

## CAPÍTULO – III

# PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

---

### 3.1 - OBJETIVOS

O objetivo deste capítulo é descrever o sistema experimental utilizado para condução das reações de polimerização monitoradas por sonda NIR, condução dos experimentos para acompanhar a evolução do tamanho de partícula do PVC, as metodologias empregadas para caracterização do PVC produzido e os métodos utilizados para coleta, tratamento e calibração dos espectros obtidos com o espectrofotômetro. Serão descritas também as principais etapas das reações de polimerização em escala bancada (reator com volume entre 0,001 e 0,1 m<sup>3</sup>) e em escala piloto (reator com volume acima de 0,1 m<sup>3</sup>).

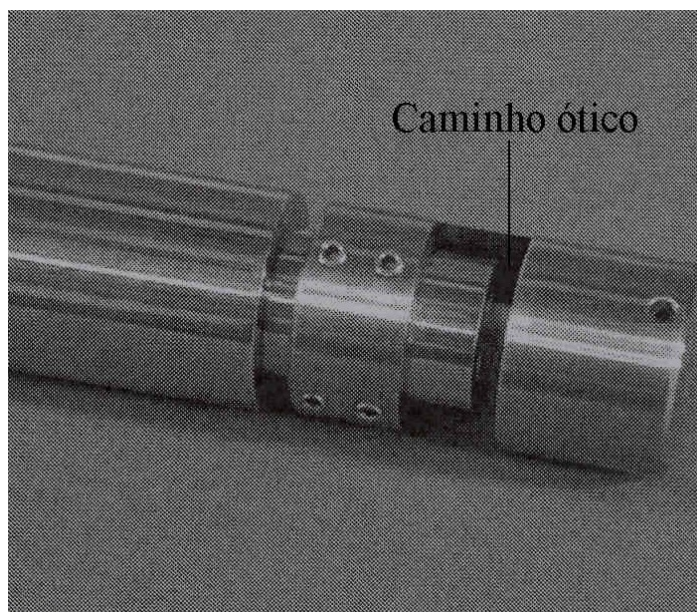
### 3.2 - SISTEMA EXPERIMENTAL:

A unidade experimental bancada consiste de: i) um reator bancada de aço inoxidável da Büchiglaususter, cuja pressão e temperatura máximas são 20 bar e 250°C, respectivamente; ii) um banho termostático para controle da temperatura de reação, no caso das reações em escala bancada; iii) um agitador de aço inoxidável; iv) uma sonda NIR; v) uma termo resistência de platina para monitorar a temperatura de reação, com resistência ôhmica de 100  $\Omega$  a 0°C e faixa de trabalho de -200 a 962°C (Pt 100) com precisão de 0,5%; e vi) um tacômetro, com faixa de operação de 0 – 2400 *rpm*, para monitorar a variação da velocidade de agitação.

A aquisição dos espectros NIRS foi realizada em linha, com um espectrofotômetro *NIRS-6500* da *NIRSystems Inc*, na região espectral de 400 a 2500 nm, no modo transmitância. Para isso, acoplou-se a sonda NIRS à calota do reator. O software NSAS (*Near-Infrared Spectral Analysis Software*), que foi fornecido pelo fabricante do instrumento, possibilita a aquisição e tratamentos matemáticos dos espectros.

O NSAS permite a aplicação automática de modelos espectroscópicos desenvolvidos com os espectros coletados e possui ferramentas estatísticas que possibilitam implementar o controle estatístico de processos (CEP). Trinta e duas medidas foram coletadas para cada medida efetuada e o valor médio foi então disponibilizado. O tempo de aquisição foi de aproximadamente 90 segundos por espectro médio. O intervalo de amostragem de cada espectro médio foi de 300 segundos.

