



UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE  
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA  
UNIDADE ACADÊMICA DE ENGENHARIA QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO

***AUMENTO DA PRODUTIVIDADE EM REATORES DE  
POLIMERIZAÇÃO – UM ESTUDO DE CASO INDUSTRIAL***

**Antonio Rodrigues Tacidelli**

Orientadores: Prof. Dr. Romildo Pereira Brito  
Prof. Dr. Luís Gonzaga Sales Vasconcelos

Campina Grande – Paraíba  
Junho/2007

***AUMENTO DA PRODUTIVIDADE EM REATORES DE  
POLIMERIZAÇÃO UM ESTUDO DE CASO INDUSTRIAL***

**Antonio Rodrigues Tacidelli**

DISSERTAÇÃO APRESENTADA À  
UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA  
GRANDE COMO PARTE DOS REQUISITOS  
EXIGIDOS PARA OBTENÇÃO DO TÍTULO  
DE MESTRE EM ENGENHARIA QUÍMICA

Orientadores: Prof. Dr. Romildo Pereira Brito  
Prof. Dr. Luis Gonzaga Sales Vasconcelos

Campina Grande – Paraíba  
Junho/2007

***AUMENTO DA PRODUTIVIDADE EM REATORES DE  
POLIMERIZAÇÃO  
UM ESTUDO DE CASO INDUSTRIAL***

**Antonio Rodrigues Tacidelli**

Dissertação aprovada em: \_\_\_\_\_/\_\_\_\_\_/\_\_\_\_\_

Banca Examinadora:

---

Prof. Dr. Romildo Pereira Brito  
Orientador

---

Prof. Dr. Luís Gonzaga Sales Vasconcelos  
Orientador

---

Prof. Dr. José Carlos Costa da Silva Pinto  
Examinador

---

Prof. Dr. Antonio Carlos Brandão de Araújo  
Examinador

## **AGRADECIMENTOS**

A Deus, a quem é devida toda honra e glória, pela Graça infinita.

A Jesus Cristo, Mestre dos mestres, pelos ensinamentos.

À minha Esposa pelo seu Amor e incentivo.

Aos meus filhos: Sara e Guilherme - herança abençoada.

Às vencedoras Dona Eufrosina e Maria Madalena, incansáveis guerreiras na paciência e na educação.

Aos Profs. Romildo Pereira Brito e Luís Gonzaga Sales Vasconcelos pelo apoio e pelas sugestões.

Aos colegas da Braskem pelas discussões.

À Braskem, pelo incentivo, suporte financeiro e apoio na realização dos testes.

## RESUMO

Este trabalho é voltado para a análise técnica de um processo específico da produção de poli (cloreto de vinila) (PVC) cujo objetivo é de aumentar sua produtividade sem comprometer a qualidade do produto final nem a segurança operacional e fornecer as melhores condições operacionais para a operação deste processo. Atualmente a produtividade dos reatores da fábrica em questão está em 300 t/m<sup>3</sup>/reator/ano. A fim de elevar este valor foram empregadas as técnicas de elevação da temperatura no final de reação e injeção de monômero adicional durante a reação. Nenhum investimento adicional foi realizado na planta. Planejamentos experimentais foram conduzidos para avaliar os efeitos desta aplicação na qualidade da resina e na produtividade. Otimização foi conduzida para definir o melhor ponto operacional. Após implantação das condições obtidas, em mais de 600 reações, o uso em conjunto das duas técnicas indicou um aumento de 18,8% na produtividade. A disponibilidade de produção para a resina pipe foi de mais 15.000 toneladas por ano. A qualidade do produto final representada pelos parâmetros de densidade aparente, porosidade, valor K, diâmetro médio de partícula, teor de finos e de grossos não tiveram alterações significativas em relação à especificação desejada.

## **ABSTRACT**

This work mentions an industrial case of production capacity increasing of reactors which produce PVC resin. To obtain more productivity two different techniques were applied into the process. The rise of temperature to the reaction end and a monomer injection close to the critical point of conversion of the resin were the techniques used.

An experimental design was done to study the influence of these both techniques on the productivity and the quality results. After this, the best operational conditions were set in the reactors and more than 600 batches were carried on to validate the tests.

An 18.8% increase was reached in the productivity. More than 15,000 tons per year are now available in the plant capacity. The final quality of the resin was inside of the desired specification.

## NOMENCLATURA

|                      |  |
|----------------------|--|
| <i>BD</i>            | Bulk density (densidade aparente), g/cm <sup>3</sup>                   |
| <i>CPA</i>           | Absorção de plastificante à frio, cpa                                  |
| <i>d</i>             | Índice de atendimento individual – parâmetro do otimizador             |
| <i>D</i>             | Índice de atendimento global – parâmetro do otimizador                 |
| <i>Fop</i>           | Fator operacional do reator, %   |
| <i>H</i>             | Máximo valor aceitável para a resposta – parâmetro do otimizador       |
| <i>L</i>             | Mínimo valor aceitável para a resposta – parâmetro do otimizador       |
| <i>n</i>             | Número de respostas investigadas – parâmetro do otimizador             |
| <i>NB</i>            | Número de bateladas  |
| <i>P</i>             | Produtividade do reator, t/m <sup>3</sup> por reator por ano           |
| <i>p</i>             | Produtividade do reator, t/batelada                                    |
| $\bar{P}$            | Produção de PVC em determinado período, t                              |
| <i>r</i>             | Peso da função de aceitabilidade da resposta – parâmetro do otimizador |
| <i>T</i>             | Valor da meta para a resposta – parâmetro do otimizador                |
| <i>T<sub>g</sub></i> | Temperatura de transição vítrea do polímero, °C                        |
| <i>TR</i>            | Tempo de reação, h   |
| <i>V</i>             | Volume disponível do reator, m <sup>3</sup>                            |
| <i>VK</i>            | Valor K, medida do tamanho da cadeia da resina de PVC                  |
| <i>w</i>             | Grau de importância da resposta – parâmetro do otimizador              |
| <i>W</i>             | Somatório das importâncias das respostas – parâmetro do otimizador     |
| $\hat{y}$            | Valor predito para a resposta – parâmetro do otimizador                |

### Letras Gregas

|          |   |
|----------|---|
| $\theta$ | Tempo de uma etapa, h                             |
| $\mu$    | Diâmetro médio da partícula de PVC, $\mu\text{m}$ |
| $\rho$   | Densidade volumétrica, g/cm <sup>3</sup>          |
| $\chi$   | Conversão da resina em (%)                        |

### Subscritos

|     |                   |
|-----|-------------------|
| R   | Reator            |
| mcv | Cloreto de vinila |

### Sobrescritos

|    |                                   |
|----|-----------------------------------|
| cr | Reator com condensador de refluxo |
|----|-----------------------------------|

## SUMÁRIO

|     |   |    |
|-----|---|----|
| 1.  | Introdução .....  | 1  |
| 2.  | Breve Descritivo Sobre o Processo de Produção de PVC .....              | 6  |
| 3.  | Aumento da Produtividade em Reatores de Polimerização .....             | 14 |
|     | 3.1. Reduzindo o tempo de polimerização .....                           | 16 |
|     | 3.2. Reduzindo o tempo de down time do Reator .....                     | 16 |
|     | 3.3. Elevando a Carga do Reator .....                                   | 17 |
|     | 3.4. Elevando a Conversão da Batelada .....                             | 17 |
|     | 3.5. Reduzindo perdas .....   | 17 |
| 4.  | Objetivos e Metas .....   | 22 |
| 5.  | Procedimento Metodológico .....   | 23 |
|     | 5.1. Planejamento Experimental .....                                    | 23 |
| 6.  | Influência do <i>Heat Kick</i> e do Volume Operacional do Reator .....  | 25 |
|     | 6.1. Produtividade do Reator com Condensador de Refluxo .....           | 25 |
|     | 6.2. Programação para Avaliação da Temperatura no Reator com CR .....   | 26 |
| 7.  | Aumento do Volume Operacional do Reator Operando com CR .....           | 36 |
| 8.  | Avaliação do uso conjunto das Técnicas no Processo .....                | 39 |
|     | 8.1. Tempo de Reação .....  | 43 |
|     | 8.2. Densidade Aparente .....   | 45 |
|     | 8.3. Porosidade .....   | 47 |
|     | 8.4. Tamanho da Cadeia de Polimerização medido através do Valor K ..... | 49 |
|     | 8.5. Diâmetro médio da Partícula .....                                  | 51 |
|     | 8.6. Teor de Grossos na Resina .....                                    | 54 |
|     | 8.7. Teor de Finos na Resina .....                                      | 55 |
| 9.  | Otimização dos fatores .....  | 56 |
| 10. | Conclusões .....  | 66 |
| 11. | Sugestões para Trabalhos Futuros .....                                  | 67 |
| 12. | Bibliografia .....  | 68 |

## LISTA DE FIGURAS

|  |    |
|--|----|
| Figura 1. Principais aplicações do PVC no Brasil, em 2001 .....  | 2  |
| Figura 2. Estrutura molecular do PVC.....  | 3  |
| Figura 3. Partículas de PVC (vista através de MEV-200x) .....  | 8  |
| Figura 4 - Micrografia de uma partícula de PVC obtido pelo processo de polimerização em suspensão .....  | 8  |
| Figura 5 - Representação esquemática das espécies presentes na morfologia de partícula do PVC obtido pelo processo de polimerização em suspensão ..... | 9  |
| Figura 6. Evolução no tamanho dos reatores em m <sup>3</sup> .....   | 12 |
| Figura 7. Evolução na produtividade dos reatores em t/m <sup>3</sup> /reator/ano .....   | 13 |
| Figura 8. Fluxograma do processo de produção do PVC via suspensão. ....  | 13 |
| Figura 9 – Fluxograma representativo das etapas deste trabalho .....   | 22 |
| Figura 10. Perfil reacional sem kick na temperatura. ....  | 28 |
| Figura 11. Perfil reacional com kick de a) 5°C e b) 7°C na temperatura. ....   | 29 |
| Figura 12. Avaliação comparativa do tempo final de reação de diversas condições de execução do kick com reações sem o kick.....                        | 30 |
| Figura 13. Tempo para finalizar a reação em função dos kicks estabelecidos. ....   | 30 |
| Figura 14 – Resultados de porosidade em função da condição reacional.....  | 32 |
| Figura 15 – Resultados de densidade aparente em função da condição reacional.....  | 33 |
| Figura 16 – Relação entre o valor K e o peso molecular numérico médio do PVC .....   | 33 |
| Figura 17 – Resultados de valor K em função da condição reacional. ....  | 34 |
| Figura 18 – Resultados de diâmetro médio da resina em função da condição reacional.....  | 34 |
| Figura 19. Obstruções de bocais por mês em função do aumento no volume. ....   | 36 |
| Figura 20. Ilustração da troca térmica no reator de polimerização.....   | 37 |
| Figura 21. Ilustrativo das formas de troca de calor num reator de polimerização.....   | 37 |
| Figura 22. Aumento da produtividade em função da elevação no volume operacional do reator. ....  | 38 |
| Figura 23. Probabilidade normal do efeito normalizado para o tempo de reação. ....   | 44 |
| Figura 24. Influência dos fatores no tempo de reação. ....   | 44 |
| Figura 25. Superfície de contorno para o tempo de reação versus o tempo do início de adição de MVC.....  | 45 |
| Figura 26. Probabilidade normal do efeito normalizado para a densidade aparente. ....  | 46 |
| Figura 27. Influência dos fatores na densidade aparente. ....  | 46 |
| Figura 28. Superfície de contorno para a densidade aparente versus o tempo do início de adição de MVC. ....  | 47 |
| Figura 29. Probabilidade normal do efeito normalizado para a porosidade. ....  | 48 |
| Figura 30. Influência dos fatores na porosidade. ....  | 48 |
| Figura 31. Influência da interação dos fatores na porosidade.....  | 49 |
| Figura 32. Superfície de contorno para a porosidade versus o tempo do início de adição de MVC. ....  | 49 |
| Figura 33. Probabilidade normal do efeito normalizado para o valor K. ....   | 50 |
| Figura 34. Influência dos fatores no valor K. ....   | 51 |
| Figura 35. Superfície de contorno para o valor K versus o tempo do início de adição de MVC. ....   | 51 |
| Figura 36. Influência dos fatores no diâmetro médio. ....  | 52 |
| Figura 37. Influência da interação dos fatores no diâmetro médio.....  | 52 |
| Figura 38. Probabilidade normal do efeito normalizado para o diâmetro médio .....  | 53 |
| Figura 39. Superfície de contorno para o diâmetro médio versus o tempo do início de adição de MVC.....   | 53 |

|  |    |
|--|----|
| Figura 40. Probabilidade normal do efeito normalizado para o teor de grossos.....  | 54 |
| Figura 41. Influência dos fatores no teor de grossos. ....                         | 54 |
| Figura 42. Influência da interação dos fatores no teor de grossos. ....            | 55 |
| Figura 43. Probabilidade normal do efeito normalizado para o teor de finos.....    | 55 |
| Figura 44. Influência dos fatores no teor de finos. ....                           | 56 |
| Figura 45. Influência da interação dos fatores no teor de finos. ....              | 56 |
| Figura 46. Set up do otimizador do Minitab®. ....                                  | 57 |
| Figura 47. Formas da função resposta em função do peso e da meta: .....            | 58 |
| Figura 48. Densidade Aparente.....   | 62 |
| Figura 49. Dados de porosidade.....  | 63 |
| Figura 50. Dados do tempo de reação.....   | 63 |
| Figura 51. Dados do Valor K.....   | 64 |
| Figura 52. Comparação entre as técnicas usadas para aumento da produtividade. .... | 65 |

## LISTA DE TABELAS

|  |    |
|--|----|
| Tabela 1 - Algumas características do PVC .....  | 2  |
| Tabela 2 - Formulação típica para polimerização em suspensão.....                                  | 11 |
| Tabela 3 - Técnicas conhecidas para aumento de produtividade em reatores para produção de PVC..... | 14 |
| Tabela 4 - Redução no tempo de ciclo (adaptado de Saeki e Emura, 2001).....                        | 15 |
| Tabela 5 - Principais técnicas utilizadas para planejamento experimental.....                      | 24 |
| Tabela 6 - Matriz dos experimentos.....  | 40 |
| Tabela 7 – Valores de cada nível. ....   | 40 |
| Tabela 8 – Especificação de qualidade. ....  | 41 |
| Tabela 9 – Resposta do planejamento de experimentos. ....  | 41 |
| Tabela 10 – Erro experimental.....   | 42 |
| Tabela 11– Diâmetro médio da partícula. ....   | 42 |
| Tabela 12 – Restrições da otimização.....  | 59 |
| Tabela 13 – Variáveis utilizadas no otimizador do Minitab® .....                                   | 60 |

## 1. Introdução

Melhorar a eficiência dos processos em busca da maximização dos resultados se tornou mandatório na indústria química e petroquímica, principalmente pela necessidade de sobrevivência das companhias, hoje cada vez mais inseridas no mercado globalizado. Produção, qualidade, custos, meio-ambiente, responsabilidade social e segurança são vetores presentes em qualquer processo e maximizar resultados implica em dispor destas variáveis na direção, no sentido e em intensidades específicas de forma que a sinergia entre elas seja a maior possível.

