – Espectro de radiação eletromagnética-----	71
Figura 2.21 - Representação Gráfica do Método PCA-----	90
Figura 3.1 - Sonda e Caminho Ótico do Feixe de Luz-----	96
Figura 4.1 – Distribuição de Massas Molares das Resinas A, B, C e D-----	106
Figura 4.2 – Espectro Bruto de NIRS da Resina A-----	107
Figura 4.3 – Primeira Derivada do Espectro de NIRS da Resina A-----	107
Figura 4.4 – Segunda Derivada do Espectro de NIRS da Resina A-----	108
Figura 4.5 – Influência da Concentração de Iniciador sobre o Tempo de Reação-----	109
Figura 4.6 – Influência da Concentração de Iniciador e Temperatura sobre a BD-----	109
Figura 4.7 – Influência da Temperatura de Reação e Concentração de Iniciador sobre o CPA-----	110
Figura 4.8 – Influência da Temperatura de Reação sobre o VK da resina-----	111
Figura 4.9 – Espectro Bruto do Experimento 1-----	113

Figura 4.9a – Primeira Derivada do Espectro de NIRS do Experimento 1-----	113
Figura 4.9b – Aumento na região de 1600 a 1800 nm da Figura 4.9a-----	114
Figura 4.10 – Espectro Bruto da Mistura água -----	114
Figura 4.10a – Primeira Derivada do Espectro bruto da água-----	115
Figura 4.10b – Espectro Bruto Mistura (H ₂ O + Produto A + Produto B + Produto C)---	115
Figura 4.10c – Primeira Derivada do Espectro Bruto Mistura (H ₂ O + Produto A + Produto B + Produto C)-----	116
Figura 4.11 – Espectro Bruto do MVC-----	117
Figura 4.11a – Primeira Derivada do Espectro de NIRS do MVC-----	117
Figura 4.12 – Derivada dos Espectros Finais de Reação de Diferentes Receitas-----	118
Figura 4.12a – Aumento na região de 1600 a 1800 nm da Figura 4.12-----	118
Figura 4.13 – Primeira Derivada dos Espectros finais para mesma carga de sólidos----	119
Figura 4.13a – Aumento na região de 1600 a 1800 nm da Figura 4.13-----	120
Figura 4.14 – Espectros de Segunda Derivada Experimentos 1 ^a corrida da Tabela 3.4	121
Figura 4.15 – Espectros de Segunda Derivada Experimentos 2 ^a corrida da Tabela 3.4	121
Figura 4.16 - BD experimental normalizada versus BD predita normalizada-----	123
Figura 4.17 - CPA experimental normalizado versus CPA predito normalizado-----	124
Figura 4.18 - Dp experimental normalizado versus Dp predito normalizado-----	124
Figura 4.19 - #250 experimental normalizada versus #250 predito normalizada-----	125
Figura 4.20 - #Coletor experimental normalizada versus #Coletor predita normalizada-	125
Figura 4.20a - Aumento na Região de 0 a 2 (#Coletor predita)-----	126
Figura 4.21 – Trajetórias Dinâmicas Preditivas para BD e CPA Desenvolvidas com os modelos de calibração desenvolvidos-----	128
Figura 4.22 – Faixa de tamanhos de poros de uma resina padrão de PVC-----	130

Figura 4.23 - Diâmetro Partícula de PVC por Peneiramento versus Diâmetro Partícula de PVC Malvern-----	132
Figura 4.24 - Valores de BD e CPA Normalizados Obtidos nos Ensaios de Variação da Velocidade de Agitação-----	132
Figura 4.25 – Valores de BD e CPA normalizados obtidos nos ensaios de adição de dispersantes-----	134
Figura 4.26 – Distribuição de tamanhos de partículas de PVC versus tempo de adição de dispersantes-----	135
Figura 4.27 - Diagrama de Blocos Mostrando o Esquema de Controle das Variáveis Morfológicas PVC-----	136
Figura 4.28 - Distribuição de tamanhos de partículas de PVC versus quantidade de dispersante adicionado com 20' de reação-----	137
Figura 4.29 - Valores de CPA normalizados nos ensaios de adição de dispersantes-----	138
Figura 4.30 - Valores de BD normalizados nos ensaios de adição de dispersantes-----	138
Figura 4.31 - Esquema de Monitoramento e Controle em Tempo Real da DTP do PVC	139
Figura A.1 - Espectro Bruto de NIRS da Resina B-----	153
Figura A.2 – Primeira Derivada do Espectro de NIRS da Resina B-----	153
Figura A.3 - Segunda Derivada do Espectro de NIRS da Resina B-----	154
Figura A.4 - Espectro Bruto de NIRS da Resina C-----	154
Figura A.5 - Primeira Derivada do Espectro de NIRS da Resina C-----	155
Figura A.6 - Segunda Derivada do Espectro de NIRS da Resina C-----	155
Figura A.7 - Espectro Bruto de NIRS da Resina D-----	156
Figura A.8 - Primeira Derivada do Espectro de NIRS da Resina D-----	156
Figura A.9 - Segunda Derivada do Espectro de NIRS da Resina D-----	157

