

CAPÍTULO – IV

RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. - OBJETIVOS

O objetivo deste capítulo é discutir os resultados dos espectros obtidos na região do infravermelho próximo, coletados com o equipamento NIRSystems 6500, oriundos das reações de polimerização do MVC, para fins de monitoramento e controle das polimerizações. Neste capítulo serão discutidos os resultados dos 3 conjuntos de dados, descritos no capítulo anterior.

4.2. – Resultados do Conjunto 1: Estudo de Sensibilidade dos Espectros de Infravermelho Próximo a Grades Industriais de PVC

Foram identificadas diferenças significativas de morfologia e estrutura molecular entre os diferentes *grades* industriais analisados como mostradas na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 – Massas molares médias normalizadas e percentual de umidade das amostras.

Amostra	Umidade %	CPA (pcr)	M _w normalizado	M _N normalizado	IP
Resina A	0,35	mínimo 30	156000	75000	2,08
Resina B	0,32	mínimo 25	126000	62600	2,011
Resina C	0,27	-----	122000	61600	1,98
Resina D	0,23	mínimo 16	80800	42700	1,89

Os cromatogramas obtidos para cada resina são apresentados nas Figuras 4.1. Os resultados indicaram que a distribuição de massas molares segue em todos os casos a distribuição clássica de Schultz-Flory, com índice de polidispersão igual a 2, controlado

pelo modo de transferência de cadeia para o monômero. Os resultados mostram que as resinas são diferentes do ponto de vista de massa molar e essa pode ser uma justificativa para os espectros serem diferentes.

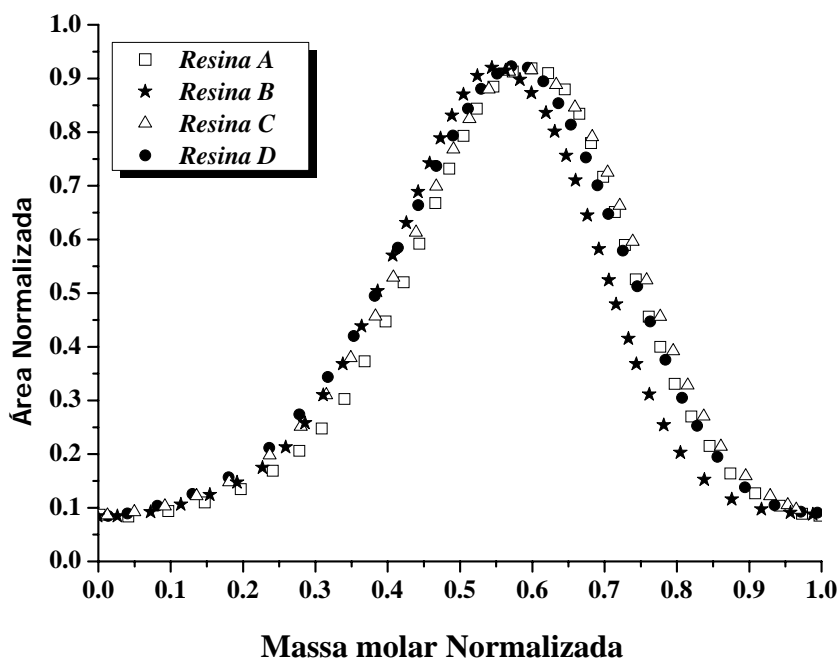


Figura 4.1 – Distribuição de massas molares das Resinas A, B, C e D.

Analisando os espectros mostrados no Apêndice A, como ilustrado para a Resina A nas Figuras 4.2 a 4.4, é possível observar que as análises de infravermelho próximo indicaram que as medidas são estáveis, pois não são sensíveis a mudanças nos níveis de agitação. Este fator é muito importante pois não há mudanças de qualquer tipo nas resinas com o aumento do nível de agitação. Observa-se também que há diferenças entre os diferentes *grades* industriais analisados (espectros brutos e espectros de 1ª e 2ª derivadas), embora o efeito da carga total de material orgânico (concentração da suspensão) tenha sido o efeito mais pronunciado e, por isso, tenha que ser incluído no modelo de calibração a ser desenvolvido.

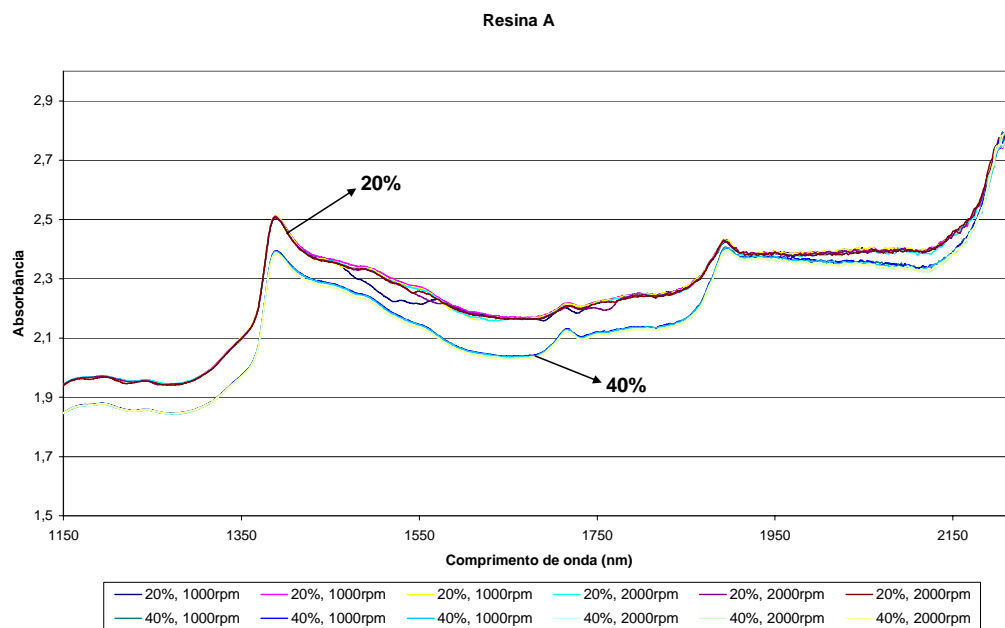


Figura 4.2 – Espectro bruto de NIRS da Resina A.

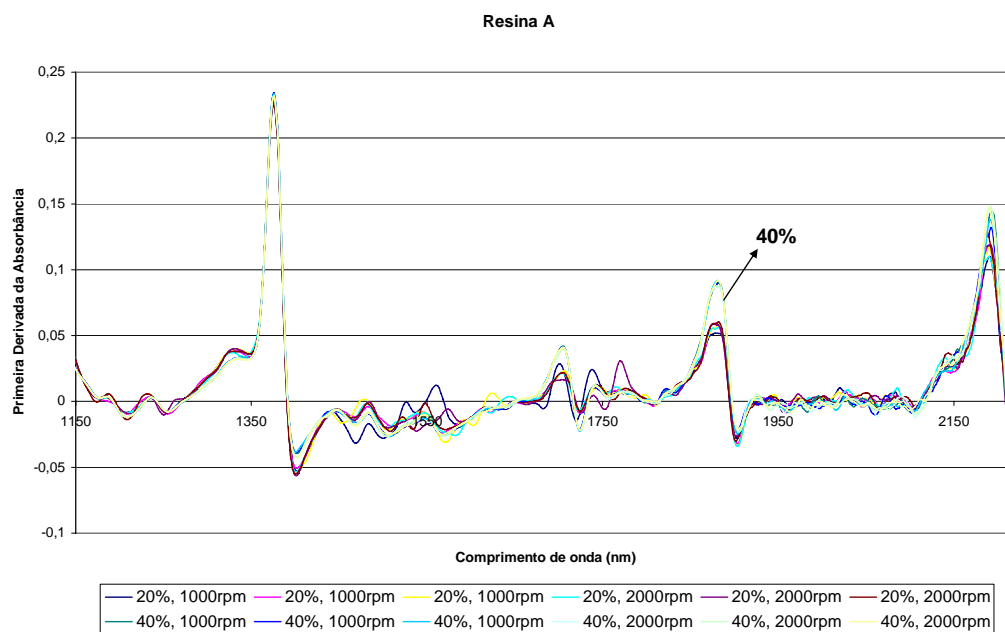


Figura 4.3 – Primeira derivada do espectro de NIRS da Resina A.

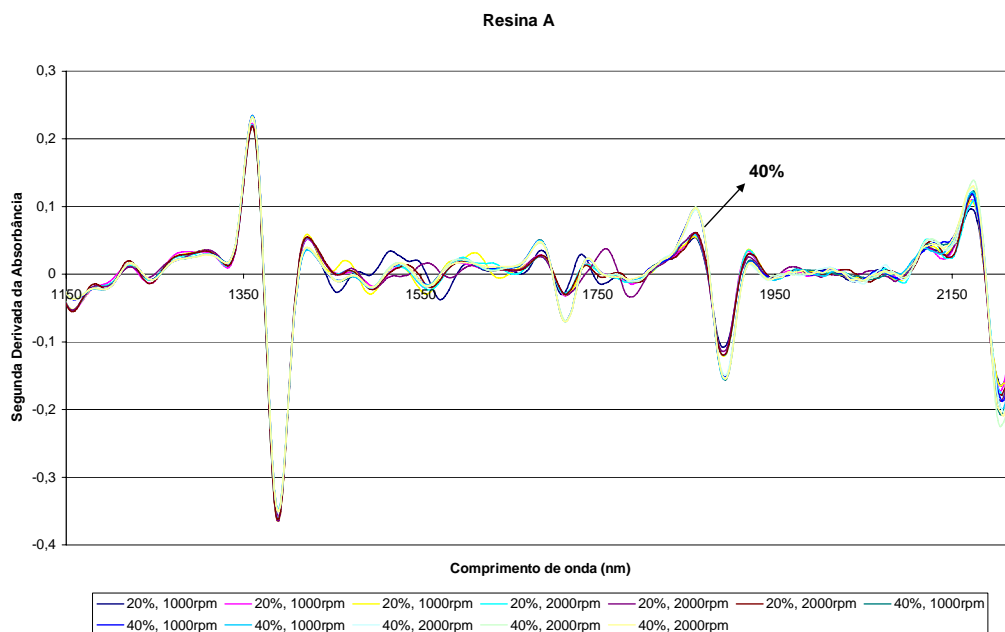


Figura 4.4 – Segunda derivada do espectro de NIRS da Resina A.

Os resultados obtidos mostram que os espectros de NIR de diferentes “*grades*” são diferentes, o que estimula o desenvolvimento de estratégias de controle da morfologia final da partícula (controle da coalescência) baseado em espectroscopia no infravermelho próximo, a partir de ensaios reais de polimerização. Como será mostrado na seção 4.5 estas variações espectrais podem ser associadas à parâmetros morfológicos da resina de PVC.

4.3. – Resultados do Conjunto 2: Premissas e Condições de Experimentação

A análise do plano fatorial mostrou que o tempo de reação é influenciado pela concentração de iniciador, como ilustrado na Figura 4.5. Este resultado pode ser facilmente compreendido em termos da cinética clássica de reações radicalares, que mostra que as taxas de reação são proporcionais à raiz quadrada da composição do iniciador. Salienta-se que os resultados obtidos nesta etapa independem da escala onde os experimentos foram executados (escala bancada ou escala piloto), uma vez que a reação química ocorre dentro

das gotas de monômero. Apesar disso, as variáveis que descrevem morfologia (BD e CPA, por exemplo) podem ser afetadas pela escala, uma vez que a distribuição dos campos de cisalhamento no interior do reator afeta significativamente as taxas de quebra e coalescência das gotas.