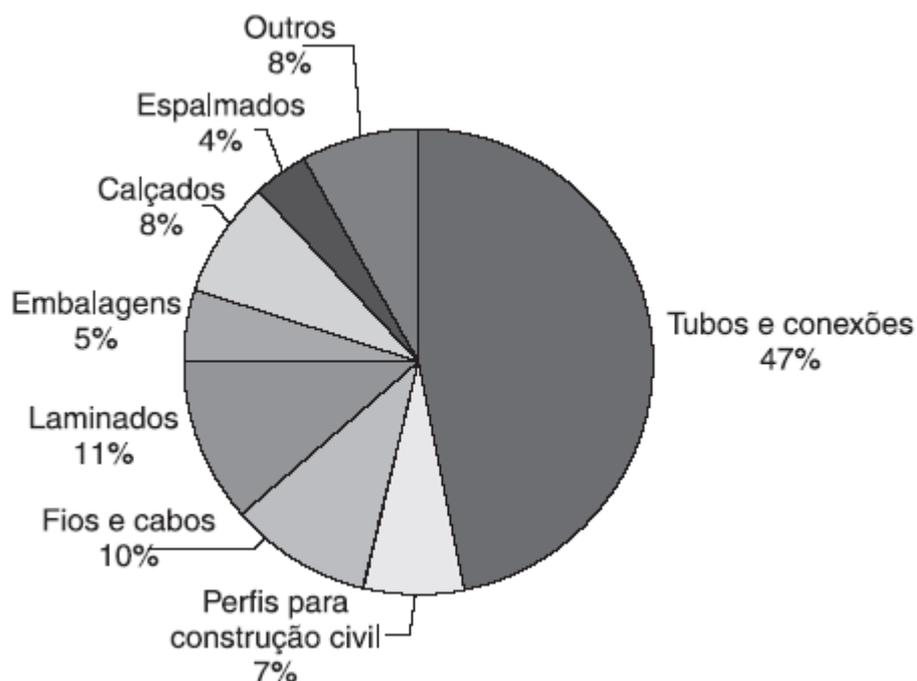
A otimização dos processos aliada aos fundamentos da engenharia química são ferramentas preciosas que auxiliam o engenheiro a extrair o máximo de um processo específico contribuindo para a geração de riquezas e crescimento da companhia.

Este trabalho é voltado para a análise técnica de um processo específico da produção de poli (cloreto de vinila) (PVC) com objetivo de aumentar sua produtividade, sem comprometer a qualidade do produto final nem a segurança operacional e fornecendo melhores condições operacionais para operação deste processo. Mais especificamente, o trabalho versará sobre a planta de polimerização da Unidade de Poli (cloreto de vinila) (UPVC) da Braskem, em Marechal Deodoro (AL).

O PVC é o segundo termoplástico mais consumido no mundo. Em 2001 a demanda por resina superou 27 milhões de toneladas para uma capacidade de oferta instalada de 31 milhões de toneladas. Dessa demanda total, 22% foram consumidos nos Estados Unidos, 22% nos países da Europa Ocidental e 7% no Japão. (Nunes, L. et al, 2002). Alta resistência à chama e ao impacto, boa isolamento térmica, capacidade de formação de peças tanto rígidas quanto muito flexíveis (com plastificante) e semelhança a couro fazem do PVC uma resina muito versátil. Em função da necessidade de aditivação da resina, ele pode ter suas características alteradas dentro de um amplo espectro de propriedades em função da aplicação final, variando desde o rígido ao extremamente flexível, passando por aplicações que vão desde tubos e perfis rígidos para uso na construção civil até brinquedos e laminados flexíveis para acondicionamento de sangue e plasma (Nunes, L. et al, 2002).

A grande versatilidade do PVC também se deve, em parte, à sua adequação aos diversos processos de moldagem, podendo ser injetado, extrudado, calandrado, espalmado, dentre outros. Sendo a resina de PVC 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 (Nunes, L. et al, 2002). A Figura 1 ilustra a participação do PVC nos principais mercados do Brasil.



Fonte: Abivinila.

**Figura 1. Principais aplicações do PVC no Brasil, em 2001**

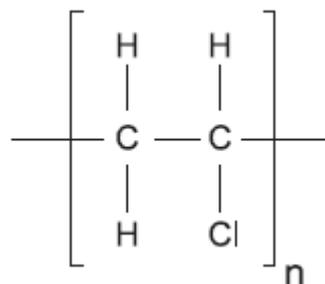
Algumas das principais características físicas do PVC estão apresentadas na Tabela 1. (Mano, Eloísa Biasotto, 1995 e Nunes, L. et al, 2002).

**Tabela 1 - Algumas características do PVC**

|                        |                                       |
|------------------------|---------------------------------------|
| Peso Molecular         | 50.000 a 100.000 g/gmol               |
| Massa específica       | 1,39 g/cm <sup>3</sup>                |
| Índice de refração     | 1,53 a 1,56                           |
| Tg (transição vítrea)  | 81 oC                                 |
| Cristalinidade         | 5 a 15%                               |
| Resistência à tração   | 33 a 70 MPa                           |
| Alongamento na ruptura | 2 a 40 % mm/mm                        |
| Resistência à flexão   | 62 a 100 MPa                          |
| Resistência ao impacto | 25 a 1500 J/m                         |
| Condutividade térmica  | 0,14 a 0,28 W/m.°C                    |
| Calor específico       | 0,8 a 0,9 J/g.°C                      |
| Características        | termoplástico, incolor e transparente |

57% da estrutura molecular do PVC são obtidas a partir de insumos provenientes do sal marinho ou da terra (salgema), e somente 43%, de insumos provenientes de fontes não renováveis como o petróleo e o gás natural. Estima-se que somente 0,25% do suprimento mundial de gás e petróleo são consumidos na produção do PVC. Vale ressaltar que existe tecnologia disponível para a substituição dos derivados de petróleo e gás pelos de álcool vegetal (cana de açúcar e outros). O cloro presente na estrutura molecular do PVC é proveniente do sal marinho ou salgema ou cloreto de sódio, uma fonte praticamente inesgotável de matéria-prima. A presença do átomo de cloro em sua estrutura molecular torna o PVC um polímero naturalmente resistente à propagação de chamas, contribuindo para aplicações nas quais o retardamento à chama é item desejado, tais como em fios e cabos elétricos, eletrodutos e forros/revestimentos residenciais. Além disso, o grande teor de cloro presente na estrutura molecular do PVC torna sua molécula polar, o que aumenta sua afinidade e permite sua mistura com uma gama muito maior de aditivos do que a de qualquer outro termoplástico, possibilitando a preparação de formulações com propriedades e características perfeitamente adequadas a cada aplicação. O átomo de cloro atua ainda como um marcador nos produtos de PVC, permitindo a separação automatizada dos resíduos de produtos produzidos com esse material de outros plásticos em meio ao lixo sólido urbano, facilitando, assim, sua separação para reciclagem.

Produzido pela polimerização, via radicais livres, do mono cloreto de vinila, o PVC tem a seguinte estrutura:

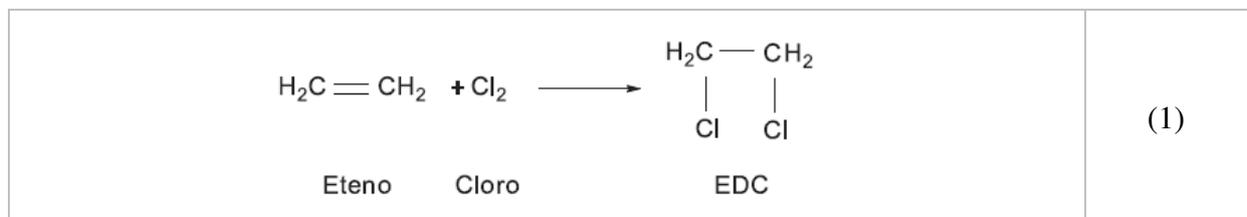


**Figura 2. Estrutura molecular do PVC.**

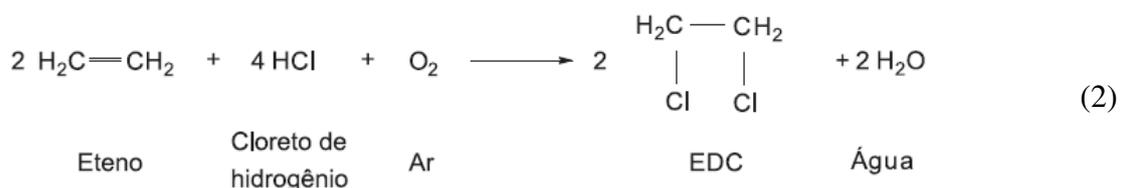
Para a obtenção do poli (cloreto de vinila) é necessário produzir seu monômero – o MVC (cloreto de vinila). Atualmente duas rotas comerciais são usadas para isto: A rota do acetileno e a rota do eteno/cloro. A rota do eteno/cloro ou processo balanceado é a mais amplamente utilizada em escala mundial, enquanto a rota do acetileno teve importância até meados da década de 1960, principalmente na Europa Ocidental. Apesar de a rota do acetileno apresentar a vantagem de menor custo de instalação da planta de produção, o custo do

acetileno derivado do petróleo é maior do que o custo com eteno, o que a torna economicamente pouco viável. Entretanto, permanece como alternativa devido à possibilidade de obtenção do acetileno a partir de outras matérias-primas. Vale destacar que se encontra em fase experimental uma planta de produção de cloreto de vinila a partir do etano, processo bastante viável economicamente, já que se trata de um insumo mais barato do que eteno.

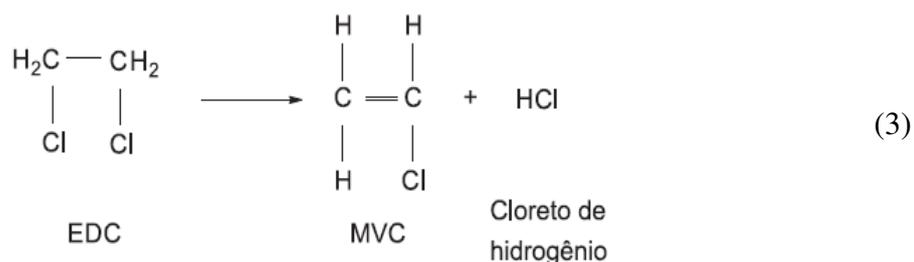
O processo balanceado consiste em duas rotas de produção do MVC interdependentes, ambas baseadas no produto intermediário 1,2-dicloroetano ou simplesmente EDC. A Equação (1) mostra a primeira rota de obtenção do EDC, conhecida como cloração direta. Essa reação normalmente se processa a temperaturas na faixa de 50 a 70°C e sob pressões de 4 a 5 atm nos processos de fase líquida, enquanto nos processos de fase gasosa a temperatura e a pressão variam, respectivamente, entre 90 e 130°C e 7 e 10 atm.



A Equação (2) mostra a segunda rota de obtenção do EDC, conhecida como oxicloração. Nessa reação, o eteno reage com cloreto de hidrogênio na presença de oxigênio, normalmente proveniente do ar atmosférico, e cloreto de cobre como catalisador, a temperaturas na faixa de 250 a 350°C. Aumentos no rendimento dessa reação podem ser conseguidos com a injeção de oxigênio em adição ao ar atmosférico, aumentando sua pressão parcial no meio reacional.



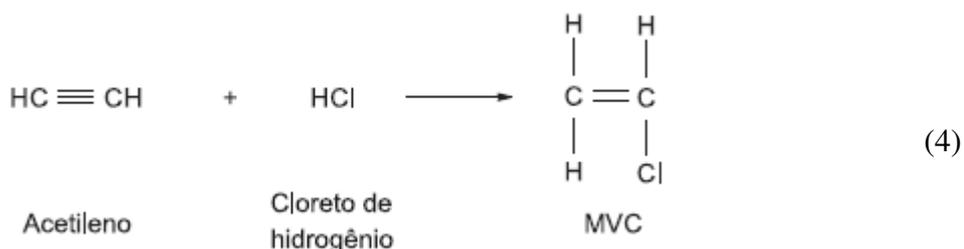
Ambas as correntes de EDC convergem para sua reação de craqueamento, na qual são obtidos MVC e cloreto de hidrogênio. Essa reação, esquematizada na Equação (3), é realizada em fornalhas, sob temperaturas na faixa de 470 a 540°C. A pressão de entrada da corrente de EDC na fornalha se situa em dois patamares a depender da empresa: algumas definem pressões na faixa de 24 a 26 atm, enquanto processos alternativos de outras companhias definem pressões bastante menores que variam entre 7 a 10 atm.



Taxas normais de rendimento dessa reação se situam na faixa de 60 a 70%. O aumento da taxa de conversão implica redução da vazão, sendo, portanto, economicamente mais interessante a operação em taxas de conversão mais baixas, com conseqüente necessidade de recuperação e reciclagem do EDC.

Já na rota do acetileno, este pode ser obtido a partir da reação de hidratação do carbureto de cálcio, tal como esquematizado na Equação (4).

O processo de hidrocloração do acetileno foi o processo preferencial de obtenção do monômero cloreto de vinila até a década de 1960, mas vem sendo adotado pela China, devido à grande disponibilidade de carvão neste País. Esse processo é baseado na reação do acetileno com cloreto de hidrogênio na presença de cloreto de mercúrio como catalisador. Apesar de menor custo em relação à rota eteno/cloro este processo é muito mais poluente devido à forte geração de resíduos contendo mercúrio.



Tanto a conversão quanto o rendimento dessa reação são altos, na faixa de 95 a 99%. As condições de reação são normalmente temperaturas na faixa de 90 a 140°C e pressões entre 1,5 e 1,6 atm.

## 2. Breve Descritivo Sobre o Processo de Produção de PVC

O PVC pode ser produzido pelos processos de emulsão, massa e suspensão. Este último representa em torno de 80% dos processos atuais (Saeki e Emura, 2001).

O processo em suspensão é realizado em reatores operando em regime a batelada. Consiste na dispersão de gotas de cloreto de vinila (MVC) líquido em água, por agitação vigorosa, estabilizadas por um colóide protetor. Este processo pode ser dividido em 05 etapas:

- a) Carga do reator;
- b) Reação;
- c) Recuperação do monômero não reagido;
- d) Pós-tratamento da lama;
- e) Centrifugação e secagem da lama.

A carga do reator consiste na adição de água, produtos químicos e MVC no reator. Inicialmente água desmineralizada e agentes dispersantes químicos são carregadas. Os iniciadores podem ser carregados no início da carga ou durante a reação. É realizado vácuo no reator para a retirada do oxigênio remanescente. Isto não é necessário em plantas que operam com a tecnologia de reator fechado. Por fim, MVC é adicionado e inicia-se o aquecimento do reator alinhando vapor para a camisa. Esse é o momento que caracteriza o início da reação. A temperatura de reação pode variar entre 50 a 70 °C (é função do tipo de resina), o que acarreta numa pressão entre 7 e 11 kg/cm<sup>2</sup>. Alguns processos, na etapa de aquecimento, não usam vapor direto na camisa, mas aquecem a água e realizam a carga simultânea com MVC. Isto elimina a etapa de aquecimento no reator e reduz a fadiga do material da camisa, aumentando a segurança operacional dos reatores.

As gotas de monômero conterão o iniciador dissolvido, uma vez que este é escolhido de modo a ser solúvel em monômero e pouco solúvel em água. No aquecimento, o iniciador se decompõe rapidamente e a reação é iniciada. Após certo período é necessário resfriar o reator, pois calor começa a ser gerado pela reação fortemente exotérmica. Esta reação obedece ao mesmo mecanismo das reações de polimerização por adição via radicais livres, que inclui as etapas de iniciação, propagação, transferência de cadeia para pequenas moléculas e terminação bimolecular.

A etapa de iniciação consiste basicamente no rompimento da molécula de iniciador gerando dois radicais livres e no ataque ao centro ativo da molécula de monômero. O iniciador é em geral uma substância de fácil decomposição.

Na etapa propagação da cadeia polimérica, ocorre a adição de moléculas de monômero ao radical livre da cadeia em crescimento.