O aparelho *NIRS-6500* é acoplado a um microcomputador via saídas padrões do tipo RS232, por meio do qual os espectros oriundos das reações de polimerização podem ser visualizados. A sonda possui diâmetro de 1,9 cm e suporta pressões positivas de até 5000 psi e temperaturas de até 300°C. Em caso de pressões negativas, o sistema suporta até -1 atm. A interface entre a sonda e o equipamento é feita por meio de fibras óticas, permitindo que o espectrômetro fique isolado do processo. O cabo de fibras óticas tem 4 metros de comprimento e possui anéis concêntricos, com um feixe de fibras óticas para iluminação (anel interno) e outro para coletar a radiação (anel externo). A radiação proveniente do feixe de iluminação é refletida pela ponta da sonda e retorna pelo feixe de coleta, passando duas vezes pela amostra, constituindo uma sonda de transflectância. A sonda e o caminho ótico são mostrados na Figura 3.1.



**Figura 3.1** - Sonda e caminho ótico do feixe de luz

### **3.3 - MATERIAIS, MÉTODOS E PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS**

Neste trabalho foram realizados experimentos que visavam diferentes objetivos. Estes experimentos foram classificados em 3 conjuntos, sendo que o terceiro foi ainda dividido em 4 fases.

Além dos experimentos, neste item também são mostradas as principais etapas do processo de polimerização do MVC em escala banca e escala piloto.

#### **3.3.1 - CONJUNTO 1: Estudos de Sensibilidade dos Espectros de Infravermelho Próximo a Grades Industriais de PVC**

Os testes deste primeiro conjunto buscaram determinar a sensibilidade dos espectros de infravermelho próximo a mudanças das características físicas e físico-químicas de resinas industriais de PVC e foram conduzidos tomando como base quatro resinas comerciais da Braskem. Essas resinas são produtos típicos dos processos de polimerização em suspensão do cloreto de vinila. Antes de conduzir os estudos de sensibilidade, esses diferentes produtos foram analisadas, visando identificar suas características principais ( $M_n$ ,  $M_w$ , umidade e CPA) e determinar as eventuais

diferenças existentes. As técnicas utilizadas para análise das quatro resinas da Braskem foram a caracterização espectrofotométrica em equipamento de infravermelho próximo e a caracterização cromatográfica em equipamento de permeação em gel (GPC). Além dos espectros brutos do NIRS, foram obtidos os espectros de primeira e segunda derivadas, já que estes eliminam os desvios de linha de base e são de extrema importância quando o objetivo é maximizar pequenas mudanças no sinal da absorbância não facilmente detectadas nos espectros brutos. Entretanto, deve-se ter cuidado já que os ruídos também podem ser maximizados quando são calculadas as derivadas do espectro bruto.

### **3.3.2 - CONJUNTO 2: Premissas e Condições de Experimentação**

Os testes deste segundo conjunto consistiram em realizar reações de polimerização do MVC em suspensão, em diferentes condições de operação, para obtenção de PVC, sem o monitoramento por sonda NIR. Os testes foram organizados segundo um plano fatorial completo a 2 níveis para 2 variáveis independentes (temperatura e concentração de iniciador) e em réplicas. Foram também realizadas 10 réplicas da condição central. As duas variáveis independentes escolhidas estão associadas a estratégias de operação normalmente usadas industrialmente. A temperatura é utilizada para controlar o valor K da resina, enquanto a concentração de iniciador é utilizada para controlar a velocidade da reação e definir a política de produção de calor. A condição central foi utilizada para avaliação dos erros experimentais. Dessa forma, o número total de testes experimentais realizados foi igual a

$$NE = 2NX * NR + NR_{centro} = 2*2 * 3 + 10 = 12 + 10 = 22 \quad (3.1)$$

onde NE é o número de experimentos, NX é o número de variáveis independentes, NR é o número de réplicas experimentais do plano fatorial e NR<sub>centro</sub> é o número de réplicas

da condição central. Na Tabela 3.1 são apresentadas as condições de experimentação normalizadas. As quantidades de iniciador foram baseadas na quantidade mássica de monômero carregada ao reator. A concentração do iniciador usado foi de 70 % em massa na solução original de iniciador fornecido comercialmente.