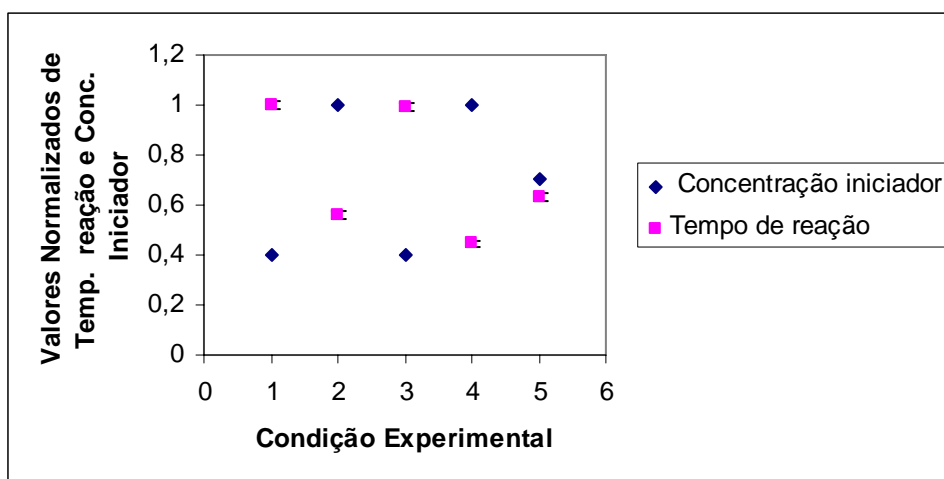


Figura 4.5 – Influência da concentração de iniciador sobre o tempo de reação.

A BD não foi afetada nem pela temperatura nem pela concentração de iniciador, como ilustrado na Figura 4.6, mostrando que estes fatores não influenciam ou influenciam pouco o fenômeno de quebra-coalescência das gotas para a faixa de temperatura dos experimentos (8°C). O fenômeno de quebra-coalescência é afetado basicamente pela velocidade de agitação e pelo tipo e quantidade de dispersantes no meio reacional.

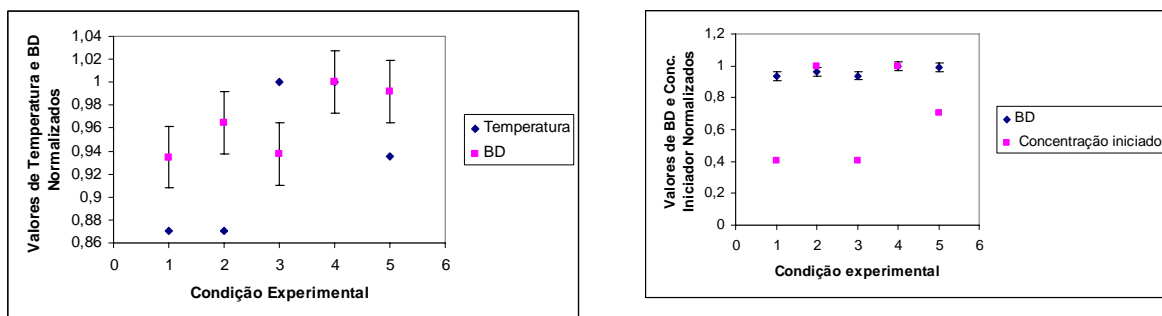


Figura 4.6 – Influência da temperatura de reação e concentração de iniciador sobre a BD.

A porosidade foi afetada pela temperatura de reação e pela concentração de iniciador, indicando o vínculo entre a porosidade e a cinética de polimerização, como ilustrado na Figura 4.7. Em temperaturas mais elevadas, as taxas de reação e coalescência são maiores, o que favorece a aglomeração das partículas de PVC, fazendo com que o CPA seja menor em temperaturas mais elevadas.

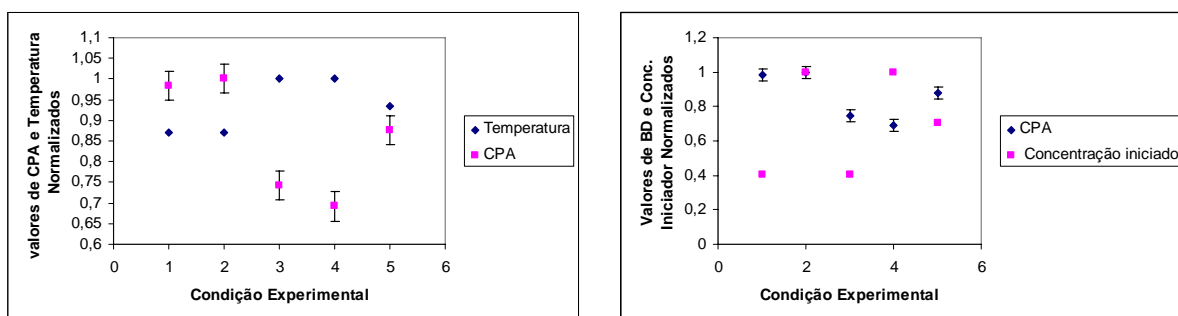


Figura 4.7 – Influência da temperatura de reação e concentração de iniciador sobre o CPA.

Mostrou-se pela primeira vez que o acoplamento entre a cinética da polimerização e o fenômeno de quebra-coalescência ocorre principalmente através das mudanças das propriedades físicas (viscosidade e tensão interfacial). No caso da polimerização do PVC, esse acoplamento é fraco, uma vez que o polímero precipita nas gotas de monômero logo após a formação. Por isso, não surpreende que a modificação da temperatura e da concentração de iniciador (variáveis que modificam principalmente as taxas de reação) exerça pouca influência sobre a BD (que reflete principalmente a morfologia das partículas de PVC formadas). Com relação ao CPA, ele reflete principalmente a porosidade das partículas, que é grandemente influenciada pela estrutura dos microdomínios formados durante a precipitação do PVC. Portanto, o CPA depende muito mais fortemente das

variáveis cinéticas (que modificam o tamanho dos grãos formados no interior das partículas) do que a BD. Os dados obtidos parecem refletir esse comportamento.

A massa molar do PVC é determinada fundamentalmente pela temperatura da reação, como ilustrado na Figura 4.8. Isto comprova que o controle da estrutura molecular é devido à etapa de transferência de cadeia ao monômero. Quanto maior a temperatura, menor o valor K da resina. Como comentado no Capítulo II, seção 2.4, a massa molar do PVC é controlada somente pela temperatura de reação, não sendo influenciada por outras variáveis como a concentração de iniciadores.

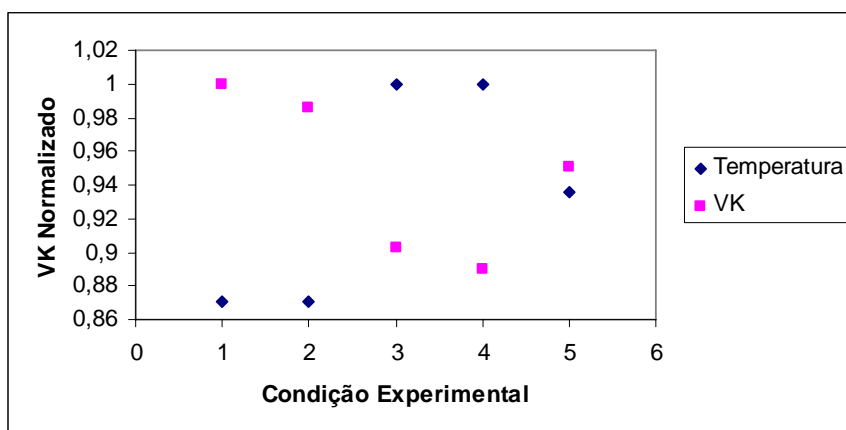


Figura 4.8 – Influência da Temperatura de Reação sobre o VK da resina.

4.4. - Resultados do Conjunto 3: Reações de polimerização monitoradas por sonda NIR (Fase 1)

Analisando os espectros do Apêndice B, como ilustrado na Figuras 4.9 e 4.9a, b, verifica-se que os espectros mudam com o tempo de reação na região de 1600 a 1750 nm, região que tem sensibilidade ao tamanho de partícula” segundo SANTOS *et al.* (1998, 2000). Como as bateladas foram realizadas em condições bastante distintas, como mostrado nas Tabelas 3.2 e 3.3, isto é um indicativo de que a morfologia da partícula de PVC pode

estar mudando com o avanço da reação de polimerização e com as variáveis de operação. As mudanças estão associadas principalmente a fenômenos de espalhamento. Essas mudanças também podem ser geradas por outros fatores, que não a morfologia. Por exemplo, como mostrado adiante, o sinal da insaturação vinílica surge na região espectral compreendida entre 1600 a 1700 nm. Logo a influência da morfologia sobre o espectro tem que ser ainda provada quantitativamente. É possível constatar, através da análise dos espectros de segunda derivada, que a região compreendida entre 1700 e 2000 nm apresenta muito ruído, não devendo fazer parte das calibrações.

Analisando os espectros do Apêndice B (Figuras B.27 a B.30), como ilustrado para o experimento 1 nas Figuras 4.10 e 4.10a, b e c, é possível verificar que não há mudanças significativas nos espectros fornecidos pelo NIRS quando são adicionados os produtos A, B e C a água. Isto pode ser explicado pela baixa absorção desses produtos na suspensão. Logo, os espectros não são influenciados pelas absorções dos aditivos A, B e C. Isso é positivo, já que não é necessário tratar os espectros para monitorar a absorção dos componentes majoritários da suspensão. O leitor deve observar que o espectro bruto aponta uma ligeira mudança de linha de base, que é filtrada aplicando-se a primeira e segundas derivadas aos espectros brutos. É possível que a mudança da linha de base reflita a dinâmica de dissolução dos diferentes produtos na água, assim como a própria dinâmica do espectrofotômetro NIR (estabilização da lâmpada, variação de amperagem, etc).

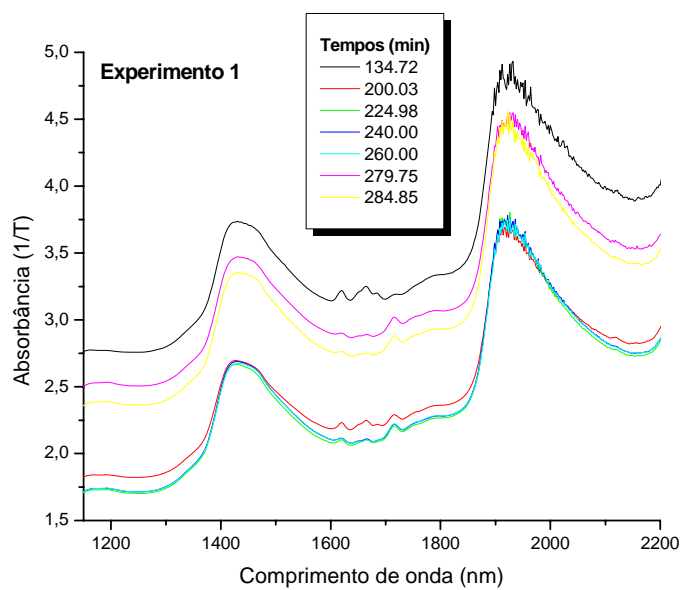


Figura 4.9 – Espectro bruto do experimento 1.

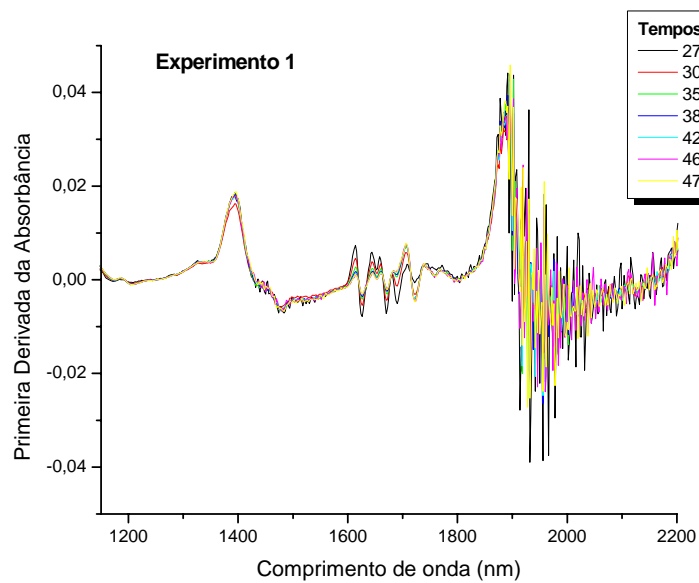


Figura 4.9a – Primeira derivada do espectro de NIRS do experimento 1.