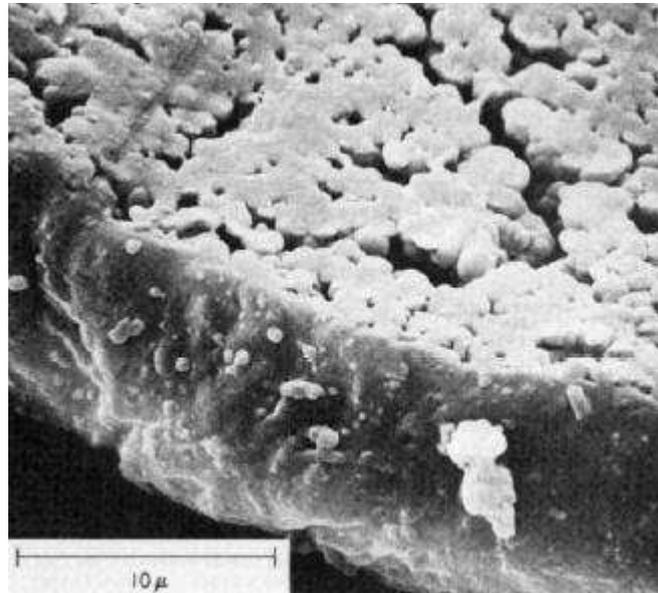
A etapa de terminação consiste na eliminação do centro ativo da molécula, por meio da combinação de duas cadeias poliméricas em crescimento, do desproporcionamento entre duas cadeias poliméricas em crescimento ou de uma reação de transferência de cadeia na qual o radical polimérico em crescimento reage com o MVC para produzir uma molécula de polímero e um radical livre monomérico.

As resinas de PVC obtidas pelo processo de polimerização em suspensão consistem em partículas com diâmetro normalmente na faixa de 100 a 200  $\mu\text{m}$ , partículas essas de estrutura interna bastante complexa. Essa faixa de tamanho de partícula é adequada tanto do ponto de vista das dificuldades de manipulação e riscos ocupacionais, no caso de partículas muito pequenas, quanto no sentido de evitar instabilidades na suspensão (a ponto de solidificar a carga no reator), no caso de partículas muito grosseiras.

A Figura 3 mostra uma partícula ou grão de PVC obtido pelo processo de suspensão tal como aparece no Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV). Se essa partícula é cortada de modo a revelar sua estrutura interna, tal como mostrado na micrografia da Figura 4, observa-se que seu interior é formado de aglomerados de pequenas partículas com diâmetro na faixa de 1  $\mu\text{m}$ , chamadas de partículas primárias. Observa-se facilmente na Figura 4 que o volume entre essas partículas primárias é o responsável pela porosidade da resina, característica essa que torna o processo de incorporação dos aditivos ao PVC possível, por meio da ocupação desse volume livre.



**Figura 3. Partículas de PVC (vista através de MEV-200x)**



**Figura 4 - Micrografia de uma partícula de PVC obtido pelo processo de polimerização em suspensão  
Ela foi cortada de modo a exibir sua estrutura interna e observada através do Microscópio Eletrônico de Varredura<sup>1</sup>. Observam-se a membrana (abaixo) e as partículas primárias (acima), bem como a porosidade interna da resina.**

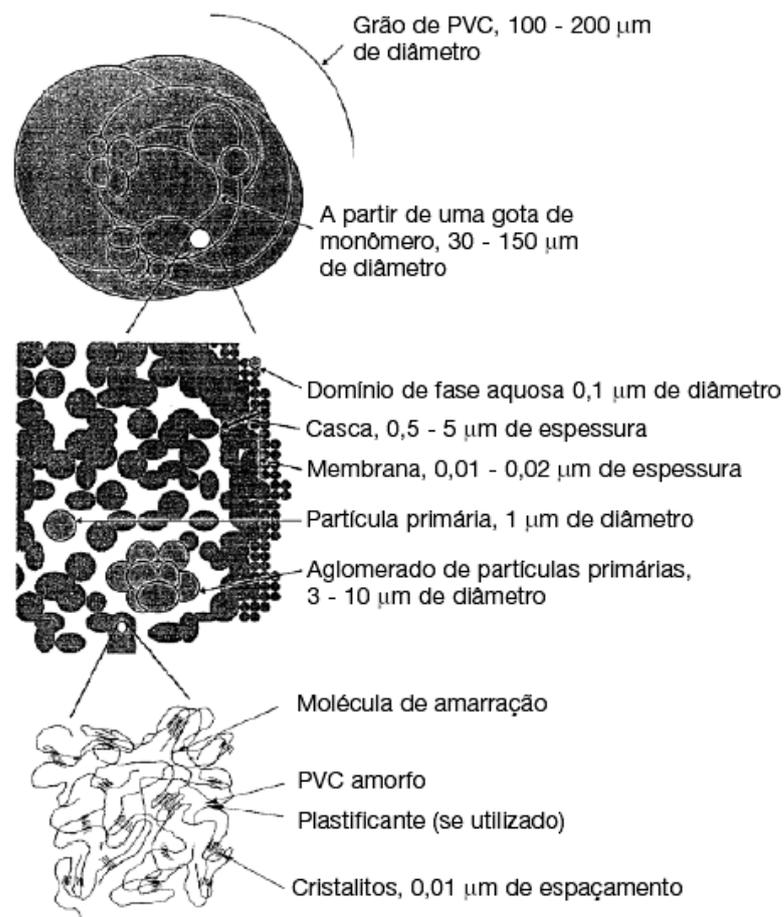
As partículas primárias são formadas durante o processo de polimerização em suspensão porque o PVC é insolúvel em seu próprio monômero. Essa característica de insolubilidade do polímero no monômero é rara no universo dos polímeros conhecidos, e é ela que confere ao PVC algumas de suas características únicas, impossíveis de serem observadas em outros polímeros.

---

<sup>1</sup> Extraído de Nass, L. I.; Heiberger, C. A. (editores) (1986). Encyclopedia of PVC - Volume 1: Resin manufacture and properties.

Durante o processo de polimerização em suspensão ocorre a dispersão em água das gotas de monômero, sendo que um colóide protetor, normalmente um poli(álcool vinílico) ou PVAL, de grau de hidrólise variável, forma uma fina membrana pericelular com espessura na faixa de 0,01 a 0,02  $\mu\text{m}$ . O trabalho de Davidson e Witenhafer mostrou que essa membrana é, na verdade, formada por um copolímero grafitizado de cloreto de vinila no PVAL. Nos estágios iniciais do processo de polimerização, partículas de PVC são depositadas sobre essa membrana tanto a partir do lado da fase aquosa quanto do lado do monômero, formando uma membrana de espessura da ordem de 0,5 a 5  $\mu\text{m}$ .

A precipitação das partículas primárias ocorre a partir de cerca de 2% de conversão. Acima desse valor, essas espécies passam a se aglomerar, formando aglomerados de partículas primárias de cerca de 3 a 10  $\mu\text{m}$  de diâmetro. A Figura 5 representa as espécies encontradas na morfologia de partícula do PVC.



**Figura 5 - Representação esquemática das espécies presentes na morfologia de partícula do PVC obtido pelo processo de polimerização em suspensão<sup>2</sup>**

<sup>2</sup> Extraído de Summers, J. W. (1997). A review of vinyl technology.

Encontramos ainda em Xie et al (1990) uma sumarização do mecanismo de formação dos grãos de PVC em seis estágios, conforme a seguir:

- ✓ **Estágio 01:** Macrorradicais ou macromoléculas com um comprimento de cadeia maior do que um valor crítico começa a precipitar da fase monomérica (a  $\approx 0,001\%$  de conversão);
- ✓ **Estágio 02:** A agregação de macrorradicais e de macromoléculas após a precipitação produz macro domínios (0,01-0,02  $\mu\text{m}$  a  $< 0,01\%$  de conversão). O microdomínio ainda não está bem definido;
- ✓ **Estágio 03:** A agregação dos microdomínios produz o domínio (0,1-0,3 $\mu\text{m}$  a  $< 1\%$  de conversão) estabilizado por carga negativa. Este estágio se completa a 5-10 % de conversão;
- ✓ **Estágio 04:** Agregação e crescimento dos domínios causam a formação das partículas primárias até a formação de redes contínuas nas gotas (15-30 % de conversão);
- ✓ **Estágio 05:** Partículas primárias crescem e se agregam até o desaparecimento da fase livre de monômero. O diâmetro final das partículas primárias é 1,2-1,5  $\mu\text{m}$  a 50-70 % de conversão;
- ✓ **Estágio 06:** As partículas primárias se fundem juntas em aglomerados (1,2-1,5  $\mu\text{m}$ ) até que o limite de conversão seja atingido.

Não existe fronteira bem definida entre os estágios; dois estágios vizinhos podem ocorrer simultaneamente durante a polimerização.

Ao atingir aproximadamente 75% de conversão, a fase líquida desaparece e a gota passa a ser constituída de apenas uma fase predominantemente sólida com certo conteúdo de MVC em conversão. A conversão deste ponto é denominada conversão crítica. Neste ponto inicia-se a etapa de queda de pressão no reator.

Uma queda no valor (pré-determinado) da pressão indica que a conversão desejada foi atingida. Neste momento o reator é despressurizado e parte do monômero não reagido é removida. Este MVC é tratado e retorna ao processo misturado com monômero virgem.

Grande parte do monômero que não reagiu é recuperado pelo sistema de degasagem, porém é possível termos até 30.000 ppm de MVC remanescente na lama de PVC formada. A literatura faz referência à remoção do MVC residual por tratamento com vapor em regime de batelada, conduzida a temperaturas na faixa de 50 a 95 °C e pressões entre 100 – 600 mmHg

durante 15 a 90 minutos ou em uma coluna, onde a suspensão (PVC/água) e vapor escoam contracorrente. A lama (PVC + água) passa por um processo de stripping, no qual o restante o monômero não reagido é removido. A água é então separada por centrifugação, e o bolo úmido resultante é enviado ao secador, de onde o PVC sai pronto para ser armazenado em silos e comercializado. Ultimamente tem se buscado minimizar o conteúdo de monômero não reagido presente na lama de PVC, nos efluentes, nas resinas de PVC e nas embalagens, pois sendo o MVC um produto tóxico a elevação dos níveis deste na resina limita sua aplicação.

A Tabela 2 apresenta uma formulação típica para polimerização em suspensão, numa base de 27.000 l de MVC (reator de 60 m<sup>3</sup>; resina VK67). Por exemplo, são colocadas 1,11 vezes mais água do que MVC.

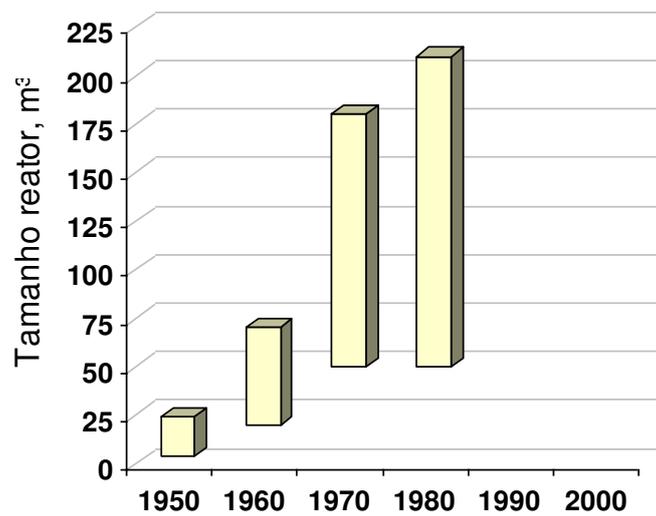
Antes do rápido começo da polimerização é necessário obter uma boa dispersão dos ingredientes e a distribuição homogênea do iniciador reduzindo o número de *fish-eyes*, (segundo a norma ASTM D-3596 “*fish-eyes*” são partículas duras que não se plastificam quando submetidas a condições específicas de processamento), e melhorando a porosidade e a distribuição granulométrica da resina.

**Tabela 2 - Formulação típica para polimerização em suspensão.**

| <b>Ingrediente</b>     | <b>Proporção</b>           |
|------------------------|----------------------------|
| Água                   | 1,11                       |
| MVC                    | 1                          |
| Dispersante primário   | 0,015                      |
| Dispersante secundário | 2,36 x 10 <sup>-4</sup> kg |
| Iniciador              | 2,74 x 10 <sup>-4</sup> kg |

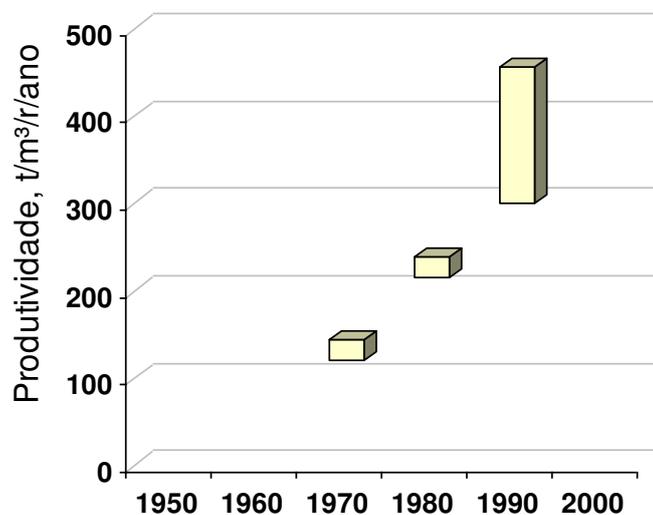
Para manter a temperatura do reator constante, são necessários sistemas precisos para controlar a refrigeração. Normalmente os reatores são envolvidos por uma camisa, onde circula água de refrigeração. Também são utilizadas chicanas internas refrigeradas com água. A troca térmica é o principal fator limitante da produtividade do reator. Condensadores de refluxo (Saeki e Emura, 2001) podem ser acoplados aos reatores a fim de expandir a área de retirada do calor reacional. Eles condensam o MVC da fase gasosa do reator fazendo-o retornar na forma líquida. Com isso pode-se reduzir o tempo de reação de 11 para até 3,5 h, aumentando muito a produtividade com investimentos marginais. Tecnologias modernas utilizam camisas internas de alto desempenho obtendo a mesma eficiência dos condensadores

de refluxo. Um o ciclo de produção de um reator de polimerização em bateladas tem duração típica de 6 à 15h. A Figura 6 mostra, através de faixas, a evolução dos tamanhos dos reatores de polimerização utilizados na produção de PVC, enquanto a Figura 7 mostra os intervalos de produtividade atingidos pelos produtores até a década de 90 (Saeki e Emura, 2001).



**Figura 6. Evolução no tamanho dos reatores em m<sup>3</sup>**

Estima-se que atualmente a produtividade referência esteja em torno de 700 t/m<sup>3</sup>/reator/ano devido à implantação de diversas tecnologias como carga aquecida, tecnologia de reator fechado, dosagem contínua de iniciadores e projetos de camisas de refrigeração mais eficientes do que as existentes nos anos anteriores a 2000.



### Figura 7. Evolução na produtividade dos reatores em t/m<sup>3</sup>/reator/ano

A Figura 8 apresenta o diagrama simplificado de um processo de produção de PVC, via suspensão, muito utilizado nas décadas de 1980-1990. As letras representam alguns dos principais equipamentos descritos logo a seguir.

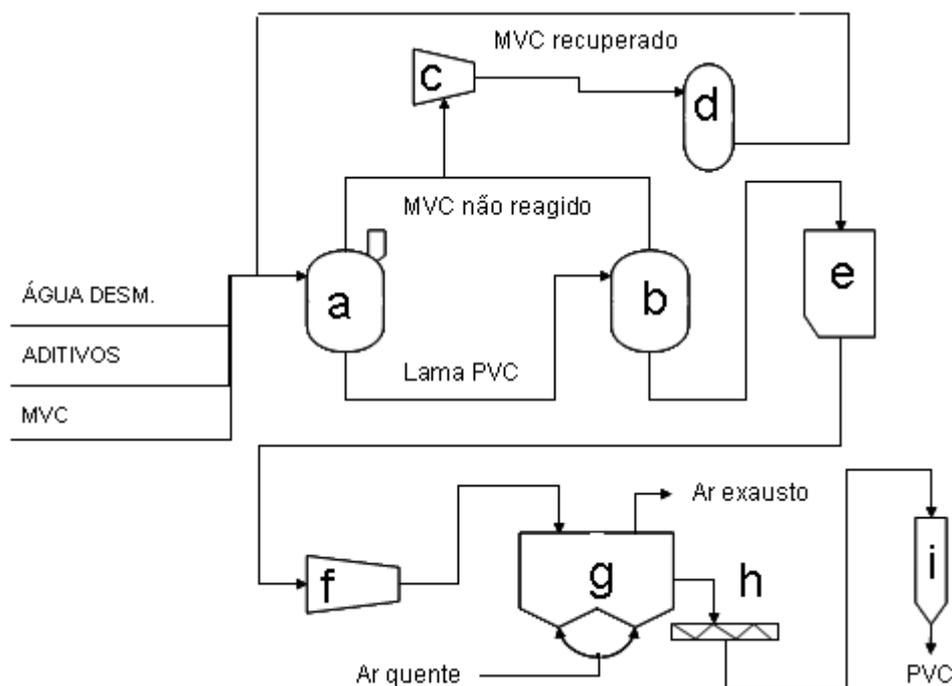


Figura 8. Fluxograma do processo de produção do PVC via suspensão.