**Tabela 3.1** - Condições de Experimentação Normalizadas.

i	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	T <sub>i</sub>	C <sub>i</sub>	Réplicas
1	-1	-1	0,87	0,4	3
2	-1	+1	0,87	1,0	3
3	+1	-1	1,0	0,4	3
4	+1	+1	1,0	1,0	3
5	0	0	0,94	0,7	10

O desenvolvimento do trabalho consistiu na realização de bateladas segundo o planejamento experimental da Tabela 3.1 e na análise gráfica dos valores obtidos para as variáveis associadas à resina produzida. As variáveis analisadas foram o tempo de reação, a densidade aparente da resina, BD, a porosidade da resina, CPA, a granulometria do pó final de PVC (medida em peneiras formadas por 7 malhas distintas) e o peso molecular, medido indiretamente a partir do valor K, VK.

Salienta-se que os termopares utilizados para medição de temperatura têm precisão de 0,5%.

### **3.3.3. - CONJUNTO 3: Reações de polimerização monitoradas por sonda NIR (Fase 1)**

Foi proposto um plano experimental para condução das reações de polimerização do MVC monitoradas por sonda NIR, com o objetivo específico de determinar o grau de reprodutibilidade das sínteses e de identificar os principais efeitos experimentais sobre as propriedades de uso final do PVC. Os testes foram organizados segundo um plano fatorial de Taguchi com 16 experimentos a 3 níveis para 6 variáveis (velocidade de agitação, temperatura, carga de MVC, produto A (iniciador), produto B (dispersante) e

produto C (dispersante). As variáveis, assim como os valores das mesmas nos diferentes níveis, são mostradas na Tabela 3.2 e o plano fatorial de Taguchi é mostrado na Tabela 3.3. Além dos experimentos da Tabela 3.1, foram realizados 10 experimentos adicionais, onde 2 formulações de PVC foram polimerizadas e interrompidas nos tempos de 1h, 2h, 3h, 4h e final da batelada, a fim de acompanhar a evolução do tamanho de partícula do PVC. As condições experimentais e as caracterizações do produto final são mostradas na Tabela 3.4.

**Tabela 3.2** – Valor das variáveis nos três níveis

Variável	Unidade	Nível 1	Nível 2	Nível 3
X <sub>1</sub> - Velocidade de agitação $\omega$	rpm	X	1,58X	2,16X
X <sub>2</sub> - Temperatura	°C	Y	1,05Y	1,1Y
X <sub>3</sub> - MVC	g	Z	1,25Z	1,5Z
X <sub>4</sub> – Produto A	phm	K	1,06K	1,12K
X <sub>5</sub> – Produto B	phm	L	1,11L	1,22L
X <sub>6</sub> – Produto C	phm	M	2M	3M

**Tabela 3.3** – Plano de Taguchi com 16 experimentos + réplica no ponto central

(1)	Temperatura	MVC	Produto A	Produto B	Produto C	
X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	X <sub>4</sub>	X <sub>5</sub>	X <sub>6</sub>	Experimento
-1	-1	+1	+1	+1	+1	1
-1	-1	+1	-1	-1	+1	2
-1	+1	+1	+1	-1	-1	3
-1	+1	+1	-1	+1	-1	4
+1	-1	-1	+1	+1	+1	5
+1	-1	-1	-1	-1	+1	6
-1	+1	-1	+1	+1	+1	7
-1	+1	-1	-1	-1	+1	8
+1	-1	+1	-1	+1	-1	9
+1	+1	-1	+1	-1	-1	10
+1	+1	-1	-1	+1	-1	11
+1	+1	+1	+1	+1	+1	12
+1	+1	+1	-1	-1	+1	13
0	0	0	0	0	0	14
-1	-1	-1	-1	+1	-1	15
-1	-1	-1	+1	-1	-1	16
+1	-1	+1	+1	-1	-1	17

**Tabela 3.4 – Experimentos para análise do tamanho de partícula**

PRIMEIRA CORRIDA						
Tempo para interromper a batelada	h	1	2	3	4	5
Produto A	phm	A	-----	-----	-----	-----
Produto B	phm	B	-----	-----	-----	-----
Produto C	phm	C	-----	-----	-----	-----
Água desmineralizada	g	D	-----	-----	-----	-----
Mono (cloreto de vinila)	g	E	-----	-----	-----	-----
Velocidade de agitação	rpm	F	-----	-----	-----	-----
Tamanho médio de partícula $D_{50}$	$\mu\text{m}$	97,62	128,43	125,65	136,72	131,12