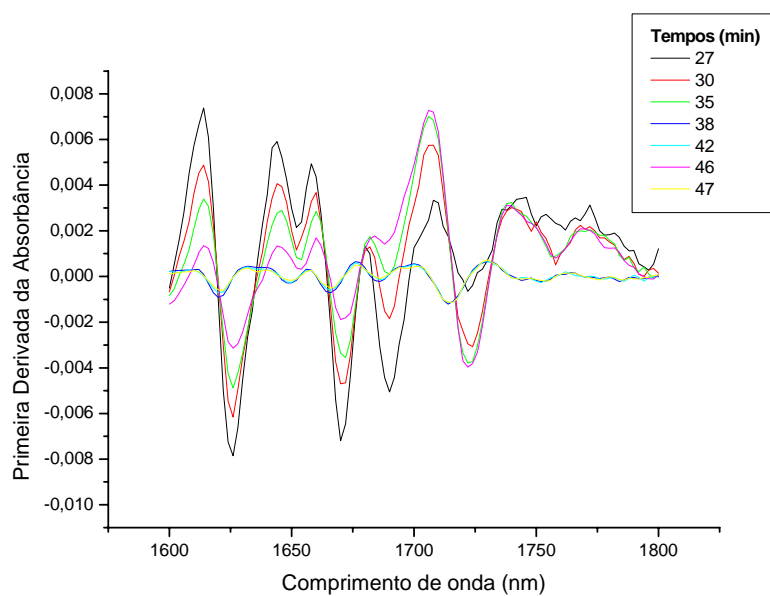


Figura 4.9b – Aumento na região de 1600 a 1800 nm da Figura 4.9a.

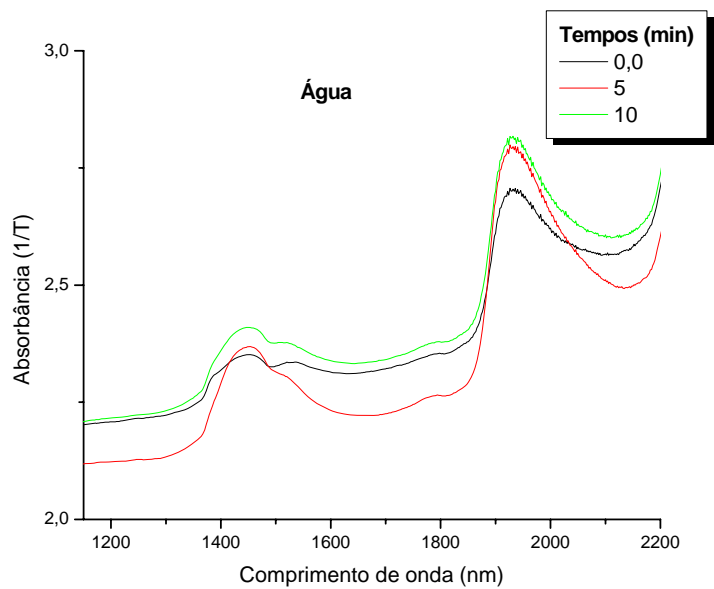


Figura 4.10 – Espectro bruto da água.

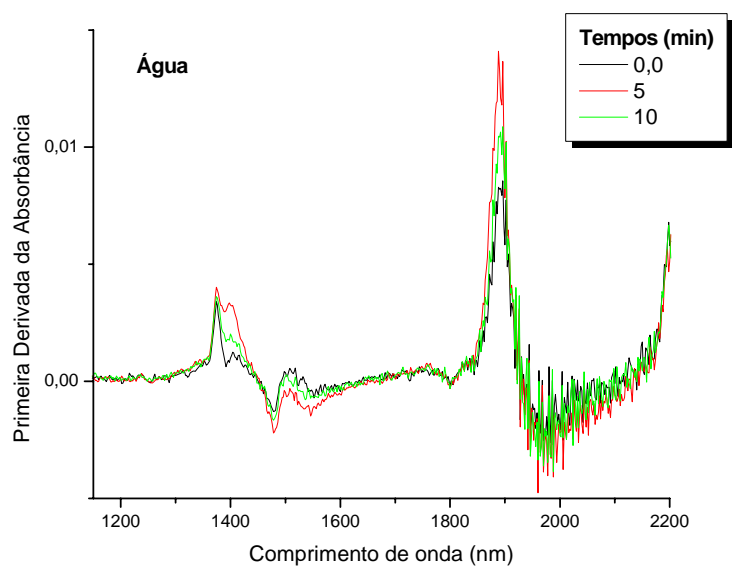


Figura 4.10a – Primeira derivada do espectro bruto da água.

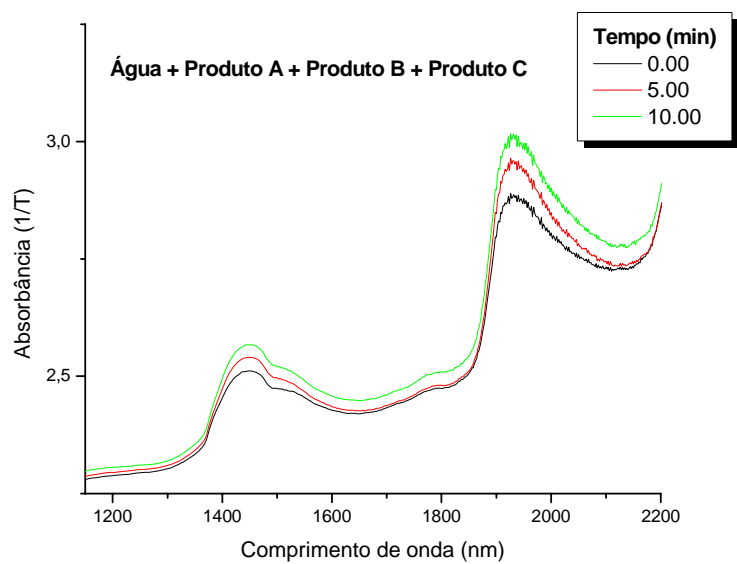


Figura 4.10b – Espectro bruto da mistura (água + Produto A + Produto B + Produto C).

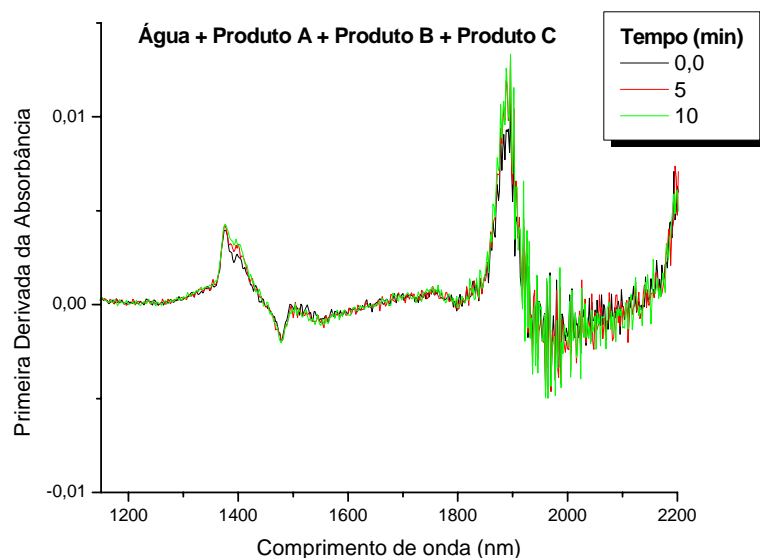


Figura 4.10c – Primeira derivada do espectro de NIRS da mistura (água + Produto A + Produto B + Produto C).

Analisando os espectros de MVC puro (na ausência de água) das Figuras 4.11 e 4.11a, verifica-se que na região de 1600 nm o MVC tem um sinal de absorbância muito intenso, mostrando que nesta região temos informação relativa à ligação dupla do MVC e que, por isso, pode se avaliar a possibilidade de calibrar os espectros NIRS para predição da conversão. Apesar disso, nesse estudo não é feito qualquer esforço para calibrar conversão, pois isto já está amplamente divulgado na literatura para outros sistemas. Não há qualquer dúvida de que os espectros de NIR podem ser usados para monitorar a conversão em sistemas poliméricos (VIEIRA *et al.*, 2002). Comparando as Figuras 4.9 e 4.11, observa-se que o sinal da insaturação vinílica fica bastante atenuado, em função do consumo de MVC e, principalmente, do espalhamento provocado pelas gotas dispersas.

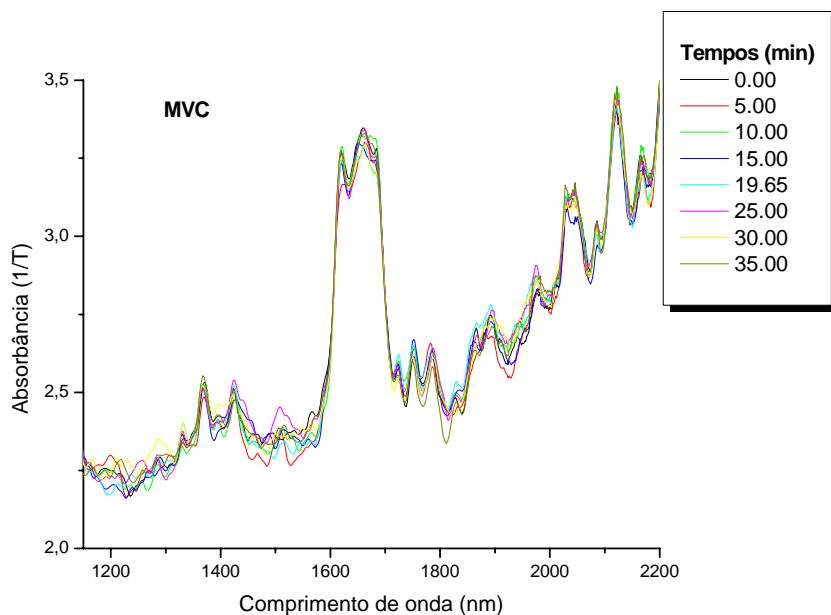


Figura 4.11 – Espectro bruto do MVC.

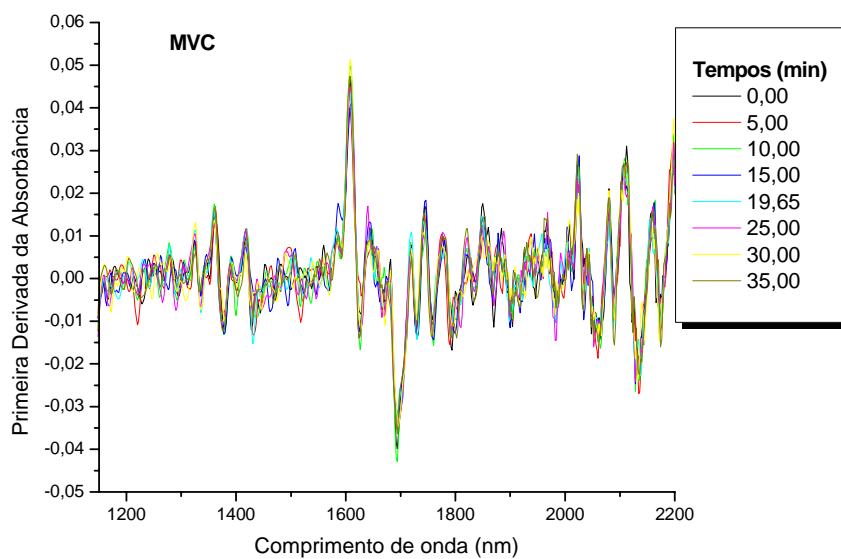


Figura 4.11a – Primeira derivada do espectro de NIRS do MVC.