O reator de polimerização (a) é onde ocorre a reação de formação do PVC. Acoplado ao mesmo está um condensador de refluxo cujo objetivo é auxiliar na remoção do calor gerado nesta reação. Após a mesma a lama contendo água e PVC é encaminhada para o pós-reator (b). Nele extrai-se o residual de MVC contido na lama. Este MVC não reagido é recuperado através de compressão (c) e liquefação (d) retornando ao processo para uma nova reação. A lama tratada vai para o tanque de lama (e) que alimenta a centrífuga (f) e o secador de leito fluidizado (g). A finalidade destes é, respectivamente, de retirar a umidade e secar o bolo úmido de PVC. Após a secagem a resina de PVC é peneirada (h) para eliminação de partículas grossas, para então seguir até os silos (i) de onde estará pronta para ser distribuída para os clientes finais.

### 3. Aumento da Produtividade em Reatores de Polimerização

A demanda por processos mais produtivos é contínua na indústria petroquímica, principalmente em função dos recentes avanços tecnológicos que permitem explorar mais de máquinas e equipamentos. Atualmente a produtividade dos reatores que possuem CR (Condensador de refluxo) está em 300 t/m<sup>3</sup>/reator/ano; deseja-se elevar este valor. É necessária, para isto, a implantação de técnicas específicas. Na tabela 3, encontram-se algumas dessas técnicas, que estão disponíveis na literatura, para aumentar a produtividade de reatores de polimerização para produzir PVC. Nem todas são exequíveis em curto prazo, pois dependem de investimentos ou geram efeitos colaterais na qualidade da resina produzida que podem gerar a necessidade de novos ajustes nem sempre fáceis de serem realizados.

**Tabela 3 - Técnicas conhecidas para aumento de produtividade em reatores para produção de PVC**

| Rota  | Forma                             | Operacionalização                     |
|---|-----------------------------------|---------------------------------------|
| Aumento na conversão                            | Elevação de temperatura           | Formulação                            |
|   | Redução na pressão de terminação  | Formulação                            |
| Aumento do volume reacional                     | Aumento do número de reatores     | Novos reatores                        |
|   | Aumento do volume do reator       | Formulação                            |
|   | Carga de MVC adicional            | Formulação                            |
| Redução do down time                            | Aumento de disponibilidade        | Automação                             |
|   |                                   | Manutenção                            |
|   | Eliminação e/ou redução de etapas | Carga simultânea                      |
|   |                                   | Carga aquecida                        |
|   |                                   | Vaso Blowdown                         |
|   |                                   | Tecnologia de Reator Fechado          |
| Redução do tempo de reação<br><br>Q = Ud.A.LMTD | Aumento da área                   | Uso de CR                             |
|   |                                   | Loop externo                          |
|   | Aumento do Ud                     | Aumento vazão de água de resfriamento |
|   |                                   | Redução de incrustações               |
| Camisa externa alto desempenho                  |                                   |                                       |
| Aumento do LMTD                                 | Camisa interna meia cana          |                                       |
| Redução do Cp                                   | Uso de água gelada na chicana     |                                       |
|   | Gás refrigerante direto @-30°C    |                                       |
|   |                                   | Otimização coquetel iniciador         |
|   |                                   | Dosagem contínua de iniciador         |

A produtividade dos reatores pode ser definida em termos de toneladas extraídas por metro cúbico de reator em 1 ano ou t/m<sup>3</sup>.r.ano. Como o processo de produção opera em regime de batelada, a produtividade é dada pela Equação (6):

$$P = \frac{P}{\Phi_r} * \frac{F_{op}}{V_r} * h \quad (6)$$

Onde:

$P$  = produtividade do reator em t/m<sup>3</sup>.r.ano;

$p$  = produtividade do reator em t/batelada;

$\theta_r$  = tempo completo de ciclo do reator em horas, em horas/ciclo;

$h$  = horas no ano = 8760 horas;

$F_{op}$  = fator operacional em %, i.é., tempo efetivo no qual o reator está operando<sup>3</sup>;

$V_r$  = volume disponível do reator em m<sup>3</sup>;

Pode-se ainda descrever o tempo completo de ciclo do reator como sendo:

$$\theta_r = \theta_{reação} + \theta_{downtime} \quad (7)$$

Onde:

$\theta_{reação}$  = tempo gasto para reagir uma batelada, em horas;

$\theta_{downtime}$  = tempo gasto para preparar o reator para uma nova batelada, em horas.

O tempo de downtime pode ser ainda decomposto nas seguintes etapas:

$$\theta_{downtime} = \theta_{recuperação\ MVC} + \theta_{transferência\ lama} + \theta_{limpeza} + \theta_{outros} \quad (8)$$

$\theta_{recuperação\ do\ MVC}$  = tempo gasto para retirar o monômero não reagido, em horas;

$\theta_{transferência\ de\ lama}$  = tempo gasto para transferir a lama produzida, em horas;

$\theta_{limpeza}$  = tempo gasto para limpar e preparar o reator, em horas;

$\theta_{outros}$  = tempo gasto com outras atividades, como realizar vácuo no reator,....

A Tabela 4 mostra a evolução da redução nos tempos das etapas da batelada de polimerização em suspensão:

**Tabela 4 - Redução no tempo de ciclo (adaptado de Saeki e Emura, 2001)**

---

<sup>3</sup> Normalmente, o reator opera 8.400 horas no ano. Nas horas restantes ele está parado para manutenção ou não está operando por motivos diversos, por exemplo: parada para manutenção geral da fábrica ou falta de energia elétrica.

| Operação                              | 1960s | 1980s      | 2000 |
|---------------------------------------|-------|------------|------|
| Carga e aquecimento                   | 0,5   | 0,8 - 1,7  | 0,5  |
| Polimerização                         | 13,0  | 4,7 - 6,7  | 4,0  |
| Recuperação do MVC e descarga da lama | 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 total                  | 18,0  | 7,0 - 11,3 | 5,5  |

Observa-se que o tempo de reação (ou polimerização) representa mais de 70% do tempo total do ciclo de produção da batelada. Assim, pequenas reduções neste tempo podem representar significativo aumento na produtividade, se comparado às reduções nos demais tempos do ciclo.

Para aumento de produtividade do reator as opções seriam:

- a. Reduzir o tempo de reação da batelada;
- b. Reduzir o tempo de down time do reator;
- c. Elevar a carga para o reator;
- d. Elevar a conversão da reação para um mesmo tempo de ciclo.

### 3.1. Reduzindo o tempo de polimerização

Em termos técnicos, a troca térmica é o principal fator limitante na produtividade de reatores que operam com reações exotérmicas. Para manter a temperatura do reator sob controle, são necessários sistemas precisos para o controle da refrigeração. Normalmente os reatores são envolvidos por uma camisa, onde circula água de refrigeração. Também são utilizadas chicanas internas refrigeradas com água gelada ou fria. Entretanto, diversas outras possibilidades são discutidas na literatura, tais como uso de jaqueta modificada com disponibilidade de maior área de troca térmica, polimerização com loop externo, uso de CR, aumento da razão L/D dos reatores, redução das incrustações das camisas via limpeza química, aumento na vazão de água de refrigeração, redução da espessura da camisa dos reatores, dentre outros.

### 3.2. Reduzindo o tempo de down time do Reator

Para reduzir este tempo é necessário à introdução de novas técnicas e equipamentos para acelerar o preparo do reator para a próxima reação.

Por exemplo, a operação do reator em modo fechado, ou seja, através da utilização da tecnologia de reator fechado<sup>4</sup>, permite eliminar etapas do ciclo do reator, tais como: a necessidade de fazer vácuo para retirada do oxigênio bem como a recuperação à vácuo que é feita para retirar eventual monômero remanescente na atmosfera do reator após a etapa de recuperação deste. Neste caso são necessários investimentos que permitam realizar a carga de produtos químicos ao reator no modo fechado e sistemas automáticos de lavagem das paredes e dos dispositivos internos dos reatores.

Realizar carga previamente aquecida e simultânea é outra forma de reduzir o down time. Melhorias de automação e manutenção, instalação de vasos que permitam uma rápida transferência da lama produzida no reator (vasos “blow down”), melhoria nos internos dos reatores e uso de anti-incrustante também elevam a continuidade operacional aumentando a produtividade.

### **3.3. Elevando a Carga do Reator**

Aumento no volume operacional da batelada é limitado pela capacidade física do reator e da dinâmica reacional como formação de espuma na reação e obstrução de bocais e carretéis do topo dos reatores. Esta ação deve ser realizada com critério e boa avaliação dos impactos físicos.

### **3.4. Elevando a Conversão da Batelada**

A conversão é definida pelo par (pressão x temperatura) ao final da reação. Quanto menor a pressão de terminação e maior a temperatura de terminação maior será a conversão obtida. Limitações desta ação envolvem parâmetros de qualidade do produto final que está diretamente relacionada à formulação utilizada na reação.

### **3.5. Reduzindo perdas**

Outra forma de aumentar a produtividade é reduzir as perdas de produto já polimerizado. As perdas podem ocorrer em qualquer processo, embora é extremamente recomendado o controle rigoroso das mesmas. Elas podem ser rotineiras e inerentes à tecnologia do processo produtivo (limpeza de reatores) ou podem ser eventuais: decorrentes de falhas internas (quebra de equipamentos, erros operacionais,...) ou externas (ocasionadas por interrupção no

---

<sup>4</sup> Tecnologia usada para aumentar a produtividade do reator, reduzir emissões para atmosfera, evitar exposição do homem e elevar a segurança operacional do processo. Em geral, nesta tecnologia, o reator é aberto para inspeção cerca de 1 a 2 vezes ao ano. Isto significa uma vez a cada 500 ou mais ciclos. Em tecnologias mais antigas a abertura do reator se dá após cada batelada.

fornecimento de energia elétrica, por exemplo). Perdas anuais acima de 1% da respectiva produção são indicadores de ineficiência do processo.

Na literatura consultada encontramos outras abordagens que envolvem os itens expostos acima. Longeway e Witenhafer (2000) propuseram variar a temperatura de reação na polimerização via programador de temperatura a fim de elevar a produtividade dos reatores reduzindo o tempo para atingir uma conversão de 80%. A proposta é baseada num maior aproveitamento da troca térmica disponível no início da polimerização; quando a taxa de reação é muito maior do que no final. Para isto eles conduziram reações em reator de 40 m<sup>3</sup> utilizando uma rampa no controle da temperatura, iniciando com 57°C a 0% de conversão indo até 36°C a 80% de conversão. Obtiveram uma redução de 27% no tempo reacional com uma eficiência de 72% na troca térmica. Em relação à qualidade do produto final citam apenas que com a implantação do programador é possível controlar o peso molecular final.

Giudici e Pinto (2001) afirmam que para reduzir o tempo de reação é necessário conduzir a reação sob uma taxa de polimerização constante e consistente com a capacidade de remoção de calor do sistema de refrigeração. Para alcançar isto várias estratégias poderiam ser usadas: uma delas seria a programação de temperatura, ou seja, mudar a temperatura ao longo da reação de forma a manter a taxa reacional constante. Isto seria possível através da manipulação da temperatura e da vazão do fluido refrigerante o que em termos de escala industrial não é uma tarefa fácil. Esta operação requereria alternâncias dos ciclos de aquecimento e resfriamento tornando o processo mais inseguro e de difícil controle. Outras estratégias foram desenvolvidas, tais como remover o calor reacional gerado através da evaporação e condensação externa (Pinto, 1990). Mesmo assim as variações de temperatura podem afetar negativamente a qualidade do produto uma vez que provocam aumento na polidispersão (larga distribuição do peso molecular). A estratégia final adotada pelos autores refere a conduzir a polimerização isotermicamente usando um coquetel de iniciadores a fim de distribuir a liberação de calor ao longo da reação.

Usando um modelo matemático disponível na literatura (Xie et al, 1991), Giudici e Pinto (2001) citam ser possível reduzir o tempo de polimerização do MVC, através do uso otimizado de um coquetel de iniciadores, em até 30% se comparado ao uso de um único iniciador. Os experimentos foram realizados em reator com volume de 20 m<sup>3</sup>.

Saeki e Emura (2001) citam que a tecnologia de CR foi desenvolvida para aumentar a produtividade dos reatores. A qualidade do produto final indicada, por exemplo, pela baixa densidade aparente, pela ocorrência de partículas mal formadas e contaminação é um problema enfrentado pelos produtores ao usar esta tecnologia.

O uso do CR é bem conhecido; na polimerização de certos monômeros vinílicos ele é empregado de modo a aumentar a área de troca térmica do sistema, possibilitando, desta forma, a realização de bateladas com menores tempos de reação. O vapor incluindo o monômero entra no condensador e retorna como condensado. A eliminação do acúmulo de calor se dá pela privação do PVC do calor latente de evaporação. Essa tecnologia, no entanto, não se disseminou logo nas plantas de PVC em função dos problemas de formação de crostas e aglomerados no interior dos tubos, tornando perigosa a operação do equipamento e comprometendo a qualidade da resina. A disseminação da tecnologia em plantas de PVC aconteceu somente a partir da década de 80.

O uso do CR na produção do PVC somente se torna uma boa prática se combinado com etapas que previnam a polimerização no interior dos tubos. Sem nenhuma proteção, o condensador só tem autonomia para um ou 02 ciclos antes de ter seus tubos obstruídos. Nas bateladas com CR ocorre um considerável borbulhamento nos primeiros estágios. Este borbulhamento é devido à instabilidade das gotículas de monômero. O gás formado no seio da reação é purgado e carrega junto o PVC, não há agitação suficiente para impedir que o polímero seja arrastado. É esta expansão da carga (geração de espuma) que tende a bloquear o condensador e levar à formação de película nas paredes do reator.

O rápido aumento da taxa de polimerização nos últimos estágios, devido à insolubilidade do polímero no monômero (aumento da viscosidade), causa um aumento na taxa de geração de calor. Isto provoca um acúmulo de calor nas partículas, o que torna difícil a obtenção de um polímero com grau de polimerização uniforme e com uma boa relação entre a granulometria e a porosidade. A porosidade aumenta, com a conseqüente redução da BD e aumento na formação dos “fish eyes”.

Como forma de reduzir os problemas ocasionados pela geração de espuma Shunichi Koyanagi e outros (Shinetsu Chem. Co, PI 2148/71), propuseram, então, retardar o início de operação do condensador para após 5% de conversão. A partir desse ponto os agentes dispersantes estão suficientemente adsorvidos (grafitizados) à gotícula de MVC e o seu efeito

gerador de espuma está bastante diminuído. A simples redução da carga pode proporcionar mais espaço, evitando que a espuma chegue ao CR. Todavia essa solução pode ser inadequada, pois reduz a produção.