SEGUNDA CORRIDA						
Tempo para interromper a batelada	h	1	2	3	4	5
Produto A	phm	1,12A	-----	-----	-----	-----
Produto B	phm	1,22B	-----	-----	-----	-----
Produto C	phm	C	-----	-----	-----	-----
Água desmineralizada	g	D	-----	-----	-----	-----
Mono (cloreto de vinila)	g	0,66E	-----	-----	-----	-----
Velocidade de agitação	rpm	2,16F	-----	-----	-----	-----
Tamanho médio de partícula $D_{50}$	$\mu\text{m}$	83,64	161,84	159,91	220,18	190,23

A velocidade de agitação foi escolhida como uma das variáveis porque altera o quebraamento e coalescência das gotas de monômero, alterando o tamanho das gotas de monômero e conseqüentemente a morfologia do PVC. A temperatura foi escolhida porque controla o valor K da resina. A concentração do produto A foi selecionada porque controla a velocidade da reação e define a estratégia de produção de calor. Os produtos B e C foram escolhidos porque atuam na estabilidade da suspensão e no tamanho da partícula de PVC. Em todas as reações foram coletados espectros na região do infravermelho próximo na região de 1100 - 2200 nm com a finalidade de observar o efeito das variáveis de processo sobre as propriedades finais do PVC.

### 3.3.4 – Conjunto 3: Estudos de Calibração (Fase 2)

Foram obtidos os valores de BD (densidade aparente), CPA (absorção de plastificante a frio),  $D_p$  (diâmetro de partícula), granulometria nas malhas de #250 e coletor com as resinas finais obtidas nas polimerizações da primeira fase. Uma técnica matemática padrão (PLS, mínimos quadrados parciais) foi usada para estabelecer correlações empíricas entre as variáveis medidas e os espectros finais NIRS. Os

modelos de calibração desenvolvidos foram usados para fazer previsões da evolução dinâmica da BD e do CPA.

### **3.3.5 – Conjunto 3: Estudo de Controlabilidade (Fase 3)**

Foram feitos testes com a variação da velocidade de agitação e adição de dispersantes durante a reação a fim de verificar se a morfologia da partícula de PVC (BD, CPA,  $D_p$  e Distribuição de tamanhos de partículas) se alterava. Se esses parâmetros sofressem alterações, poderia ser possível controlá-los pela manipulação da velocidade de agitação e da adição de dispersantes ao meio reacional. Os testes com mudança de velocidade de agitação foram realizados em um reator de bancada. Com 20 minutos de reação, a partir do aquecimento, a velocidade do agitador foi mudada para 0,40, 0,47, 0,53, 0,60, 0,67, 0,73, 0,87 e 1 (velocidade de agitação normalizada), respectivamente. As variações de velocidade foram realizadas em bateladas distintas. Em todas as bateladas a velocidade de agitação normalizada no início da polimerização foi de 0,6. As bateladas foram replicadas para análise da repetibilidade e os diâmetros médios da partícula de PVC, a BD, o CPA e a DTP foram obtidos. A granulometria foi obtida por peneiramento (ROTAP) e por espalhamento de luz (Malvern).

Os testes com injeção de dispersante foram realizados em reator piloto. Com 20 minutos de reação, a partir do aquecimento, adicionou-se ao reator uma quantidade específica de dispersante normalizada (0,58, 0,75, 0,83, 1). As adições foram feitas em bateladas distintas.

Antes de ser definido o tempo de 20 minutos para adição dos dispersantes foram feitos testes de adição de uma quantidade fixa de dispersante em diferentes tempos de reação (20, 30, 40, 50, 60 e 70 minutos), a partir do aquecimento, a fim de garantir uma



faixa de operação para a adição do dispersante, onde os parâmetros morfológicos da resina de PVC pudessem ser modificados.