Analisando os espectros finais de primeira derivada de diferentes bateladas das Figuras 4.12 e 4.12a, é possível afirmar que nesta região não existe apenas informação da ligação dupla, já que os espectros são distintos entre si e, no final da reação onde a quantidade de

MVC presente no meio reacional é muito pequena, os espectros enxergam diferentes resinas de PVC, ou seja, diferentes morfologias. Isso indica que é possível ver morfologia como mostrado na Seção 4.5.

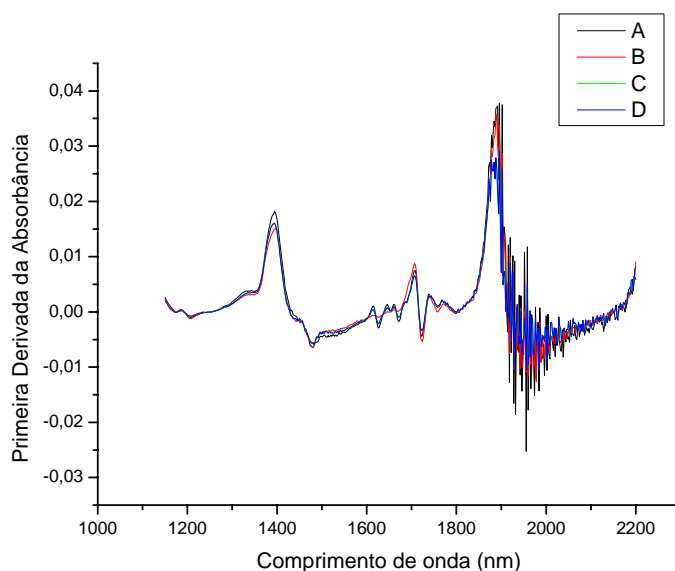


Figura 4.12 – Derivada dos Espectros finais de reação com diferentes receitas.

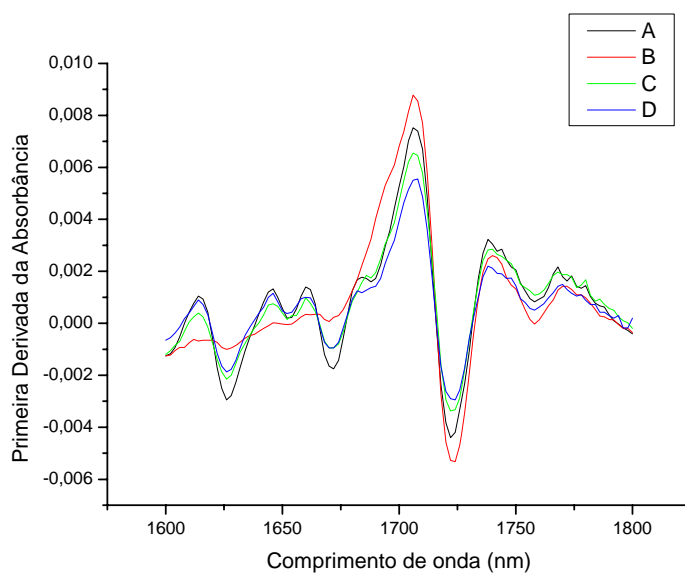


Figura 4.12a – Aumento na região de 1600 a 1800 nm da Figura 4.12.

Analisando os espectros finais de primeira derivada de bateladas com mesma carga de sólidos das Figuras 4.13 e 4.13a (experimentos 1, 2, 3, 4, 9, 12, 13 e 18 da Tabela 3.3) verificamos que os espectros são diferentes entre si, o que comprova que não é somente a carga que está alterando a forma dos espectros. Isso indica que é possível ver morfologia como mostrado na Seção 4.5.

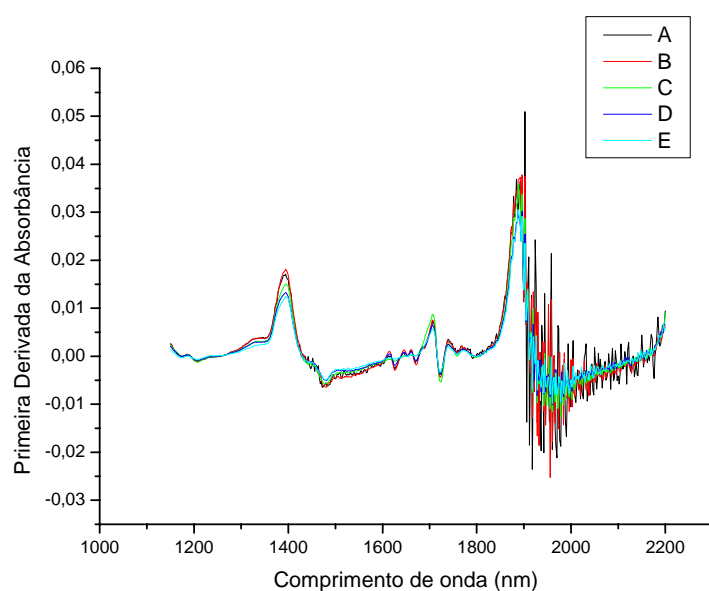


Figura 4.13 – Primeira derivada dos espectros finais para a mesma carga de sólidos.

Analisando as Figuras 4.14 e 4.15 (experimentos das 1ª e 2ª corridas da Tabela 3.4 amostrados em diferentes tempos de reação), verifica-se que há mudanças espectrais intensas. Os diâmetros de partícula obtidos, por espalhamento de luz (Malvern), nas 1ª e 2ª corridas da Tabela 3.4, indicam que o diâmetro da partícula do PVC aumenta durante a reação de polimerização do PVC. O fato do diâmetro da partícula estar aumentando e os

espectros NIRS estarem variando, para mesma carga de sólidos, indica que é possível ver morfologia como mostrado na Seção 4.5.

Em resumo pode-se dizer que existe variação espectral no decorrer da reação para toda faixa do plano experimental proposto, mostrando que o NIRS é sensível às variações das condições experimentais adotadas para os experimentos.

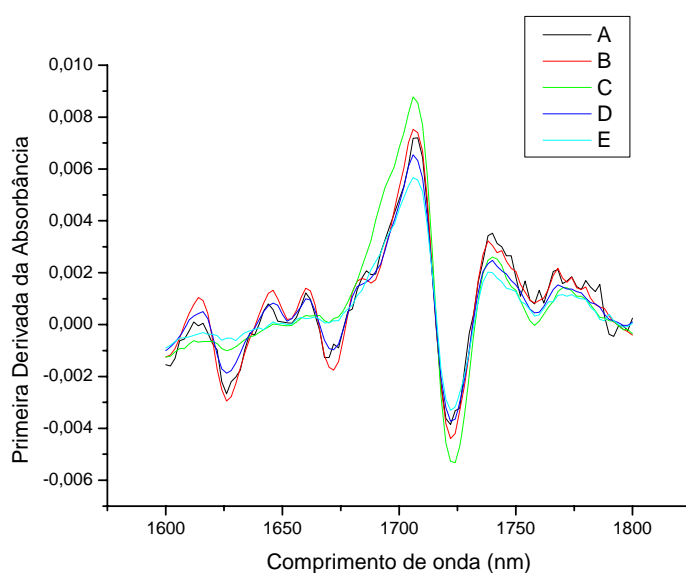


Figura 4.13a - Aumento na região de 1600 a 1800 nm da Figura 4.13.

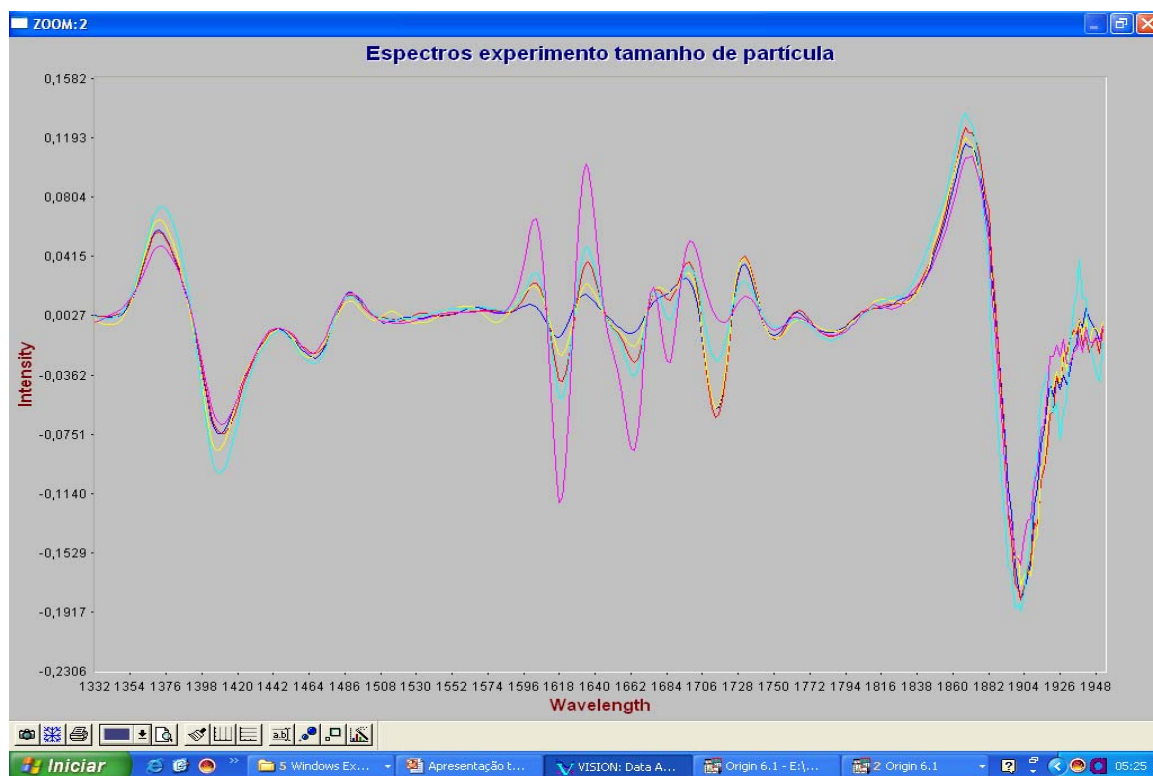


Figura 4.14 – Espectros de Segunda Derivada experimentos 1ª corrida da Tabela 3.4.



Figura 4.15 – Espectros de Segunda Derivada experimentos 2ª corrida da Tabela 3.4.

Considerando que as diferentes condições experimentais propostas no plano podem conduzir à formação de partículas com características morfológicas diferentes, espera-se que a técnica de espectrofotometria NIR possa ser empregada com sucesso para o monitoramento de propriedades morfológicas de interesse e que esta técnica possa ser extrapolada para inferência destas propriedades no processo industrial. Isso incentiva o desenvolvimento de estudos de calibração.

4.5. - Resultados do Conjunto 3: Estudos de Calibração (Fase 2)

Com o objetivo de construir um modelo de calibração que relacione parâmetros morfológicos da resina de PVC com espectros de infravermelho próximo, foram realizados experimentos para o levantamento dos dados morfológicos. O modelo desejado tem a forma dada pela Equação 4.1.

$$PM = f(A, \lambda) \quad (4.1)$$

onde PM são as propriedades morfológicas da resina de PVC (BD, CPA, D_p, Granulometria nas malhas de #250 e coletor), A é a absorvância e λ é o comprimento de onda da radiação NIR.

Para obtenção dos dados morfológicos foram realizadas 17 polimerizações de MVC em suspensão. Utilizando as ferramentas do software NSAS e o conjunto de dados de calibração, foi realizada uma série de testes com a técnica matemática padrão (PLS) para o desenvolvimento do modelo de calibração. Em função do menor erro quadrático foram utilizados oito fatores para a construção do modelo de calibração para BD, dez fatores para o CPA, o D_p e o % retido no coletor e 7 fatores para o % retido na #250. Salienta-se que podem ser utilizados modelos de calibração com 5, 8, 8 e 6 fatores respectivamente para a

BD, para o CPA, para o D_p e para a % retida no coletor, o que aumenta a robustez dos modelos desenvolvidos. A diferença no número de dados experimentais utilizados para construção dos modelos de calibração para as variáveis morfológicas foi devida à retirada dos *outliers* do conjunto experimental, detectados durante o processo de calibração.