Depois da metade da reação, devido ao aumento da viscosidade, há uma nova fase onde a formação de bolhas é intensa (o aumento da viscosidade é gerado pelo aumento da interação entre as partículas do polímero, esse aumento se inicia a partir 5% do tempo de reação ou 60% de conversão). (Kanegafuchi Kagaku Kogyo, GB 2101614) sugere que, também, neste estágio seja inibido o funcionamento do CR. Ou seja, é possível conduzir uma polimerização e suprimir a formação de bolhas ao mesmo tempo através do ajuste da remoção de calor pela introdução de água quente ou fria no lado do casco. Isto é, é possível aumentar o volume do reator.

Monsanto Company (PI 212394) reforça este método afirmando que de 10 a 20% de conversão a troca térmica deve ser feita apenas pela camisa, a partir daí o condensador é gradualmente ativado. No entanto sugere que, devido ao aumento da conversão e conseqüente aumento da viscosidade e diminuição da pressão de vapor, a eficiência do CR e da jaqueta caem e é necessário, portanto, o uso de outro meio para resfriar a reação e sugerem a adição de água. Como complemento Shinetsu Chem. Co (US 5447999) confirma que de 20 a 50% do calor gerado deve ser removido pelo CR.

Em 1972 Sumitomo Chem. Co (GB 1393208) propôs a adição de um spray de água desmineralizada pelo topo para lavagens dos tubos durante a operação juntamente com a injeção contínua de uma solução de anti-espumante para evitar formação de casca e espuma.

Um método para aumentar a densidade aparente é a adição de MVC durante a reação, mas o polímero assim obtido tem elevado teor de “fish-eyes” e o MVC residual é difícil de remover (Kanegafuchi Kagaku Kogyo, EP 0193952).

Shin-Etsu (1995) registrou um processo em que utiliza gradativamente o CR. A utilização ocorre da seguinte forma:

- Para conversões menores do que 10% remover de 0% a 10% do calor pelo condensador;
- Entre 5% a 30% de conversão remover menos de 28% pelo CR;
- Para conversões acima de 30% remover de 28% a 80 % do calor pelo CR.

Shin-Etsu (1992) registrou um processo segundo o qual é possível prevenir a formação de espuma produzindo resina de excelente qualidade. Para tal faz adição contínua de anti-espumante até que a recuperação à própria pressão, do monômero não reagido, seja concluída.

Nippon Zeon (1981) utiliza o recurso de reduzir a quantidade de MVC na carga e adiciona de 0,5 a 8 % quando a conversão atinge de 80 a 95%.

Uma observação importante é que tanto a Mitsubishi como as demais empresas citadas recomendam adicionar os iniciadores após a carga de MVC como forma de reduzir os “fish-eyes”.

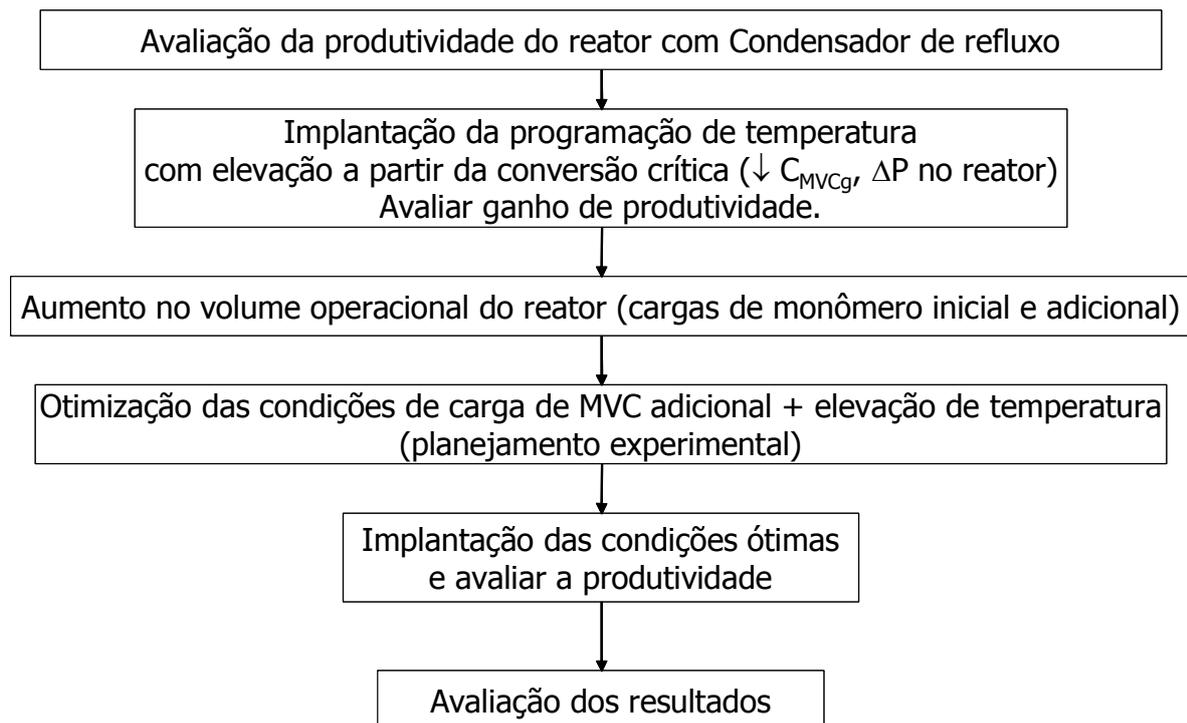
Akzo Nobel (2003) informa a utilização de uma técnica para elevar a produtividade, que consiste na adição contínua de um iniciador muito rápido durante a reação, de forma a maximizar o uso da capacidade de troca térmica dos reatores. A taxa reacional é determinada pela dosagem controlada deste iniciador. Além do aumento de produtividade relatam melhorias na qualidade do produto final e mais segurança nas operações industriais.

Vinnolit (2003) informa a propriedade de uma tecnologia de fabricação de reator com jaqueta de alto desempenho na troca térmica o que permite altas produtividades (aumento médio de 78% em relação ao sistema convencional). A jaqueta consiste numa meia cana interna o que permite um coeficiente global de troca térmica em até 185% maior do que a jaqueta convencional.

## 4. Objetivos e Metas

As finalidades deste trabalho estão descritas a seguir e organizadas numa seqüência na Figura 9:

- ✓ Identificar, através de um levantamento bibliográfico, as possíveis rotas e/ou técnicas para aumentar a produtividade dos reatores de polimerização;
- ✓ Avaliar a aplicabilidade destas rotas e/ou técnicas nas plantas atuais da Braskem, em termos de facilidade de implantação e do menor impacto na qualidade das resinas produzidas;
- ✓ Propor ações e se possível implantar as rotas e/o técnicas de melhor exequibilidade;
- ✓ Avaliar os resultados e impactos na produtividade dos reatores e na qualidade da resina para as rotas e/ou técnicas implantadas.



**Figura 9 – Fluxograma representativo das etapas deste trabalho**

## 5. Procedimento Metodológico

Diante da necessidade de elevarmos a produtividade dos reatores foram propostas algumas rotas. Os testes foram conduzidos em reatores com CR da seguinte forma:

- Avaliação da produtividade do reator com Condensador de refluxo;
- Implantado programação de temperatura com elevação da mesma a partir da conversão crítica, quando a concentração de monômero livre no reator começa a decrescer (queda na pressão do reator). Esta técnica já é aplicada nos demais reatores sem condensador de refluxo.
- Aumento no volume operacional do reator consistindo em aumentos na carga de monômero no início e no meio da reação; Esta técnica fora aplicada no início da operação dos condensadores de refluxo para aumento da densidade aparente da resina.
- Otimização das condições de carga de MVC adicional que é injetado antes do aumento de temperatura. O limite para este aumento foi estabelecido com base na referência (Allsopp, 1977). Neste caso fizemos um comparativo com os resultados obtidos. Esta injeção se justifica pela necessidade de ajustar a densidade aparente do produto final. A fim de saber o momento ótimo da injeção com a elevação de temperatura foram realizados experimentos, com base em planejamento específico, considerando 02 fatores (início da injeção e início da elevação de temperatura), variando os dois fatores em 02 níveis. Foi utilizado o software estatístico Minitab®.
- Após os experimentos os resultados obtidos foram analisados comparativamente à produtividade original.

### 5.1. Planejamento Experimental

Para estudar a influência de variáveis de forma a entender melhor um processo em estudo, foi necessário um planejamento experimental. A essência de um planejamento consiste em projetar um experimento de forma que ele seja capaz de fornecer exatamente o tipo de informação que procuramos (Barros, Scarminio e Bruns, 2003). A principal informação que estamos buscando é qual o efeito das duas variáveis estudadas sobre o processo de polimerização de PVC (tempo reacional e qualidade da resina).

A Tabela 5 mostra as principais técnicas utilizadas para o planejamento experimental. A técnica de planejamento para este trabalho será o planejamento fatorial completo.

**Tabela 5 - Principais técnicas utilizadas para planejamento experimental.**

| <b>Objetivo</b>                      | <b>Técnica</b>                        |
|--------------------------------------|---------------------------------------|
| Triagem de variáveis                 | Planejamento fracionário              |
| Avaliação da influência de variáveis | Planejamento fatorial completo        |
| Construção de modelos empíricos      | Modelagem por mínimos quadrados       |
| Otimização                           | Busca aleatória, simplex              |
| Construção de modelos mecânicos      | Dedução a partir de princípios gerais |

Para realizar um planejamento fatorial completo devemos realizar experimentos em todas as possíveis combinações dos níveis dos fatores. Em cada ensaio experimental o sistema é submetido a um conjunto de níveis definido.

Para  $k$  fatores, isto é,  $k$  variáveis manipuladas, o planejamento completo de dois níveis exige a realização de  $2 \times 2 \times \dots \times 2 = 2^k$  ensaios diferentes, sendo chamado de planejamento fatorial  $2^k$ . Assim, neste caso, serão necessários  $2 \times 2$  (2 fatores com 2 níveis) = 04 ensaios diferentes, sendo esse o número mínimo de ensaios para o planejamento completo. Porém para cada conjunto de níveis deverão ser realizados dois ensaios totalizando 08 ensaios. Os ensaios devem ser realizados em duplicidade para que possamos estimar o erro experimental e a partir daí, avaliar a significância estatística dos efeitos para decidir se existem ou não efeitos significativos que possam ser atribuídos à ação dos fatores. Para tanto é necessário que a repetição dos ensaios seja autêntica, isto é, a realização pela segunda vez, de todas as etapas do processo (Barros, Scarminio e Bruns, 2003). A lista de combinações é chamada de matriz de experimentos.

## 6. Influência do *Heat Kick* e do Volume Operacional do Reator

Será discutida neste capítulo a influência da aplicação destas duas técnicas no aumento de produtividade do processo de fabricação do PVC. No primeiro tópico é calculada a referência de produtividade. Em seguida são mostrados os resultados da aplicação das técnicas no processo em estudo.

### 6.1. Produtividade do Reator com Condensador de Refluxo

Para esta avaliação foi considerado um período de 16 meses de produção ensacada e o número de bateladas realizadas com o uso do condensador e, depois de abatidas as bateladas sem este, dividiu-se a produção ensacada pelas bateladas com CR. Desta forma temos:

A produtividade do reator sem uso do CR foi no período:  $p_r = 21,48$  t/bat;

A produção total no período:  $\bar{P} = 43.062,6$  toneladas

O número de bateladas realizadas:  $NB_r = 1.607$

O número de bateladas realizadas com CR:  $NB_r^{cr} = 554$

Então, a produtividade do reator usando CR pode ser definida pela equação (9) abaixo:

$$p_r^{cr} = \frac{\bar{P} - p_r * NB_r}{NB_r^{cr}} \quad (9)$$

**$p_r^{cr} = 15,4$  toneladas por batelada.**

Sabendo que a massa de monômero carregado no reator é definida pelo volume carregado corrigido pela densidade volumétrica do MVC @ 0°C, teremos:

$$m_{mvc} = V_{mvc} * \rho_{mvc} \quad (10)$$

$m_{mvc} = 19.500$  litros \*  $0,947$  kg/dm<sup>3</sup> = **18.466,5 kg**

Agora é possível encontrar a conversão do monômero em PVC através da equação (11):

$$\chi_r^{cr} = \frac{P_r^{cr}}{m_{mvc}} \quad (11)$$

$$\chi_r^{cr} = 83,5\%$$

Através da equação (3) podemos calcular o tempo de ciclo total do reator:

$$\theta_r = \theta_{reação} + \theta_{downtime} = 270 + 150 = 420 \text{ min}$$

E pela equação (1) podemos, finalmente, calcular a produtividade em toneladas por volume por reator na base anual considerando que os reatores (de 60m<sup>3</sup>) operem 96% do tempo em 01 ano:

$$P = \frac{15,4 * 365 * 96\% * 1440}{420 * 60} = 308,8 \text{ t/m}^3\text{/r/ano}$$

## 6.2. Programação para Avaliação da Temperatura no Reator com CR

As reações de polimerização do MVC para produção de PVC pelo processo suspensão são conduzidas isotermicamente. Normalmente o sistema de controle manipula a vazão de fluido refrigerante (água) para a jaqueta dos reatores e/ou para o casco do condensador de refluxo. O objetivo é manter a temperatura reacional em um valor constante até o final da reação.

Sabe-se que a velocidade reacional cai bastante quando a reação se aproxima do final. Xie et al (1990) citam que após a conversão crítica a polimerização ocorre apenas na fase rica em polímero, as reações de propagação são controladas pela difusão dos radicais no meio e a eficiência do iniciador cai rapidamente com a conversão do MVC, devido ao expressivo aumento na recombinação dos radicais. No estado de transição vítrea a taxa reacional de propagação cai para zero.

A técnica conhecida por “*heat kick*” consiste em forçar um aumento de temperatura no final de reação para acelerar a taxa reacional e converter mais monômero em PVC. O

momento ideal para que isto ocorra é após a conversão crítica, quando a fase líquida desaparece e a pressão do reator começa a cair. A elevação da temperatura é provocada pela mudança no set point do controlador de temperatura implicando no fechamento da válvula de refrigeração do reator. Esta técnica já havia sido implantada em reações sem o uso do CR, onde foram constatados aumentos na produtividade de 2 a 6% (GEPED, relatórios técnicos, 1992 e 1994).

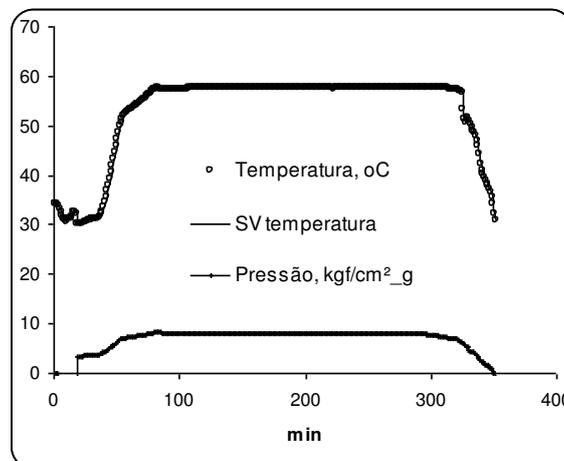
Assim, foi gerado um programador de temperatura que envia dois *sets* para o controlador ao longo da reação. Um no começo da reação e outro após a conversão crítica. Apesar de não ser fácil medir a conversão ao longo da reação, estabeleceu-se um monitoramento da pressão do reator; quando a diferença da pressão instantânea entre dois tempos reacionais indicar uma queda ( $\Delta P$ ) pré-estabelecida é permitido a mudança no *set point* da temperatura. Apesar de fácil implantação e do aumento na conversão alguns cuidados são necessários:

- ✓ Estratégia de controle adicional para manter boa reprodutibilidade entre as bateladas a fim de evitar que a curva de temperatura seja muito agressiva ou muito lenta (para evitar descontroles reacionais com *overshoot* de temperatura e pressão);
- ✓ Exige atenção na execução devido a riscos de fuga de temperatura. Este item é crítico em reatores com CR por causa da maior quantidade de iniciador que foi carregada à reação. Mais iniciador implica em aumento na taxa reacional e maior a liberação de calor, aumentando a demanda por capacidade de troca térmica. Logo, em casos de descontroles reacionais, o tempo para identificar o problema e agir sobre ele será bem menor;
- ✓ Pode aumentar o tempo de reação, devido à necessidade de elevar a temperatura, e neutralizar o ganho na conversão;
- ✓ Pode ocorrer redução na porosidade e na capacidade de absorção devido ao maior preenchimento da partícula, no valor do peso molecular médio, devido à polimerização em maiores temperaturas;
- ✓ Variações na quantidade de inertes carregadas e geradas na reação podem interferir na execução da técnica, pois tenderá a tamponar o condensador e prejudicar a troca térmica.