Figura B.1 – Espectro Bruto do Experimento 2-----	159
Figura B.2 – Primeira Derivada do Espectro de NIRS do experimento 2-----	159
Figura B.3 – Espectro bruto do experimento 5-----	160
Figura B.4 – Primeira Derivada do Espectro de NIRS do experimento 5-----	160
Figura B.5 – Espectro Bruto do Experimento 6-----	161
Figura B.6 – Primeira Derivada do Espectro de NIRS do experimento 6-----	161
Figura B.7 – Espectro Bruto do Experimento 7-----	162
Figura B.8 – Primeira Derivada do Espectro de NIRS do experimento 7-----	162
Figura B.9 – Espectro Bruto do Experimento 8-----	163
Figura B.10 – Primeira Derivada do Espectro de NIRS do Experimento 8-----	163
Figura B.11 – Espectro Bruto do Experimento 9-----	164
Figura B.12 – Primeira Derivada do Espectro de NIRS do experimento 9-----	164
Figura B.13 – Espectro Bruto do Experimento 11-----	165
Figura B.14 – Primeira Derivada do Espectro de NIRS do experimento 11-----	165
Figura B.15 – Espectro Bruto do Experimento 12-----	166
Figura B.16 – Primeira Derivada do Espectro de NIRS do experimento 12-----	166
Figura B.17 – Espectro Bruto do Experimento 13-----	167
Figura B.18 – Primeira Derivada do Espectro de NIRS do experimento 13-----	167
Figura B.19 – Espectro Bruto do Experimento 14-----	168
Figura B.20 – Primeira Derivada do Espectro de NIRS do experimento 14-----	168
Figura B.21 – Espectro Bruto do Experimento 15-----	169
Figura B.22 – Primeira Derivada do Espectro de NIRS do Experimento 15-----	169
Figura B.23 – Espectro Bruto do Experimento 16-----	170
Figura B.24 – Primeira Derivada do Espectro de NIRS do Experimento 16-----	170

Figura B.25 – Espectro Bruto do Experimento 17-----	171
Figura B.26 – Primeira Derivada do Espectro de NIRS do Experimento 17-----	171
Figura B.27 – Espectro Bruto da Mistura (água + Produto A + Produto B)-----	172
Figura B.28 – Primeira Derivada do Espectro de NIRS da Mistura (água + Produto A + Produto B)-----	172
Figura B.29 – Espectro Bruto da Mistura (água + Produto A)-----	173
Figura B.30 – Primeira Derivada de NIRS da Mistura (H ₂ O + Produto A)-----	173
Figura B.31 – Comparação Espectros dos Aditivos Usados na Polimerização do MVC-----	174
Figura C.1 – Espectros NIRS dos Experimentos 9, 10, 11, 12 e 14-----	176
Figura C.2 – Micrografias obtidas nos ensaios de variação de velocidade de agitação---	177

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2.1 – Mecanismo de Polimerização do PVC por Radicais Livres-----	12
Tabela 2.2 – Dados de Consumo per capita de PVC em Alguns Países Seleccionados----	18
Tabela 2.3 – Os 25 Maiores Produtores de PVC do Mundo-----	21
Tabela 2.4 - Efeito do Tamanho do Reator sobre a Área Superficial para Transferência de Calor-----	37
Tabela 2.5 - Coeficiente de Transferência de Calor do Reator ($\text{kcal/m}^2\text{h}^\circ\text{C}$)-----	38
Tabela 2.6 - Redução do Tempo de Ciclo para Operação em Batelada do Processo de Polimerização em Suspensão (h)-----	40
Tabela 2.7 - Sumário das Principais Características que Definem a Morfologia do PVC obtidas por Polimerização em Suspensão-----	48
Tabela 2.8 - Comparação entre os Valores Experimentais e Calculados do Diâmetro de Partícula de PVC-----	52
Tabela 3.1 - Condições de Experimentação-----	98
Tabela 3.2 – Valor das Variáveis nos Três Níveis -----	99
Tabela 3.3 – Plano de Taguchi com 16 Experimentos + Réplicas Centrais-----	99
Tabela 3.4 – Experimentos para Análise do Diâmetro de Partícula-----	100
Tabela 3.5 – Especificação comercial do MVC-----	104
Tabela 4.1 – Massas Molares Médias e Percentual de Umidade das Amostras-----	105
Tabela 4.2 – Fatores da curva de calibração para BD para os parâmetros morfológicos do PVC-----	126

LISTA DE SÍMBOLOS***Siglas***

AD	Água Desmineralizada
BD	Bulk Density
CEP	Controle Estatístico de Processo
CMC	Concentração Micelar Crítica
CPA	Cold Plastciser Absorption
Dp	Diâmetro de Partícula
DSD	Droplet Size Distribution
DTP	Distribuição de Tamanho de Partícula
FE	Fish Eyes
GP	Grau de Polimerização
GPC	Gel Permeation Chromatography
HPMC	Hidroxi Metilcelulose
IP	Índice de Polidispersão
MDI	Methylene Diphenyl Diisocyanate
MEV	Microscópio Eletrônico de Varredura
MIR	Mid-Infrared
MLR	Multi Linear Regression
MMA	Metacrilato de Metila
Mn	Peso Numérico Médio
Mw	Peso Molecular Ponderal Médio
MVC	Mono(cloreto de vinila)

MVCr	Mono(cloreto de vinila) residual
NIR	Near Infrared
NIRS	Near Infrared Spectrometer
NIPALS	Non-Linear Iterative Partial Least Squares
NSAS	Near-Infrared Spectral Analysis Software
PCA	Principal Component Analysis
PCR	Principal Component Regression
PIP	Ponto de Identificação de Partícula
PLS	Partial Least Square
PSD	Particle Size Distribution
PVA	Poli(álcool vinílico)
PVC	Poli(cloreto de vinila)
R^2	Fator de Correlação
SBR	Stirene Butadiene Rubber
THF	Tetrahidrofurano
UV	Ultravioleta
VK	Valor K