A calibração foi feita somente com os dados finais das bateladas, porque não faz sentido medir BD, CPA, D_p , Granulometria nas malhas de #250 e coletor para tempos menores que o tempo final da batelada. Nas Figuras 4.16-4.0 são mostrados os resultados obtidos nesta fase.

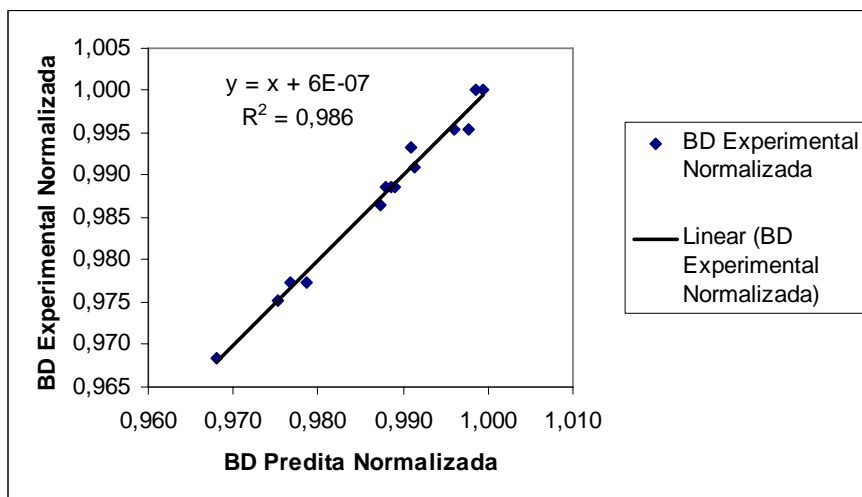


Figura 4.16 – BD experimental normalizada versus BD predita normalizada.

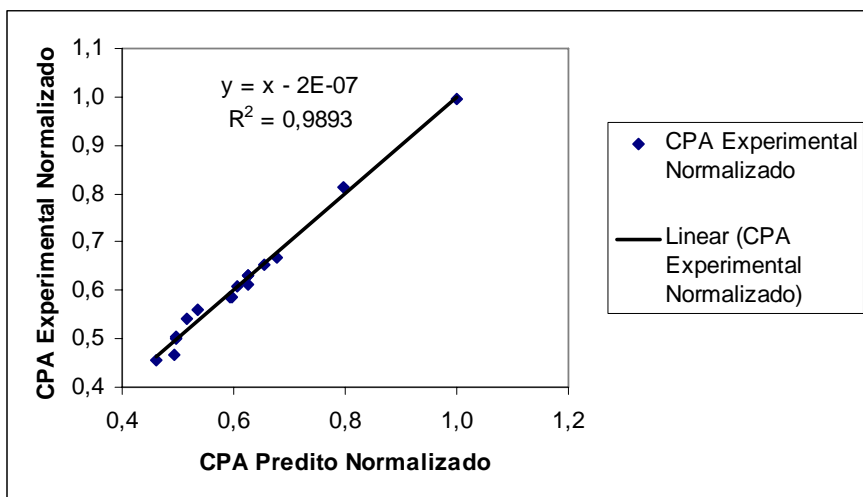


Figura 4.17 - CPA experimental normalizado versus CPA predito normalizado.

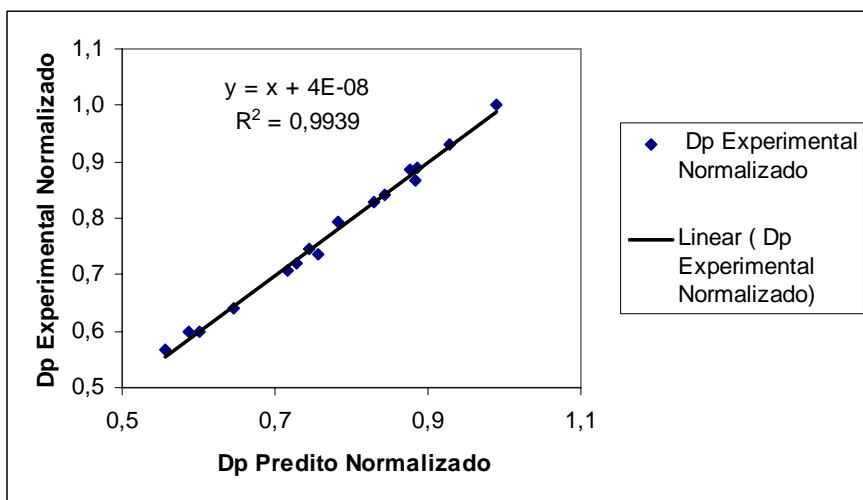


Figura 4.18 - Dp experimental normalizado versus Dp predito normalizado.

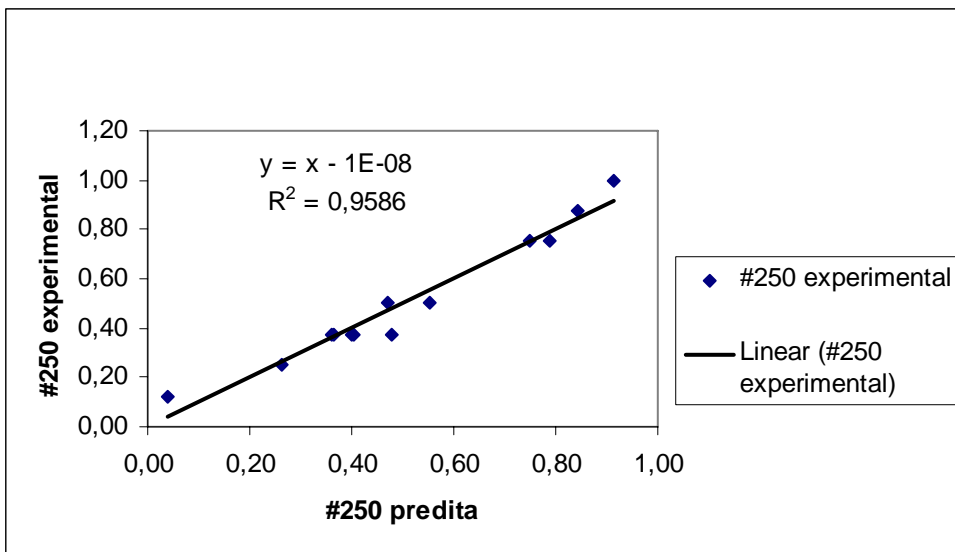


Figura 4.19 - #250 experimental normalizada versus #250 predita normalizada.

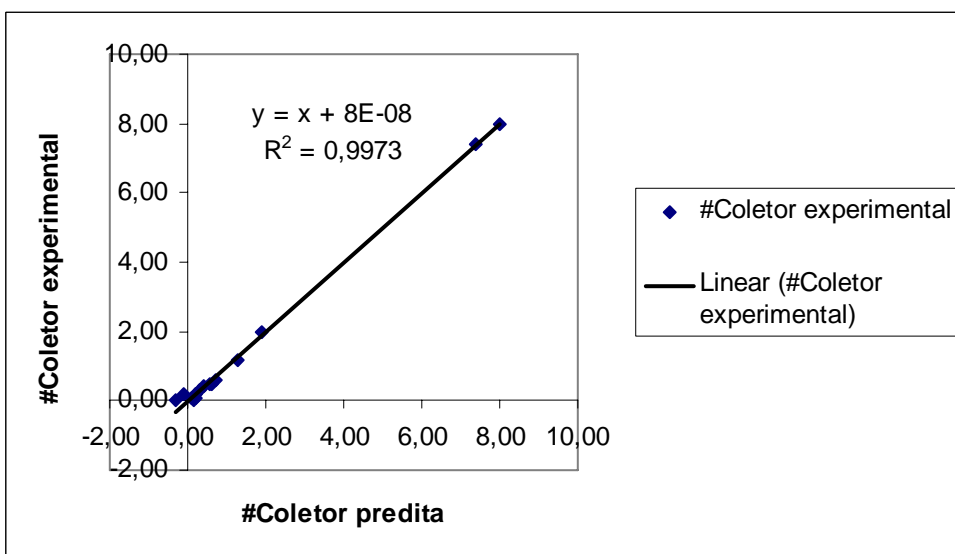


Figura 4.20 - #coletor experimental versus #coletor predita.

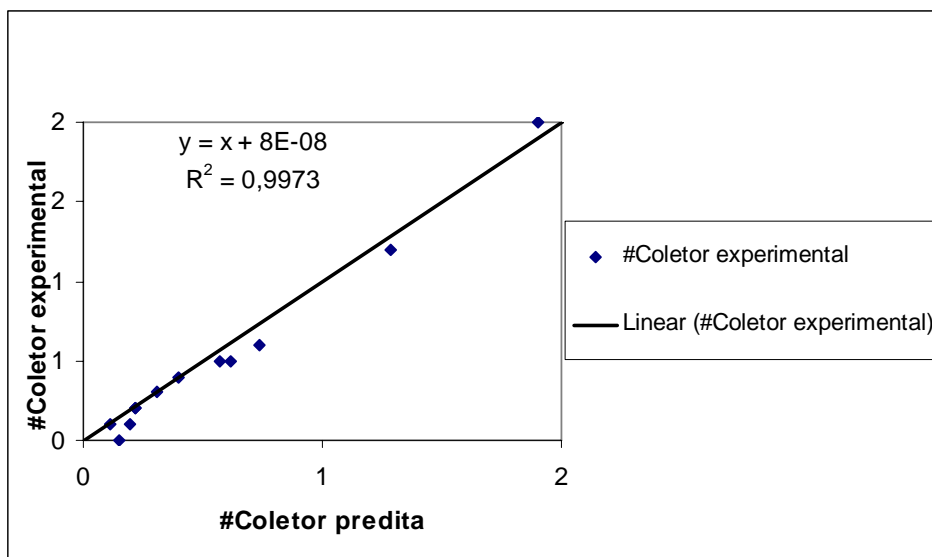


Figura 4.20a – Aumento na região de 0 a 2 da Figura 4.0.

Tabela 4.2 - Fatores da curva de calibração para os parâmetros morfológicos do PVC.

Fatores	Fator de correlação R^2				
	BD	CPA	Dp	Gran #250	Gran coletor
1	0,3589	0,189	0,44	0,3049	0,5037
2	0,6225	0,243	0,528	0,436	0,674
3	0,7063	0,302	0,607	0,5903	0,7963
4	0,7902	0,435	0,726	0,754	0,9022
5	0,9407	0,684	0,822	0,859	0,9278
6	0,9612	0,811	0,856	0,9142	0,9637
7	0,98	0,868	0,903	0,9586	0,9766
8	0,986	0,945	0,946	-----	0,9881
9	-----	0,972	0,984	-----	0,9964
10	-----	0,989	0,994	-----	0,9973

Um teste importante é o de utilização do modelo (calibrado apenas com os dados finais) ao longo de toda a batelada (espectros não usados para calibração). Uma prova importante de robustez do modelo é a verificação (ou não) de uma trajetória consistente das variáveis ao longo de toda batelada. A existência de uma trajetória consistente ao longo da batelada pode significar várias coisas. Em primeiro lugar, pode indicar uma mudança de variável considerada ao longo da trajetória, o que de fato não pode ser feito sem o uso de sonda NIRS (a amostragem nos estágios iniciais destrói qualquer informação morfológica

relevante de partícula). Em segundo lugar, indica que o modelo não é muito sensível (e portanto é robusto) às inevitáveis perturbações do processo. Finalmente, independentemente da significação real dos valores disponibilizados pelo modelo (que não podem ser aferidos por amostragem), estes podem definir trajetórias de referência para fins de controle de processo.