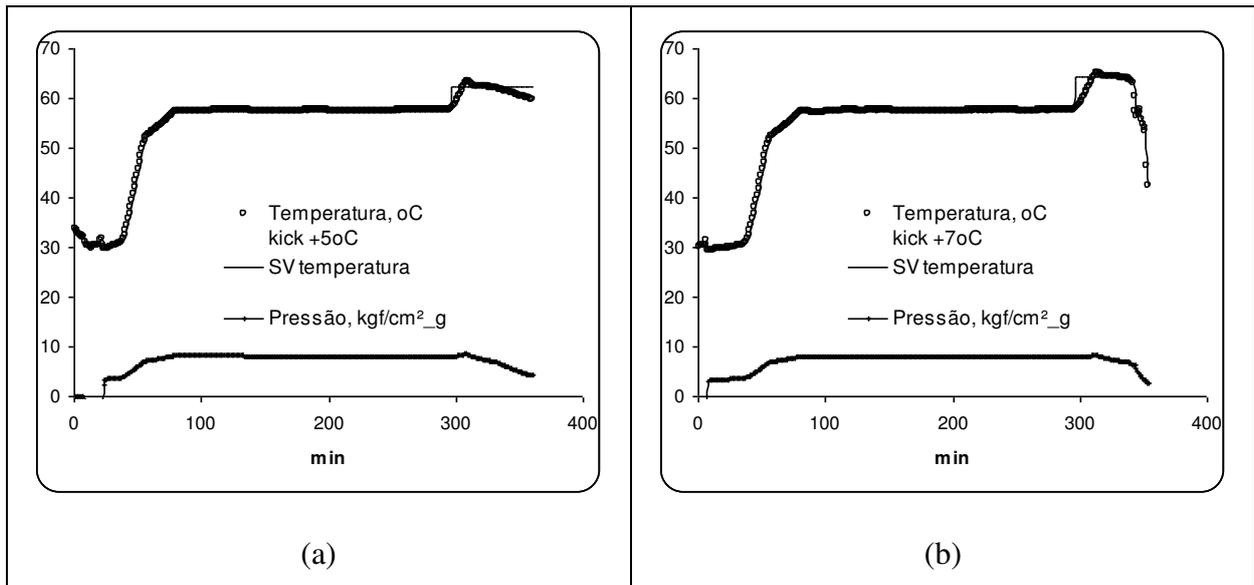
As Figuras 10 e 11 apresentam os perfis comparativos de temperatura do reator sem e com a técnica do “*heat kick*”, em duas condições de elevação de temperatura (+5°C e +7°C). A curva superior refere-se ao perfil de temperatura e a inferior ao perfil de pressão, ambos relativos ao reator. Em relação à temperatura é visível o aumento inicial devido ao aquecimento da batelada, após atingir o set point estabelecido a temperatura permanece estável. No caso sem *heat kick* (Figura 10), após atingir a conversão crítica, a pressão começa a cair até um valor pré-estabelecido quando é encerrada a reação. Assim a massa produzida é transferida e a temperatura do reator começa a cair. Para as reações com *kick* (Figuras 11a e 11b) após um tempo determinado e ao atingir um delta de pressão pré-estabelecido, automaticamente o *set point* do reator é alterado conforme o *kick* desejado ocorre a mudança no patamar de temperatura, o *kick* é executado e a temperatura do reator sobe. Quanto maior o *kick* maior será a temperatura alcançada dentro do reator. Se a técnica for executada antes deste momento ocorrerá uma sobre elevação da temperatura e da pressão.

Para uma mesma carga de iniciador a técnica de *heat kick* aumentou o tempo de reação em 12 minutos para *kick* de 7 °C. O impacto deste aumento na produtividade é minimizado com a maior conversão, que acarreta em menor tempo para recuperação do MVC não reagido.

Na Figura 12 temos os valores médios (Mean) e seus desvios padrões (SE) dos tempos de reação obtidos para diversos tempos de execução do *kick* com +5°C e +7°C. Na última coluna estão as quantidades usadas de iniciador. Em 52 bateladas, comparou-se o efeito do *kick* e do tempo de entrada do mesmo em relação à operação sem o *kick*. Observou-se que a utilização do *kick* aumenta o tempo de reação para uma mesma quantidade de iniciador e que quanto menor for o tempo de entrada do *kick* menor será o tempo de reação.



**Figura 10. Perfil reacional sem kick na temperatura.**



**Figura 11. Perfil reacional com kick de a) 5°C e b) 7°C na temperatura.**

Os melhores resultados foram obtidos com uso da técnica após 240 minutos do início da reação e para incrementos na temperatura de +7°C. Nestas mesmas condições a pressão de terminação foi atingida em menor tempo, a partir do início do *kick*, como mostra a Figura 13. Para a mesma pressão de terminação, o *kick* de +10°C o tempo foi maior do que +7°C, pois se gasta mais tempo na subida de temperatura para atingir o set point requerido, o que não chegou a ser totalmente compensado na queda de pressão. Seria possível reduzir ou aumentar a pressão de terminação para compensar a elevação no *kick*, porém tais mudanças iriam influenciar na qualidade da resina produzida.

A conversão foi maior devido ao aumento na temperatura de terminação, pois mais monômero reagiu no final de reação. Quanto maior a temperatura de equilíbrio com a pressão de terminação do sistema maior será a conversão. O aumento foi confirmado pela redução no tempo para atingir a pressão de terminação, ou seja, com o *heat kick* sobra menos MVC fase gás na reação levando a uma queda mais rápida da pressão após a execução da técnica.

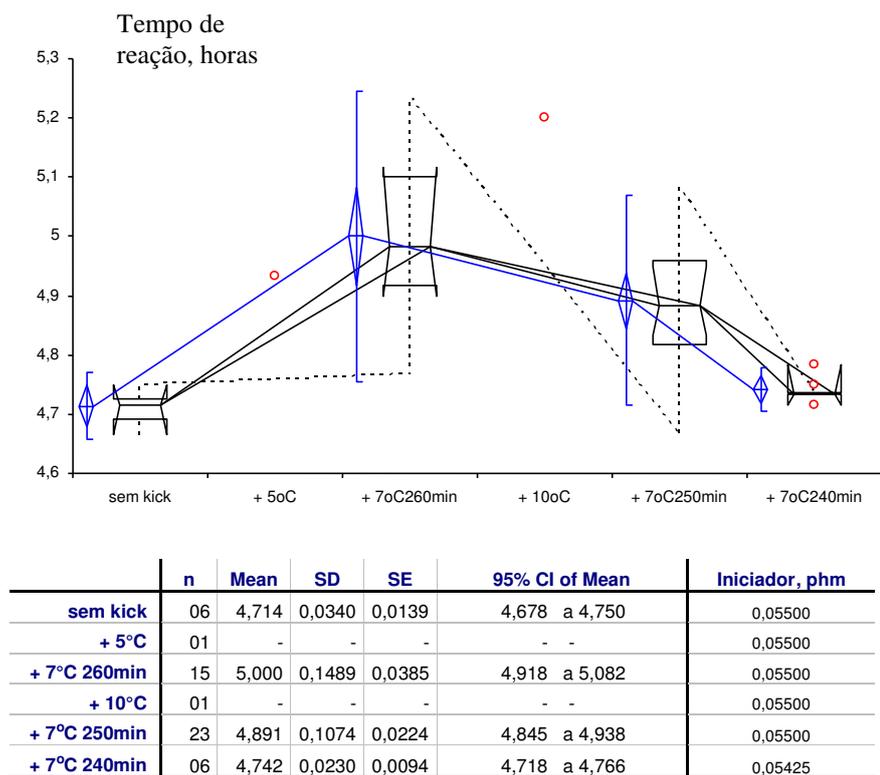


Figura 12. Avaliação comparativa do tempo final de reação de diversas condições de execução do kick com reações sem o kick.

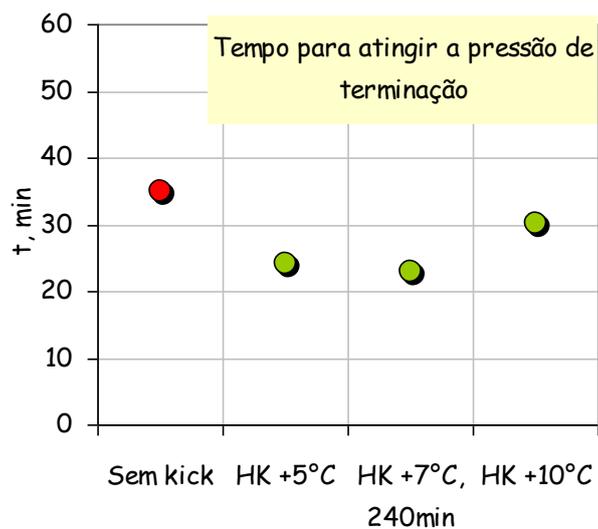


Figura 13. Tempo para finalizar a reação em função dos kicks estabelecidos.

Foi repetido o procedimento para o cálculo da produtividade, incluindo o aumento no tempo reacional devido à execução do *kick* (para +7°C). Conforme os cálculos, mostrados a seguir, observou-se uma elevação na produtividade de 308,8 para 313,7 t/m<sup>3</sup>/reator/ano.

A produtividade do reator sem uso do CR foi, no período:  $p_r = 21,48$  t/bat;

A produção total no período:  $\bar{P} = 52.732,1$  toneladas

O número de bateladas realizadas:  $NB_r = 1.923$

O número de bateladas realizadas com CR:  $NB_r^{cr} = 709$

Pela equação (9) a produtividade dos reatores com CR, usando a técnica do heat kick:

$$p_r^{cr} = \mathbf{16,1 \text{ toneladas por batelada.}}$$

E através das equações (10) e (11) foi calculada a conversão:

$$\chi_r^{cr} = \mathbf{87,3\%}$$

O aumento no tempo reacional elevou o ciclo do reator. Aplicando a equação (3), o tempo de ciclo total do reator ficou em:

$$\theta_r = \theta_{\text{reação}} + \theta_{\text{downtime}} = 270 + 150 = 432 \text{ min}$$

E, novamente, pela equação (1) encontramos a produtividade de reatores com CR e com o heat kick (considerando que reatores de 60m<sup>3</sup> operam 96% do tempo em 01 ano):

$$P = \frac{16,1 * 365 * 96\% * 1440}{432 * 60} = 313,7 \text{ t/m}^3/\text{r/ano}$$

Em relação à qualidade do produto final, o aumento de temperatura no final da reação acarretou uma pequena redução na porosidade<sup>5</sup> da partícula final de PVC de 0,231 para 0,225 mmHg (estatisticamente com 95% de confiança podemos afirmar que as porosidades são iguais). A Figura 14 contém um boxplot comparativo da porosidade obtida. Por sua vez a

---

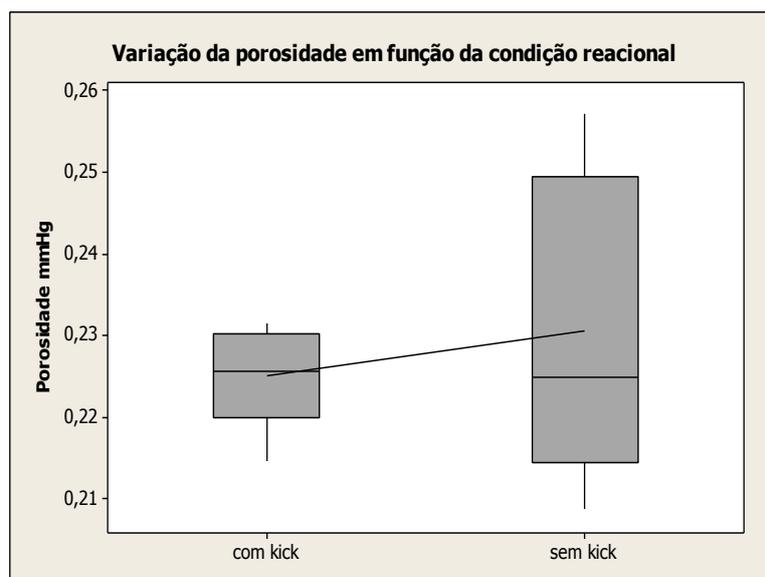
<sup>5</sup> Esta porosidade foi avaliada por meio da técnica de intrusão de mercúrio (ASTM D-2873). Esse método consiste na determinação do diâmetro e volume dos poros abertos da resina em função da pressão aplicada ao mercúrio em um equipamento conhecido como porosímetro.

densidade aparente da resina<sup>6</sup> teve um incremento de 1,6% (comprovado estatisticamente com 95% de confiança e representado na Figura 15).

O peso molecular, medido pelo valor K<sup>7</sup> (ver Figura 16) da resina, reduziu de 67,4 para 66,6, devido ao aumento de temperatura no final (constatado estatisticamente e representado na Figura 17). O valor K relaciona-se com a viscosidade relativa e a concentração da solução (0,25g de PVC em 50ml de ciclohexanona) avaliada segundo a expressão definida na equação (12). Desde que c seja a concentração da solução expressa em g/L.

$$K = 1000 \frac{1,5 \log \eta_{rel} - 1 + \sqrt{1 + \left(\frac{2}{c} + 2 + 1,5 \log \eta_{rel}\right) \times 1,5 \log \eta_{rel}}}{150 + 300 c} \quad (12)$$

Não foi verificado aumento significativo (com 95% de confiança) no diâmetro<sup>8</sup> médio de partícula que saiu de 166,3 para 167,8 μm (boxplot representativo dos resultados é mostrado na Figura 18).

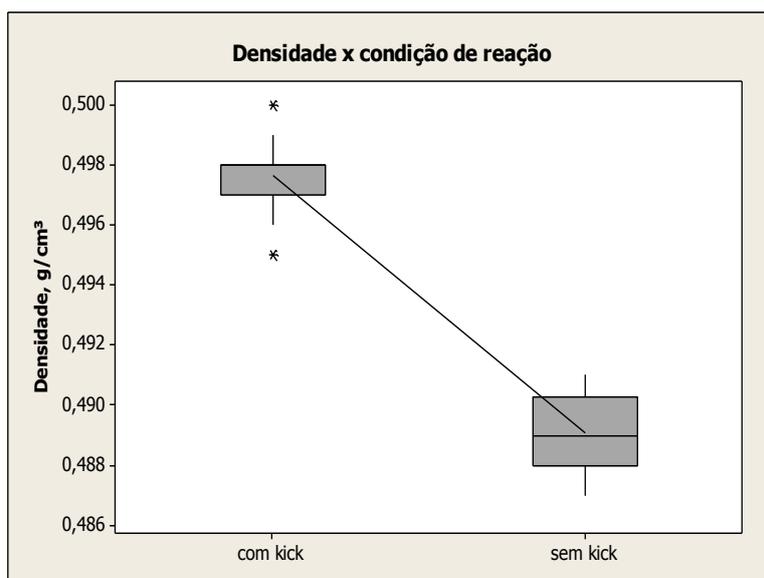


**Figura 14 – Resultados de porosidade em função da condição reacional.**

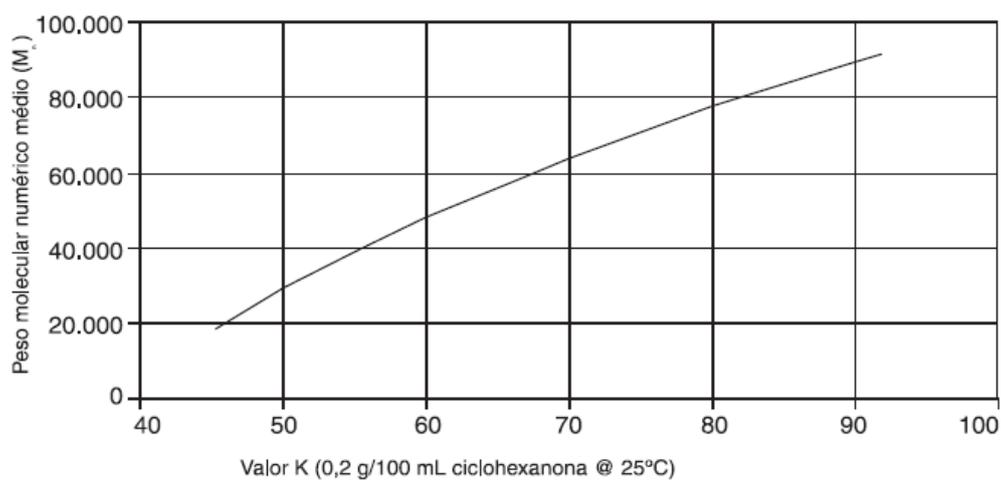
<sup>6</sup> A densidade aparente foi determinada pela norma ASTM D-1895. Um funil de dimensões predeterminadas é carregado com 115 cm<sup>3</sup> de resina, esta é deixada escoar livremente em um copo de 100 cm<sup>3</sup> de capacidade. Uma vez retirado o excesso de resina do topo desse copo, o mesmo é pesado e a massa de resina acomodada em seu interior é determinada. A relação entre a massa e o volume corresponde à densidade aparente da resina.