### **3.3.6 – Conjunto 3: Proposição de uma Estratégia de Controle (Fase 4)**

Em função dos resultados obtidos na Fase 3, foi proposto um esquema de monitoramento e controle avançado em linha, visando ao controle da morfologia do PVC, uma vez que ganhos significativos podem ser obtidos durante a produção se a flutuação das propriedades puder ser detectada e corrigida. Esse tipo de estratégia de monitoramento e controle pode permitir a redução substancial da produção de material fora de especificação e a redução dos índices de perda, aumentando as margens de lucro do negócio.

Os procedimentos experimentais utilizados para caracterização do produto oriundo das polimerizações (PVC), quais sejam: análise de densidade *bulk* (*BD*), absorção de plastificante a frio (*CPA*) e distribuição de tamanhos de partícula (*DTP*) estão disponíveis no Apêndice D. Em seguida serão mostradas as etapas do processo de polimerização de PVC.

## **3.4 - REAÇÕES DE POLIMERIZAÇÃO DO MVC**

As principais etapas do processo de polimerização do MVC em escala bancada e piloto são descritas abaixo:

***Carga de Água Desmineralizada*** – É alimentada ao reator pela boca de visita do reator ou por um totalizador. O volume adicionado depende do tipo de resina a ser produzida. Suas funções principais são controlar a temperatura e a viscosidade da suspensão.

***Carga de Agentes Dispersantes*** – São alimentados ao reator antes da carga de iniciadores e sua função é estabilizar as gotículas de MVC que se encontram suspensas

e dispersas no meio reacional e evitar a coalescência interna dos radicais poliméricos formados. Os agentes dispersantes utilizados foram álcoois polivinílicos (PVA) de grau de hidrólise variados.

***Carga de Iniciadores*** – São alimentados manualmente após a carga de água desmineralizada. Sob aquecimento, os iniciadores se decompõem formando radicais livres que iniciam a reação de polimerização. Os iniciadores utilizados foram peroxidicarbonatos.

***Vácuo Inicial*** - Após o fechamento da boca de visita faz-se vácuo no reator através da bomba de vácuo, de modo a promover a retirada de ar do seu interior. Sua função é evitar a formação da mistura explosiva MVC / oxigênio, os efeitos nocivos à granulometria e a alteração do tempo de reação, também pela ação do oxigênio.

***Carga de MVC*** - Alimentado ao reator através de um totalizador que controla a quantidade requerida, de acordo com a receita. Na Tabela 3.5 é mostrada uma especificação comercial do MVC.

***Reação de Polimerização*** - Após o término da carga de MVC é iniciado o aquecimento do reator pela camisa do reator. A temperatura de reação é controlada de modo que os parâmetros de controle da reação sejam mantidos. A temperatura de reação variou de 50 a 70°C.

***Recuperação do MVC não reagido*** - O MVC não reagido em estado gasoso é purgado do reator através de uma válvula após ser atingida a pressão de final de reação.

**Descarga da Lama** – A descarga da lama é feita após a etapa de recuperação do MVC não reagido.

**Obtenção do bolo úmido** – Após a descarga da lama, é retirada uma amostra da mesma para filtração ou centrifugação.

**Secagem do bolo úmido** – O bolo úmido é seco em estufa ou em secador de leito fluidizado. As condições da secagem dependem do tipo de resina. A especificação de umidade no polímero seco é de no máximo 0,3%.

**Tabela 3.5** – Especificação comercial do MVC.

<b>Parâmetros</b>	<b>Especificações</b>
<b>Aparência</b>	Claro e livre de materiais em suspensão
<b>MVC - % peso</b>	99,98% mínimo
<b>Cloreto de metila - ppm</b>	75 máximo
<b>Resíduo não volátil - ppm</b>	30 máximo
<b>Acidez (HCl) - ppm</b>	1,0 máximo
<b>Ferro - ppm</b>	0,5 máximo
<b>1,3- Butadieno - ppm</b>	5,0 máximo
<b>Água - % peso</b>	75 máximo
<b>Hidroquinona - ppm</b>	2,0 máximo
<b>Acetaldeído - ppm</b>	2,0 máximo
<b>Cor</b>	Incolor