As correlações obtidas para inferência da BD e CPA da resina foram excelentes e capazes de representar os dados experimentais. Analisando os espectros do Apêndice C, como ilustrado na Figura 4.21 para os experimentos 6 e 8, verifica-se a qualidade das predições realizadas para a BD e CPA ao longo de toda batelada com o modelo de calibração obtido. Como o intervalo de aquisição de cada espectro médio nas reações de polimerização monitoradas por NIR foi de 300 segundos, à medida que o número de espectros coletados aumenta, maior é o tempo de reação e este pode ser encontrado multiplicando-se o número de espectros coletados durante a batelada por cinco minutos (intervalo médio entre as aquisições de cada espectro NIR). Uma explicação para o ruído inicial pode ser o não atingimento do equilíbrio dinâmico entre quebra e coalescência das gotas de monômero no início da polimerização. As evoluções dinâmicas das variáveis BD e CPA são completamente preditivas, uma vez que apenas os espectros finais foram de fato usados para calibração do modelo. Estas figuras apresentam resultados bastante inovadores, pois não existem relatos na literatura aberta do monitoramento dessas propriedades em linha e em tempo real com o uso de uma sonda NIR.

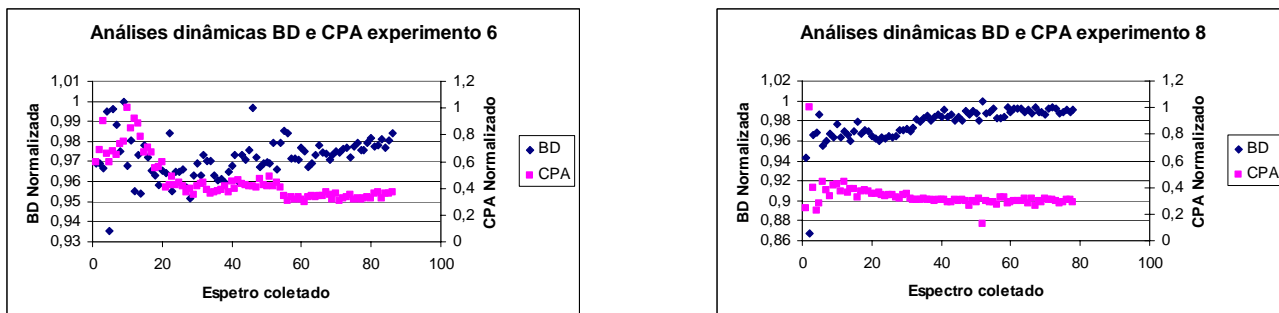


Figura 4.21 – Trajetórias dinâmicas preditivas para BD e CPA obtidas com os modelos de calibração desenvolvidos.

Os resultados obtidos indicam claramente que a técnica NIRS pode ser utilizada com sucesso para monitorar propriedades ligadas à morfologia das partículas de PVC. Esta conclusão está baseada no fato de que as previsões espectrais flutuam em torno de valores médios bem estabelecidos e, na maior parte das vezes, na faixa de precisão experimental. Portanto, o espalhamento relativo dos dados não deve ser excessivamente valorizado, já que as escalas são sempre estreitas. Se as previsões oriundas da análise dinâmica de CPA e BD são comparadas entre si, ficam claras as mudanças de grade e das características finais da resina, detectadas de forma pertinente pela técnica de NIRS.

A estabilidade relativa das medidas de NIRS ao longo de toda a trajetória experimental mostra que propriedades finais de interesse, como o BD e o CPA podem ser acompanhadas em linha durante o processo de polimerização. Espera-se, portanto, que o acompanhamento em linha da evolução destas variáveis durante a polimerização de MVC, com o auxílio do NIRS, possa ser usado como elemento fundamental em um esquema de monitoramento e controle, visando ao controle da morfologia de resinas de PVC.

Com a possibilidade de monitorar BD, CPA, Dp e DTP, é possível:

- Desenvolver e diminuir o tempo de desenvolvimento de resinas com características morfológicas diferenciadas;
- Evitar perdas de margem oriundas da venda de produtos fora de especificação;
- Antecipar as capturas oriundas da comercialização de novas resinas;
- Antecipar fugas de temperatura por granulometria anormal, aumentando a segurança do processo;
- Minimizar custos com aditivos utilizados para inibição dos reatores;
- Minimizar os custos fixos e variáveis para realização dos ensaios para determinação dos parâmetros de especificação da resina.

Baseados nos resultados anteriores, pode-se dizer que é possível medir variáveis morfológicas da resina de PVC com o uso do NIRS pelas seguintes razões:

- 1- O espalhamento domina como mostrado nas Figuras 4.9 e 4.11, já que o sinal da insaturação vinílica fica bastante atenuado, em função do consumo de MVC e, principalmente, do espalhamento provocado pelas gotas dispersas.
- 2- A partícula de PVC é porosa, com grânulos de tamanho na faixa de 1 a 2 μm [ver Figuras 2.10 a 2.12].
- 3- O tamanho médio dos poros de PVC está na faixa de 0,1 a 2 μm , como ilustrado na Figura 4.22 para uma resina de PVC padrão, que é da ordem do comprimento de onda na região NIRS. Portanto, o espalhamento é fortemente influenciado pela estrutura da partícula, já que a faixa de tamanho dos grãos, a faixa de tamanho dos poros e a faixa de comprimento de onda na região NIRS são similares.

4- A morfologia é fortemente influenciada pelos domínios e defeitos da estrutura da partícula, com tamanho característico do comprimento de onda NIRS.

Lenzi *et al.* (2006) já haviam percebido que mudanças da estrutura superficial de partículas em suspensão afetavam o espectro NIRS. No caso estudado por Lenzi *et al.* (2006), a estrutura da superfície era modificada com a deposição de partículas produzidas em emulsão sobre partículas previamente preparadas em suspensão. No presente trabalho, mostra-se pela primeira vez que este tipo de estrutura pode ser analisado quantitativamente com NIRS.

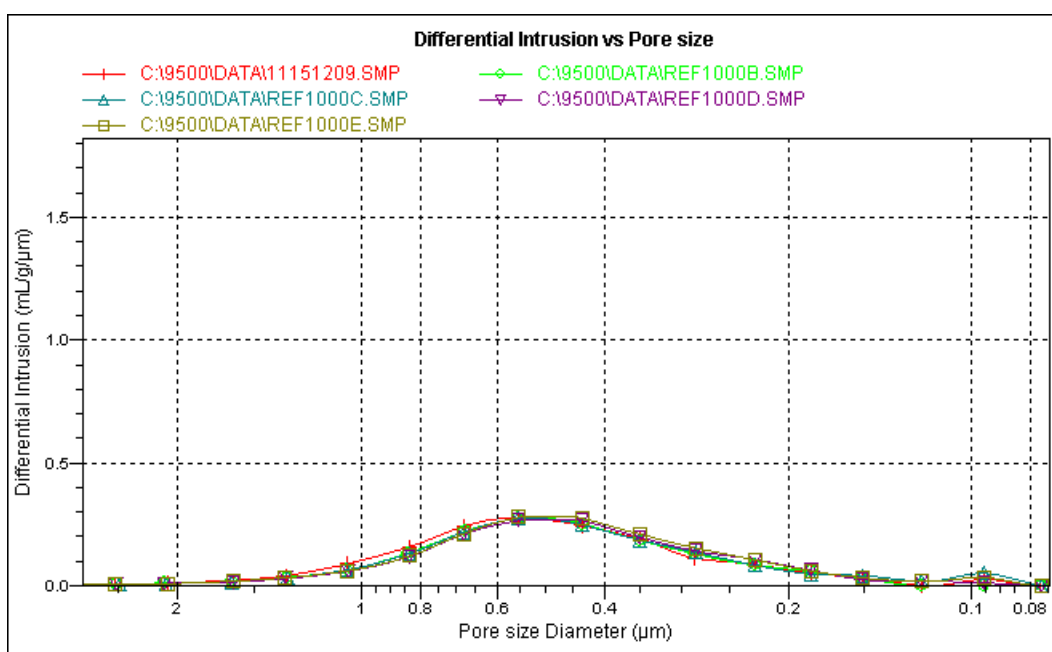


Figura 4.22 – Faixa de tamanho de poros de uma resina padrão de PVC.

4.6. - Resultados Conjunto 3: Estudos de Controlabilidade (Fase 3)

Nesta seção serão alteradas as condições de operação durante a reação, em diferentes momentos. O objetivo é verificar se essas mudanças são capazes de alterar as propriedades de interesse (CPA, BD, DTP). Caso isto seja verificado, será possível desenvolver um procedimento de controle baseado em NIRS, para correção de morfologia.

Provou-se que é possível variar a velocidade de agitação para fins de controle da DTP do PVC, pois, ao se aumentar a velocidade de agitação da suspensão diminui-se o diâmetro das gotas de monômero suspensas e, por conseguinte, reduz-se o diâmetro da partícula de PVC até um valor limite (dp mínimo). A partir deste valor a área superficial das partículas de PVC aumenta tanto que elas começam a coalescer para reduzir a energia interfacial. Quando o cisalhamento é muito elevado, o equilíbrio de quebra - coalescência é completamente modificado, levando à geração excessiva de finos e a uma partícula de PVC completamente irregular, como mostrado na Figura C.2 do Apêndice C para os valores de velocidade de agitação normalizada de 0,87 e 1. Isso explica o ponto aparentemente discordante da Figura 4.23 (velocidade de agitação igual a 1). Esse aspecto de reação tem sido pouco estudado, por causa do baixo interesse comercial e prático dessa condição.

É possível mostrar também que as diferenças obtidas com a análise do dp por espalhamento de luz e por peneiramento, mostradas na Figura 4.23, não destoam muito, pois as variações obtidas em bateladas replicadas e analisadas por peneiramento têm variações similares às obtidas em bateladas analisadas por espalhamento de luz. Portanto, é possível usar dados de ensaios de peneira com confiança para estudos de modelagem, controle e controle de qualidade.

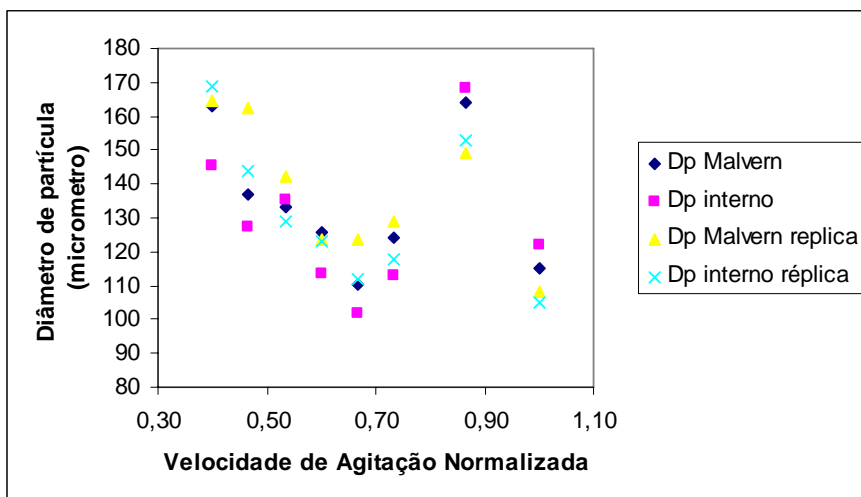


Figura 4.23 – Diâmetro partícula de PVC por peneiramento versus diâmetro partícula de PVC Malvern.

Na Figura 4.24 são mostrados os valores de BD e CPA obtidos nas polimerizações realizadas em escala de bancada com mudança da velocidade de agitação durante a reação. Nota-se que estes parâmetros são alterados com o aumento da velocidade de agitação, mostrando que a velocidade de agitação pode ser manipulada para fins de controle das variáveis morfológicas do PVC. As micrografias das partículas de PVC obtidas nestas polimerizações são mostradas na Figura C.2 do Apêndice C.