<sup>7</sup> O peso molecular das resinas de PVC pode ser caracterizado por parâmetros de medida relacionados à viscosidade do polímero em solução diluída, usando-se viscosímetros do tipo Ostwald. O conceito de valor K foi introduzido por H. Fikentscher como um índice de peso molecular de polímeros celulósicos. É fortemente dependente da natureza do solvente, da concentração e temperatura de teste. Outras informações estão disponíveis em “L. Nunes, et al, Tecnologia do PVC, Braskem (2002)”.

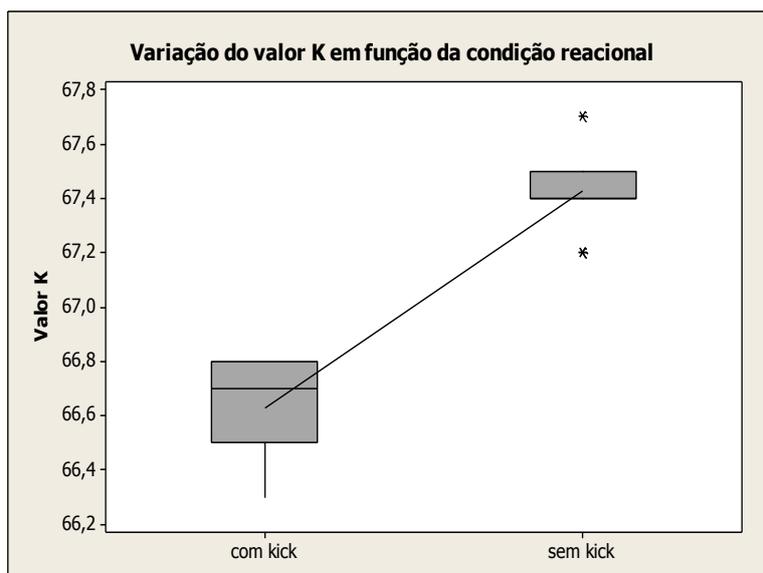
<sup>8</sup> O método usado na determinação da distribuição de tamanho de partícula foi o peneiramento da resina em malhas previamente selecionadas, de acordo com o procedimento descrito na norma ASTM D-1921.



**Figura 15 – Resultados de densidade aparente em função da condição reacional.**



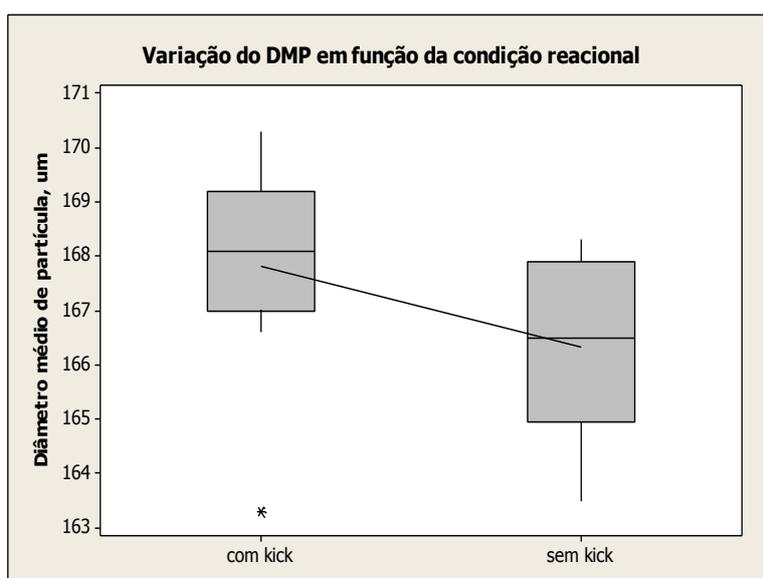
**Figura 16 – Relação entre o valor K e o peso molecular numérico médio do PVC (Nunes, L. et al, 2002).**



**Figura 17 – Resultados de valor K em função da condição reacional.**

Para verificação estatística dos resultados descritos anteriormente foram utilizados testes de hipóteses baseados no 2-sample T-Test (distribuição t-student), com 95% de grau de confiança. Onde as hipóteses consideradas foram:

- ✓ Hipótese  $H_0$ : As médias do parâmetro de qualidade são iguais para ambas as condições (sem a execução do kick e com o kick).
- ✓ Hipótese  $H_a$ : As médias do parâmetro de qualidade, nas condições propostas, são diferentes.



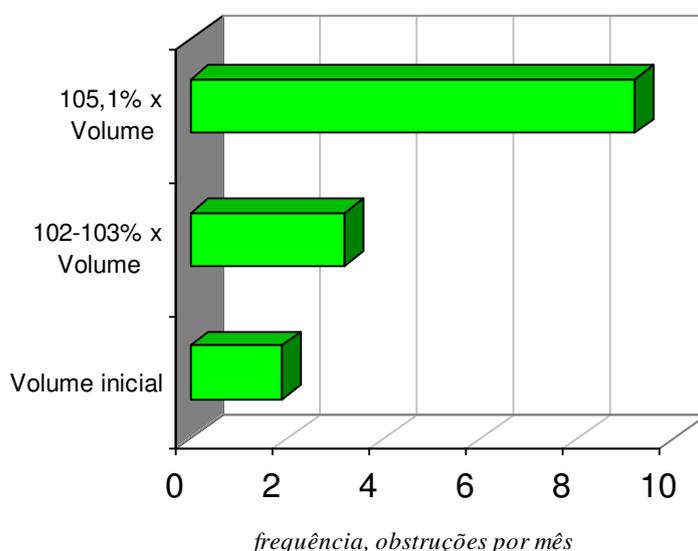
**Figura 18 – Resultados de diâmetro médio da resina em função da condição reacional.**

Foram analisados então os p-values (valores indicativos da probabilidade de que valores de determinado parâmetro estejam dentro da distribuição proposta pela hipótese conservadora  $H_0$ ). Valores de **p** menores do que 5% (0,05) são indicativos de rejeição da hipótese  $H_0$  e aceitação de que existem diferenças ( $H_a$ ).

| <b>Parâmetro</b> | <b>Densidade</b> | <b>Porosidade</b> | <b>Valor K</b> | <b>DMP</b> |
|------------------|------------------|-------------------|----------------|------------|
| p-value (95%)    | 0,000            | 0,578             | 0,000          | 0,077      |

## 7. Aumento do Volume Operacional do Reator Operando com CR

Outra forma de aumentar a produtividade dos reatores é elevar o volume reacional. Consiste em carregar mais monômero numa mesma batelada. A carga pode ser no início ou no meio da reação. Pode parecer fácil implantá-la, mas em se tratando de reatores com CR, com tempos curtos de reação é preciso analisar criteriosamente as implicações de cada aumento no nível operacional. Existem limitações físicas e restrições de qualidade a serem observadas. Por causa da obstrução dos bocais de topo não seria possível elevar o volume operacional a um valor maior do que a capacidade do reator, nem de operar num ponto onde os bocais de topo dos reatores obstruam devido à polimerização de MVC em seu interior. Em função do maior volume adicionado, foi observado uma maior frequência de obstruções nestes. A Figura 19 mostra a evolução das obstruções em função do aumento no volume operacional dos reatores. O tempo de avaliação foi de 14 meses de operação.



**Figura 19. Obstruções de bocais por mês em função do aumento no volume.**

Este problema pode ser resolvido pela prevenção na formação da espuma gerada durante a reação através da adição de anti-espumante conforme exposto no início deste trabalho.

Aumentos no volume reacional, somente pela quantidade de monômero, podem desbalancear a relação MVC/AD provocando problemas de troca térmica, devido a aumento na viscosidade da lama. As Figuras 20 e 21 apresentam diagramas esquemáticos das variáveis que regem a troca térmica num reator de polimerização. Aumento na viscosidade traria impacto direto na redução do valor do coeficiente de transferência de calor ( $k$ ) pela maior

dificuldade de transmissão de calor em meio mais viscoso (menor valor de  $\alpha_i$  - difusividade térmica).

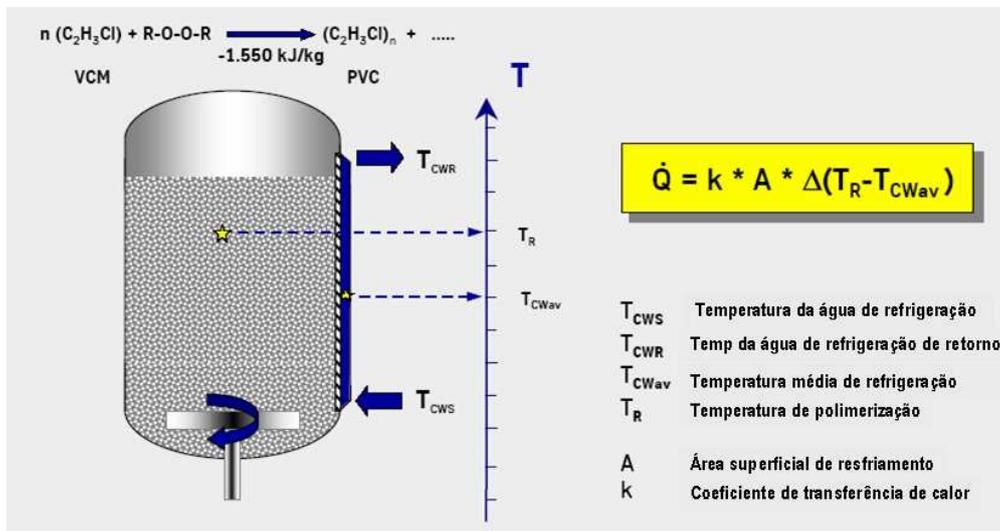


Figura 20. Ilustração da troca térmica no reator de polimerização.

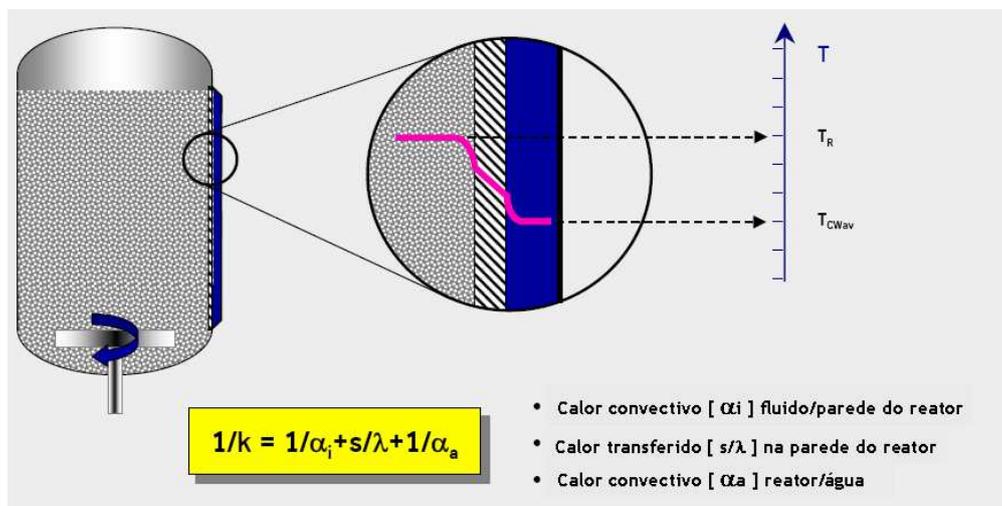
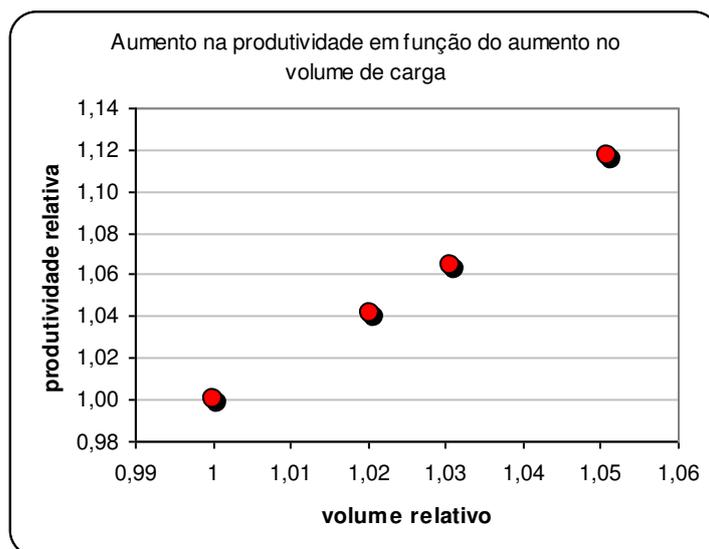


Figura 21. Ilustrativo das formas de troca de calor num reator de polimerização.

Restrições à qualidade também ocorrem no caso de aumento da relação monômero-água onde é esperada a formação de um grão menos poroso, mais denso e menos fino. O aumento realizado no volume reacional está representado na Figura 22, onde foi observado incremento na produtividade da batelada. Conforme pode ser observado, o aumento na produtividade segue uma relação linear em função do aumento no volume operacional do reator.



**Figura 22. Aumento da produtividade em função da elevação no volume operacional do reator.**

A injeção de MVC adicional tem como finalidade o aumento da produtividade em reatores com CR, bem como a elevação da densidade aparente da resina, que é baixa devido ao processo de condensação e evaporação que ocorrem durante a reação. Esta injeção é feita durante a reação e se inicia em tempo pré-estabelecido, normalmente faltando 90 minutos para o final da reação. Nos testes realizados, ela ocorreu antes do início da queda de pressão no interior do reator e teve duração máxima de 5 minutos. Estes critérios foram estabelecidos com referência nos estudos de M.W. Alsopp (1977). Ele mostra que adições de monômero durante a reação e antes do início da queda de pressão elevam a densidade aparente da resina e causam menos impacto na deteriorização das demais propriedades morfológicas do PVC. A quantidade de monômero injetada variou entre 18,4 e 21% do volume carregado no reator antes de iniciar a reação. Experimentos realizados em planta piloto apontam para uma conversão, deste MVC adicional, em torno de 50 a 60% do volume injetado.