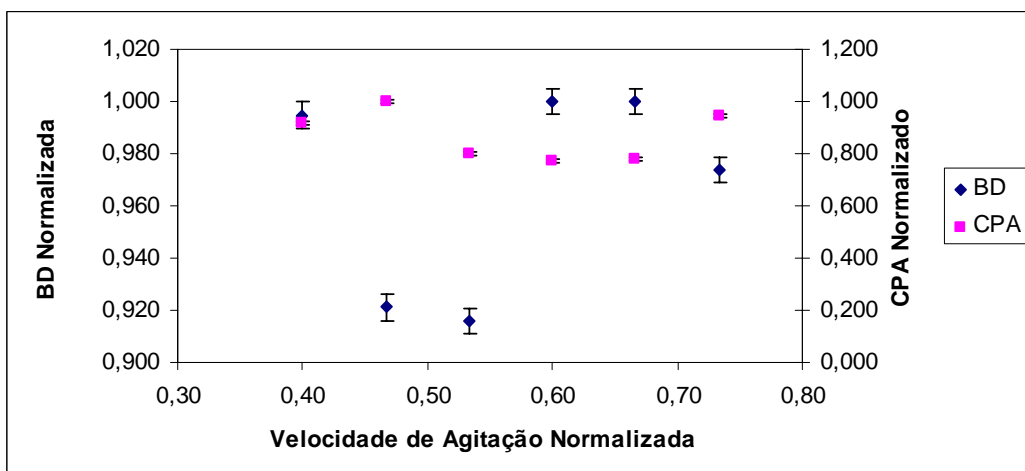


Figura 4.24 – Valores de BD e CPA normalizados obtidos nos ensaios de variação da velocidade de agitação.

Nas Figuras 4.25 e 4.26 são mostrados os valores de CPA, BD e distribuição de tamanhos de partícula (DTP) obtidos nos testes de adição de uma quantidade fixa de dispersante em diferentes tempos de reação. Os resultados sugerem que até 70 minutos de reação, para um tempo médio de reação de 250 minutos, pode-se perturbar o sistema pela adição de dispersantes ao meio reacional, com objetivo de mudar as trajetórias dinâmicas dos parâmetros morfológicos da resina de PVC. O tempo de adição de 0 minutos é, na verdade, a batelada de referência (sem adição de dispersante).

Um diagrama de blocos mostrando o esquema proposto para o controle das variáveis morfológicas do PVC é mostrado na Figura 4.27.

Os resultados obtidos também mostram que é possível injetar quantidades crescentes de dispersante ao meio reacional para obtenção de resinas com distribuição de tamanhos de partícula distintas (Figura 4.28), embora nas malhas de #250, #125 e #63 não se tenham observado mudanças. O tempo de adição do dispersante e o tempo da mudança da velocidade de agitação devem ser anteriores ao PIP (ponto de identificação da partícula), pois, a partir deste ponto modificações das condições de operação do sistema não exercem mais efeito significativo sobre a evolução das propriedades morfológicas da resina de PVC.

Nas Figuras 4.29 e 4.30 são mostrados os valores do CPA e BD obtidos nas polimerizações com adição de quantidades de dispersantes crescentes durante a reação após 20' do início do aquecimento. Conclui-se que é possível manipular a quantidade de dispersante dosada ao meio reacional para fins de controle das variáveis morfológicas do PVC.

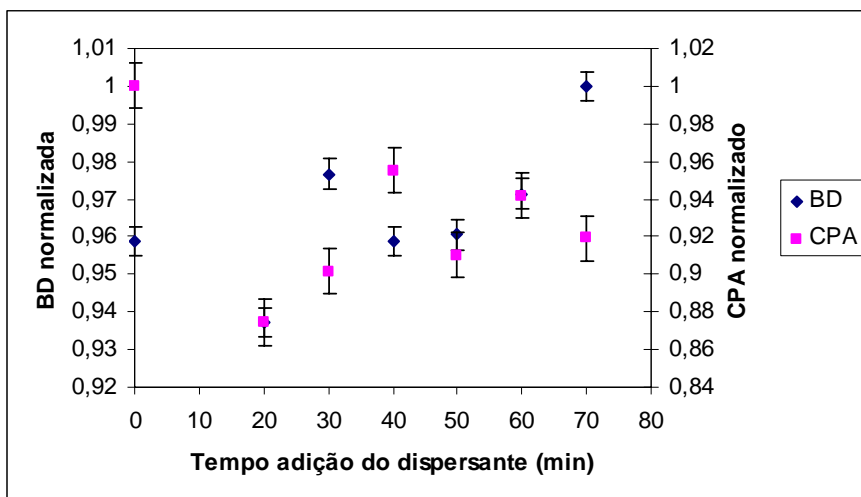


Figura 4.25 – Valores de BD e CPA normalizados obtidos nos ensaios de adição de dispersantes.

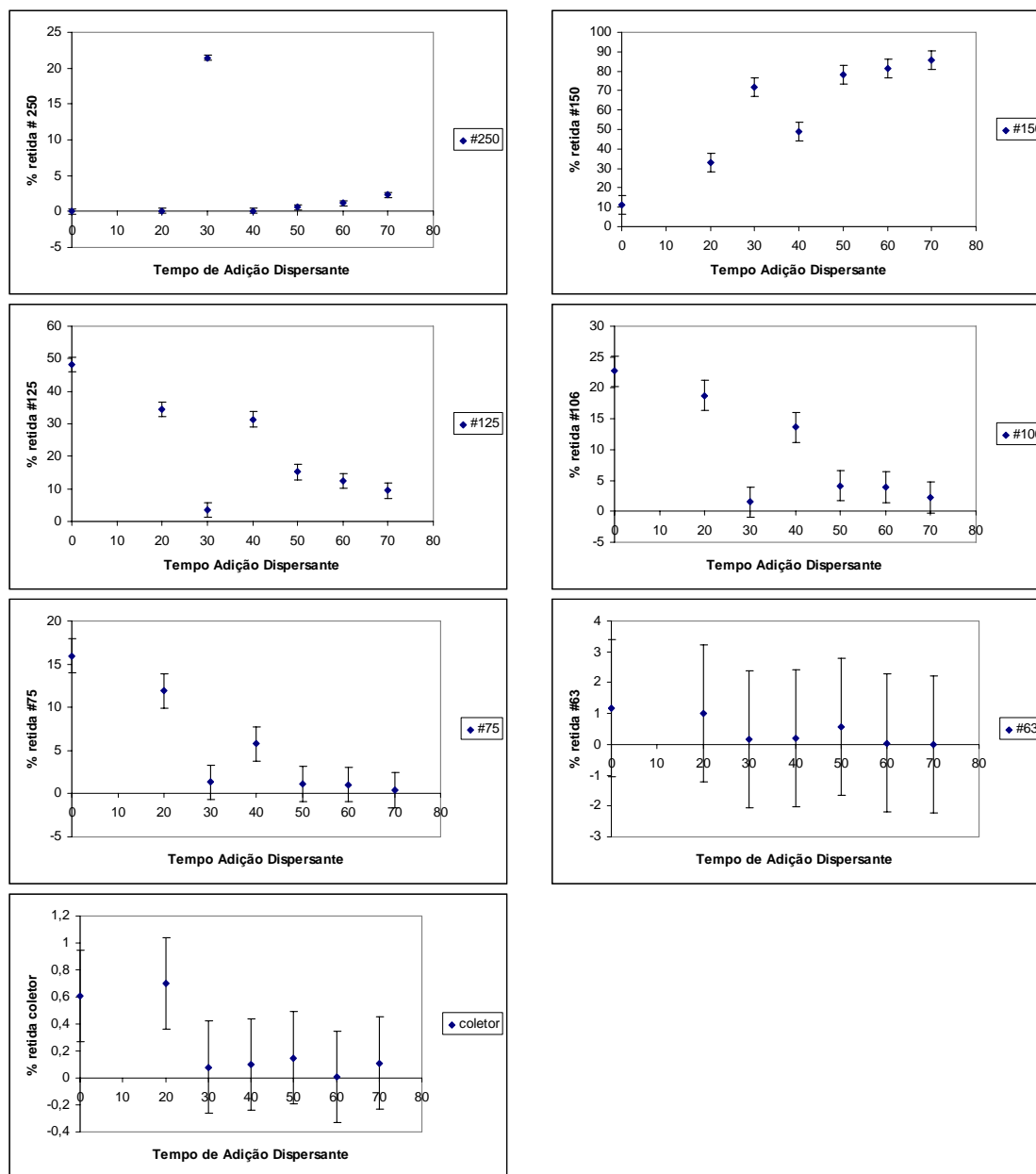


Figura 4.26 – Distribuição de tamanhos de partícula de PVC versus tempo de adição de dispersantes.

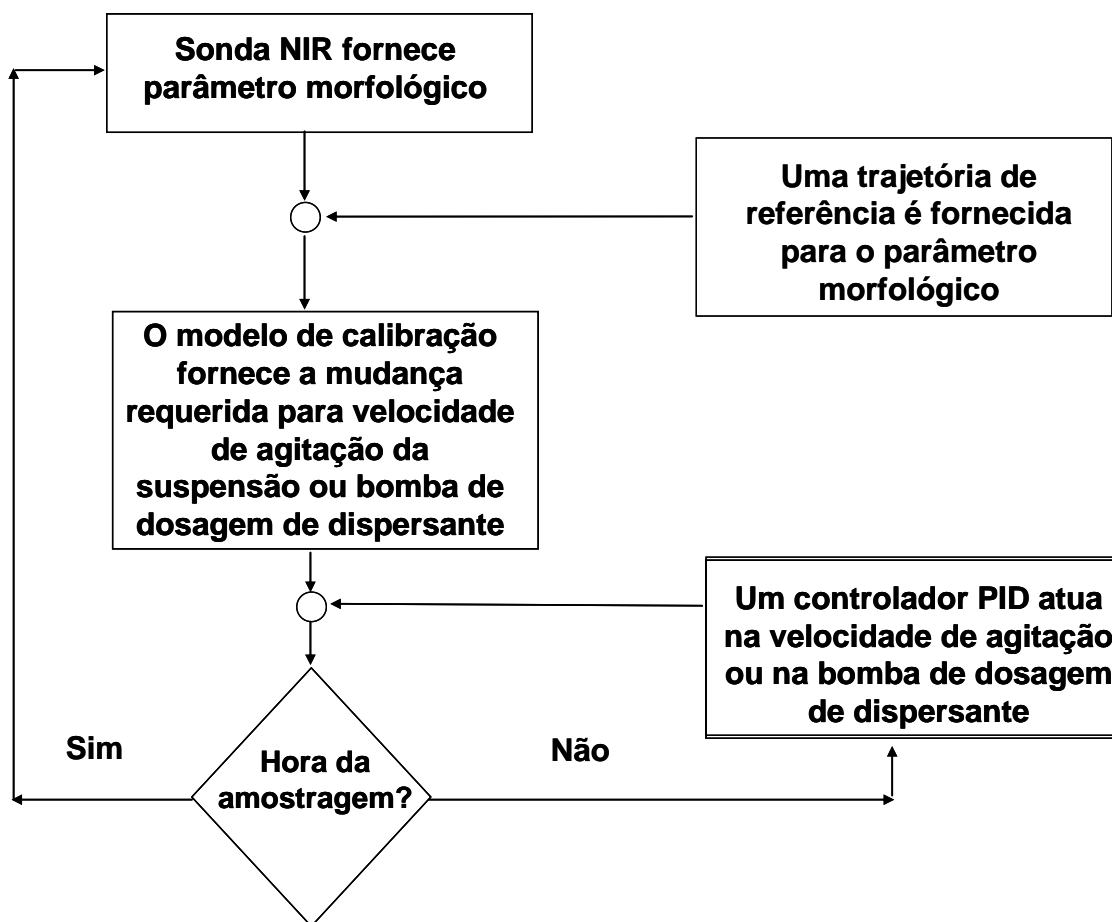


Figura 4.27 – Diagrama de blocos mostrando o esquema de controle das variáveis morfológicas do PVC.

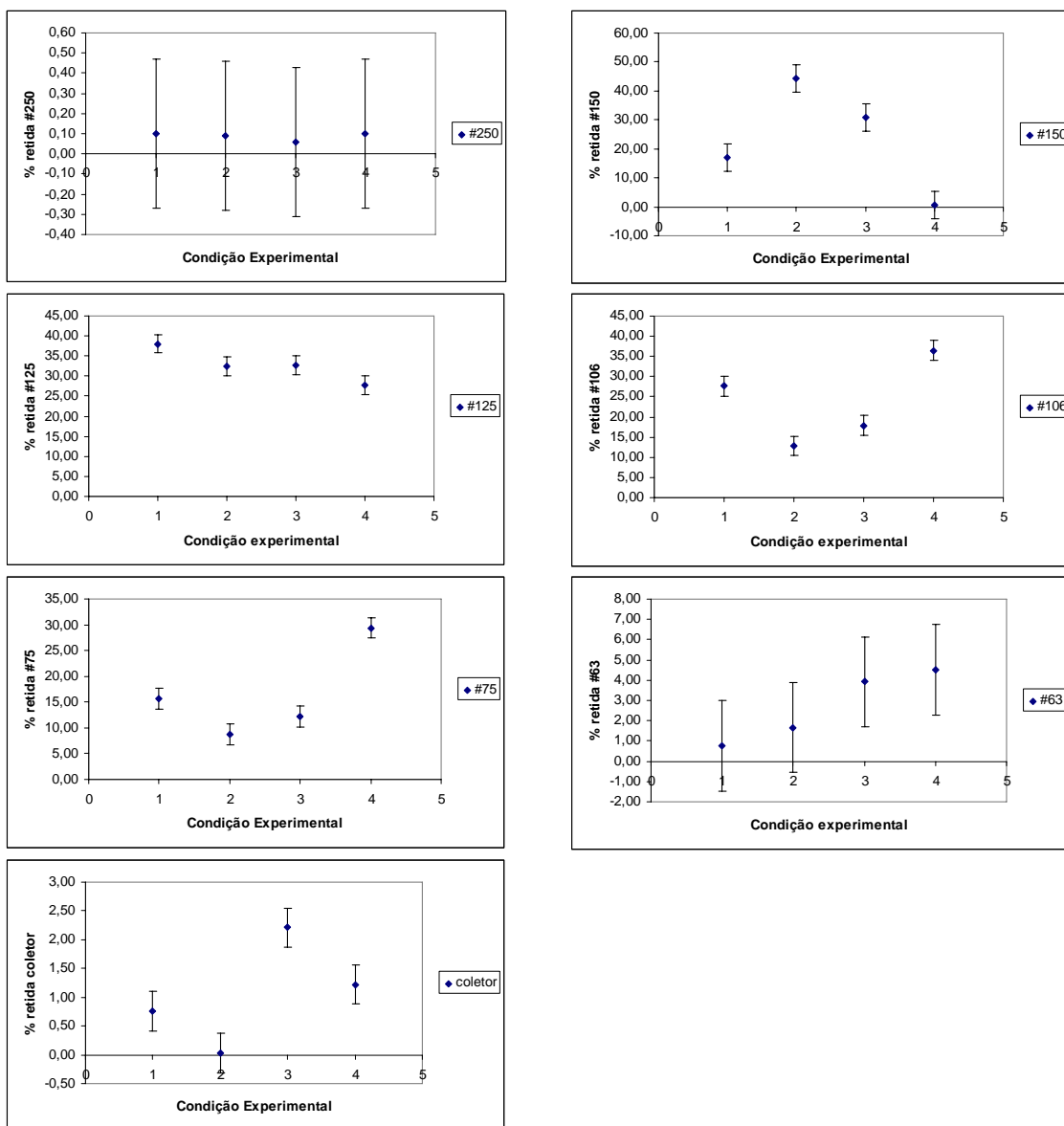


Figura 4.28 – Distribuição de tamanhos de partícula de PVC versus quantidade de dispersante adicionada com 20 minutos de reação.

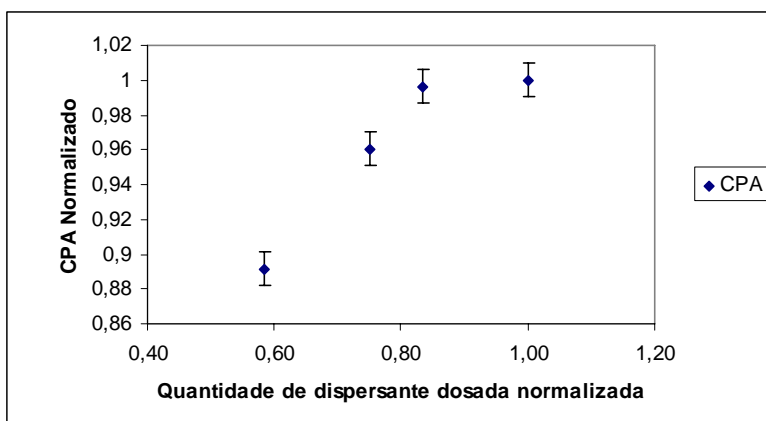


Figura 4.29 – Valores de CPA normalizados nos ensaios de adição de dispersantes.

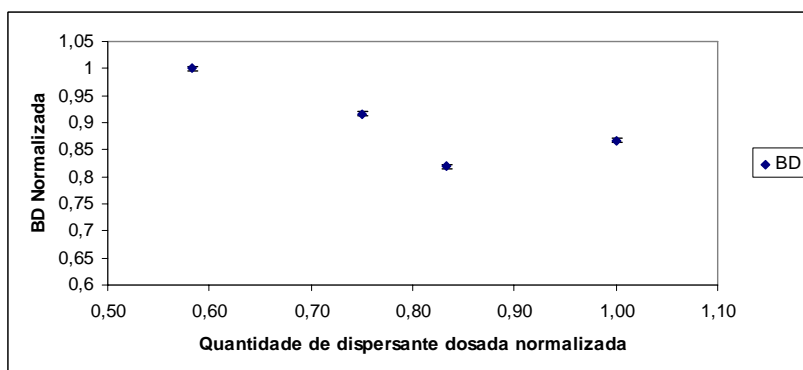


Figura 4.30 - Valores de BD normalizados nos ensaios de adição de dispersantes.

4.7. - Resultados do Conjunto 3: Proposição de um esquema de Controle

(Fase 4)

O esquema proposto para o monitoramento e controle de propriedades morfológicas da resina de PVC contempla a aquisição de sinais disponíveis na planta de polimerização acrescidos do sinal proveniente da sonda de infravermelho. Dentre os sinais disponíveis no sistema de polimerização, são de interesse prático o torque do sistema de agitação (que permite inferir de forma independente o estado da reação, por causa da evolução da viscosidade do meio), a pressão do reator (que permite inferir de forma independente a conversão, uma vez que o monômero MVC é bastante volátil), a temperatura do reator (que

altera as velocidades de reação, a viscosidade do meio e a volatilidade relativa do MVC), as vazões das espécies reagentes (em situações de operação semicontínua, permitem fechar os balanços de massa e inferir sobre as concentrações dos componentes no meio), as temperaturas de entrada e as temperaturas de saída da água de resfriamento (que permitem fechar o balanço de energia e inferir sobre a qualidade das trocas de calor e a conversão de monômero). A Figura 4.31 ilustra o esquema proposto para monitoramento e controle em tempo real da morfologia da resina do PVC e do estado da reação. Apesar da pressão no reator se manter constante durante boa parte da polimerização, o sinal de pressão permite identificar o desaparecimento da fase monomérica e, juntamente com o balanço de energia da unidade, permite inferir sobre a velocidade de consumo do MVC e sobre a conversão no reator.

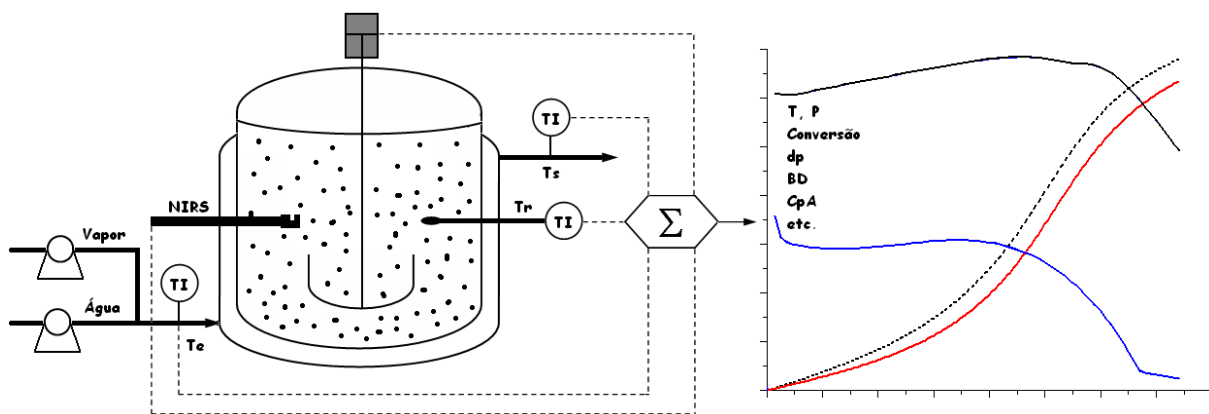


Figura 4.31 – Esquema de Monitoramento e Controle em Tempo Real da DTP do PVC.

A implementação do esquema de monitoramento e controle em linha no sistema de polimerização permitirá o acompanhamento em tempo real da evolução da conversão e das características morfológicas de interesse, além da qualidade das trocas de calor.

No cenário proposto, as trajetórias reais monitoradas serão comparadas com trajetórias ideais projetadas fora de linha. A trajetória ideal projetada pode ser resultante da otimização de alguma variável de interesse (por exemplo, tempo mínimo de reação) ou resultante de uma corrida padrão considerada como boa. No segundo caso, o sinal de NIRS obtido ao longo de uma corrida padrão seria transformado em sinal de tamanho médio, CPA, BD e DTP (via modelo de calibração) e usado como *setpoint* para outras bateladas. Neste caso, diferentes *setpoints* seriam usados para diferentes grades de PVC. Neste esquema, o modelo do processo seria também utilizado para estimar em tempo real a conversão de monômero e a qualidade da troca de calor.

A estratégia de controle do reator, neste caso, pode ser feita através de diferentes níveis. O controle da temperatura pode ser feito da forma tradicional, manipulando-se as condições do resfriamento (temperatura de alimentação e/ou vazão de fluido refrigerante). A estimação do coeficiente global de troca de calor pode prover, nesse cenário, uma informação que permite a otimização da frequência das paradas do reator para limpeza. O controle da conversão pode ser feito pela adição de iniciador ao reator, a partir dos dados de conversão fornecidos pelo modelo do processo. A temperatura não deve ser manipulada para esse fim, porque exerce grande influência sobre o valor K da resina. Caso não seja possível manipular a concentração de iniciador, o tempo da reação poderá ser manipulado para permitir o estabelecimento da conversão final da batelada. Finalmente, as variáveis morfológicas (BD, CPA, DTP e tamanhos médios, inferidos pelo sinal de NIRS) podem ser controladas através da manipulação das velocidades de agitação do reator e/ou das cargas de agentes de suspensão adicionadas ao meio. Assim, toda vez que for detectado um desvio na variável de interesse (por exemplo, dp), com base no modelo de calibração obtido, uma

ação de controle será enviada para o sistema de agitação e/ou bomba dosadora, permitindo que a trajetória (dp_{set}) desejada seja respeitada. Por exemplo, se dp for maior que dp_{set} , a agitação pode ser aumentada e/ou a bomba dosadora pode alimentar uma carga adicional de agente de suspensão. Caso dp seja menor que dp_{set} , a agitação do sistema pode ser reduzida.