## 8. Avaliação do uso conjunto das Técnicas no Processo

Conhecido o limite físico para o aumento no volume operacional e validado o uso da técnica de aumento de temperatura no final da reação (*heat kick*), foi realizado um estudo experimental para determinar o impacto da variação no tempo de início de aplicação destas técnicas no processo. Esta avaliação servirá para pesquisa do ponto ótimo de operação (melhor resultado do binômio qualidade/produktividade). A prioridade são os parâmetros de qualidade, pois não seria viável elevarmos a produção sem atender aos requisitos desejados pelos clientes.

Foi executado um planejamento experimental envolvendo os fatores e as respostas de interesse para este sistema. Os fatores são as variáveis controladas no experimento, que neste caso, foram quantitativas: tempo do início da injeção de monômero adicional e tempo do início da elevação de temperatura.

Cada fator teve dois níveis associados. O nível menor (-1) e o maior (+1). O planejamento fatorial requer a execução de experimentos para todas as possíveis combinações destes níveis dos fatores. Cada experimento foi executado em réplica, assim  $2 \times 2^2 = 8$  experimentos foram realizados em escala industrial. A realização de experimentos no ponto central é recomendável, mas optou-se por não fazê-los. Isto se deve ao conhecimento prévio do processo (experimentos em planta piloto mostram correlação linear neste intervalo) e da não disponibilidade de tempo da planta industrial. O planejamento ficou conforme indicado na Tabela 5.

As respostas, isto é, os parâmetros que foram observados no experimento, são;

- ✓ Tempo de reação em minutos;
- ✓ Densidade aparente da resina, medida em  $\text{g/cm}^3$ ;
- ✓ Porosidade da resina em absorção de plastificante (CPA);
- ✓ Tamanho da cadeia de polimerização medido através do valor K;
- ✓ (a) diâmetro médio, (b) teor de grossos e (c) teor de finos na resina.

O tempo de reação de cada batelada é o intervalo de tempo compreendido do momento de aquecimento da massa reacional até o instante onde a pressão de terminação é alcançada. Ele foi obtido a partir dos dados gerados no SDCD da planta.

Os resultados da densidade aparente foram determinados conforme explicado na nota explicativa nº 3 do item 6.2. A determinação do valor K em ciclohexanona foi realizada através da equação (12). A porosidade CPA foi determinada pelo teste de absorção de plastificante a frio com centrifugação (ASTM D-3367), que consiste na saturação da resina de PVC com plastificante (normalmente DOP) e posterior retirada do excesso não absorvido pelas partículas por meio da aplicação de força centrífuga. Retirado o excesso de plastificante, determina-se o ganho de massa da resina em termos de porcentagem de plastificante absorvido. O diâmetro médio foi analisado com base na nota explicativa nº 6 do item 6.2.

Os valores de cada nível são dados na Tabela 6. Estes valores foram escolhidos com base em resultados experimentais obtidos na unidade piloto e em testes industriais anteriores.

**Tabela 6 - Matriz dos experimentos.**

| Ordem experimental | Ordem dos testes | Tempo injeção mvc adic | Tempo início <i>kick</i> de temperatura |
|--------------------|------------------|------------------------|---|
| 3                  | 1                | -1                     | 1                                       |
| 7                  | 2                | -1                     | 1                                       |
| 1                  | 3                | -1                     | -1                                      |
| 8                  | 4                | 1                      | 1                                       |
| 2                  | 5                | 1                      | -1                                      |
| 5                  | 6                | -1                     | -1                                      |
| 6                  | 7                | 1                      | -1                                      |
| 4                  | 8                | 1                      | 1                                       |

**Tabela 7 – Valores de cada nível.**

| Fatores                                     |       | Níveis  |         |
|---|-------|---------|---------|
|   |       | -1      | +1      |
| Tempo do início da injeção de MVC adicional | $t_1$ | 160 min | 180 min |
| Tempo do início da elevação de temperatura  | $t_2$ | 230 min | 240 min |

A especificação de qualidade, em relação aos parâmetros estudados neste trabalho, para a resina produzida se encontra na Tabela 8.

**Tabela 8 – Especificação de qualidade.**

| <b>Parâmetro:</b>                     | <b>Especificação:</b> |
|---------------------------------------|-----------------------|
| Valor K                               | 67 ± 1                |
| Densidade aparente, g/cm <sup>3</sup> | 0,570 ± 0,020         |
| Porosidade, CPA                       | > 20                  |
| Granulometria:                        |                       |
| teor acima de 250µ                    | máx. 3%               |
| teor abaixo de 63µ                    | máx. 1%               |
| teor acima de 150µ                    | mín. 90%              |

Os resultados obtidos nos experimentos estão apresentados na Tabela 9.

Foi avaliado também o quanto da variação observada nos resultados se deve aos erros cometidos ao longo do experimento. Os erros experimentais associados às respostas principais foram calculados dividindo-se a respectiva variância pelo coeficiente de cada resposta. Aqueles são mostrados na Tabela 10.

Podemos expressar ainda os resultados de granulometria em termos de % de grossos, % de finos obtidos e diâmetro médio da partícula, sendo que:

- ✓ Teor de grossos (%) = soma dos teores das malhas #250µ, #150µ e #125µ;
- ✓ Teor de finos (%) = soma dos teores das malhas #75µ, #63µ e #coletor;
- ✓ Diâmetro de médio =  $275*(\#250\mu) + 185*(\#150\mu) + 136*(\#125\mu) + 115*(\#106\mu) + 90*(\#75\mu) + 69*(\#63\mu) + 45*(\text{coletor})$ .<sup>9</sup>

Os resultados estão colocados na Tabela 11.

**Tabela 9 – Resposta do planejamento de experimentos.**

| Ordem dos testes | tempo injeção mvc adic | tempo início kick de temperatura | Tempo de reação, min | BD g/cm <sup>3</sup> | Porosidade CPA | Valor K |
|------------------|------------------------|----------------------------------|----------------------|----------------------|----------------|---------|
| 1                | -1                     | 1                                | 276                  | 0,536                | 23,64          | 66,6    |
| 2                | -1                     | 1                                | 273                  | 0,534                | 23,73          | 66,4    |
| 3                | -1                     | -1                               | 282                  | 0,530                | 21,74          | 66,9    |
| 4                | 1                      | 1                                | 281                  | 0,545                | 20,96          | 67,0    |
| 5                | 1                      | -1                               | 275                  | 0,543                | 21,50          | 67,6    |
| 6                | -1                     | -1                               | 270                  | 0,541                | 21,63          | 67,0    |
| 7                | 1                      | -1                               | 277                  | 0,540                | 21,50          | 67,6    |
| 8                | 1                      | 1                                | 283                  | 0,541                | 20,99          | 67,5    |

<sup>9</sup> Correlação obtida junto à Planta Piloto – Braskem PVC-AL

| Granulometria    |                        |                                  |       |       |       |       |      |      |         |
|------------------|------------------------|----------------------------------|-------|-------|-------|-------|------|------|---------|
| Ordem dos testes | tempo injeção mvc adic | tempo início kick de temperatura | # 250 | # 150 | # 125 | # 106 | # 75 | # 63 | coletor |
| 1                | -1                     | 1                                | 1,9   | 74,0  | 16,2  | 5,0   | 2,2  | 0,3  | 0,4     |
| 2                | -1                     | 1                                | 1,9   | 76,9  | 15,0  | 4,3   | 1,6  | 0,1  | 0,2     |
| 3                | -1                     | -1                               | 2,3   | 70,6  | 18,4  | 5,1   | 2,6  | 0,4  | 0,6     |
| 4                | 1                      | 1                                | 1,9   | 72,5  | 17,3  | 5,5   | 2,1  | 0,3  | 0,4     |
| 5                | 1                      | -1                               | 2,0   | 76,8  | 15,4  | 4,4   | 0,3  | 0,9  | 0,2     |
| 6                | -1                     | -1                               | 1,2   | 70,6  | 18,5  | 6,6   | 1,7  | 1,1  | 0,3     |
| 7                | 1                      | -1                               | 2,3   | 76,4  | 14,6  | 4,7   | 1,6  | 0,2  | 0,2     |
| 8                | 1                      | 1                                | 1,6   | 71,6  | 18,4  | 5,8   | 2,1  | 0,2  | 0,3     |

**Tabela 10 – Erro experimental.**

| Resposta   | Coefficiente | S       | Erro% |
|------------|--------------|---------|-------|
| <b>BD</b>  | 0,5388       | 0,00433 | 0,8%  |
| <b>CPA</b> | 21,9613      | 0,05136 | 0,2%  |
| <b>TR</b>  | 277,1250     | 4,48609 | 1,6%  |
| <b>VK</b>  | 67,0750      | 0,19365 | 0,3%  |

**Tabela 11– Diâmetro médio da partícula.**

| Ordem dos testes | tempo injeção mvc adic | tempo início kick de temperatura | Diâmetro médio | Finos | Grossos |
|------------------|------------------------|----------------------------------|----------------|-------|---------|
| 1                | -1                     | 1                                | 172,3          | 7,5   | 92,1    |
| 2                | -1                     | 1                                | 174,4          | 6,0   | 93,8    |
| 3                | -1                     | -1                               | 170,7          | 8,1   | 91,3    |
| 4                | 1                      | 1                                | 171,5          | 7,9   | 91,7    |
| 5                | 1                      | -1                               | 174,6          | 5,6   | 94,2    |
| 6                | -1                     | -1                               | 169,1          | 9,4   | 90,3    |
| 7                | 1                      | -1                               | 174,6          | 6,5   | 93,3    |
| 8                | 1                      | 1                                | 170,7          | 8,1   | 91,6    |

Para analisar os resultados foi utilizado o software estatístico Minitab®. Para cada variável resposta foram elaborados os seguintes gráficos:

- gráficos de probabilidade acumulada para identificação dos efeitos significativos;
- gráficos da influência dos fatores nas respostas;
- gráficos da interação dos fatores nas respostas (quando significativo)
- superfícies de resposta para cada variável em função dos fatores.

Além disso, é apresentado um modelo para estimativa da resposta de cada variável em função dos fatores. Os modelos só são válidos para valores dos fatores situados no intervalo dos níveis apresentados.

## 8.1. Tempo de Reação

A Figura 23 apresenta um gráfico de probabilidade normal que indica a localização das probabilidades acumuladas correspondentes à variável analisada. O exame deste permite identificar quais efeitos são significativos e quais não são. Após calcular a localização de cada efeito o programa traça a reta que melhor se ajusta aos pontos. Os pontos mais próximos da reta são interpretados como pertencente à mesma distribuição de dados. Os pontos mais afastados da região central representam aqueles efeitos realmente significativos. Assim, desvios fora da área de probabilidade (próxima à reta) correspondente a 90% da distribuição dos resultados indicam que existe forte efeito do fator ou da interação na resposta observada. O programa sinaliza os efeitos significativos através da cor vermelha.

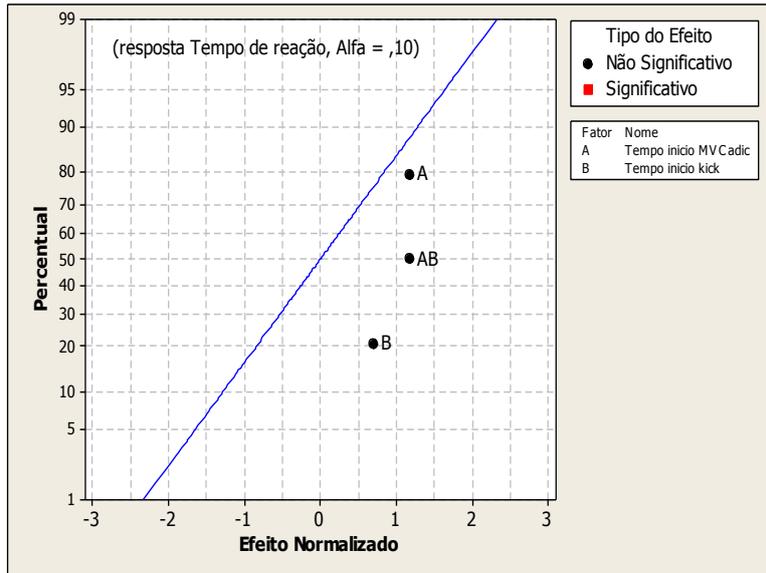
A Figura 24 trata de um tipo de gráfico que mostra a influência de cada efeito “sozinho” na variável resposta. Este gráfico considera a média das respostas para cada condição.

Para o tempo de reação os efeitos observados foram pequenos e não significativos (ver Figuras 23 e 24) em comparação ao tempo normal de reação, não sendo possível, para o intervalo pesquisado, comprovar estatisticamente a influência dos dois fatores. Sabe-se, porém, que, para um intervalo maior, se elevarmos os tempos de inícios da adição de MVC adicional e da elevação de temperatura adiará o final da reação perdendo produtividade para uma mesma conversão.

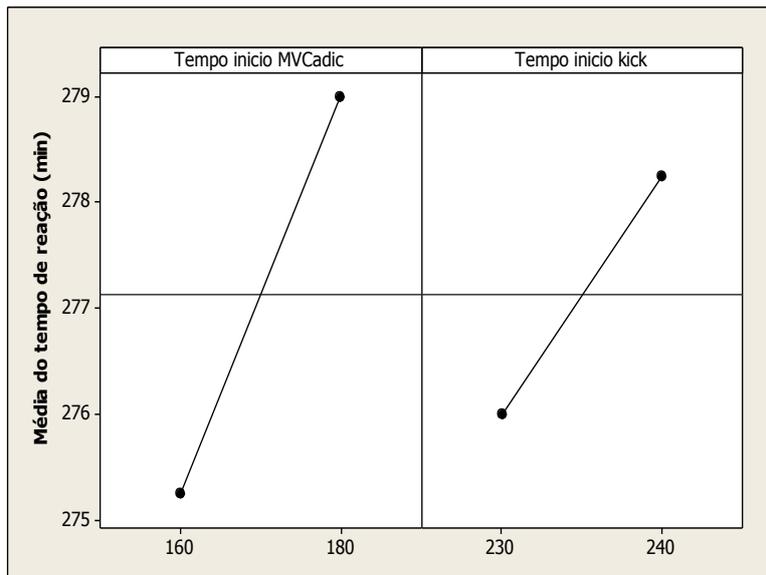
A equação (13) mostra o modelo encontrado pelo Minitab ® para estimativa do tempo reacional (em minutos) no intervalo dos experimentos:

$$TR = 1690,50 - 8,625 * t_1 - 6,15 * t_2 + 0,0375 * t_1 * t_2 \quad (13)$$

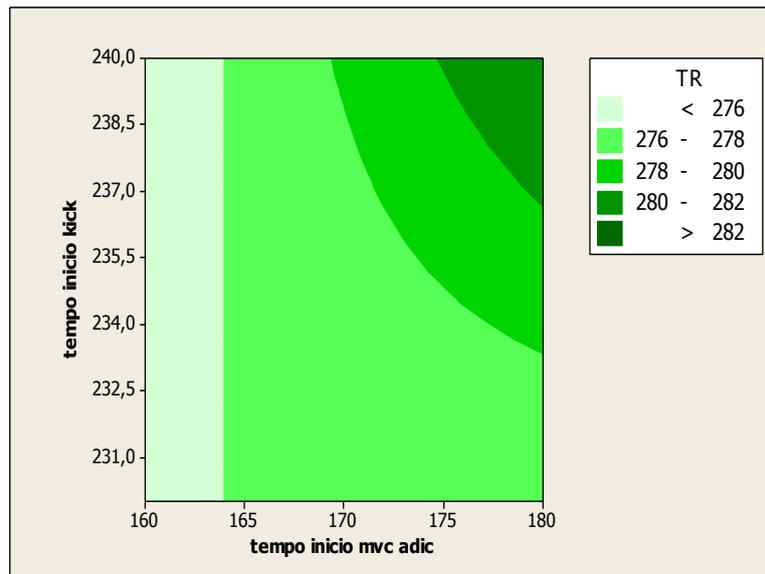
Na Figura 25 a superfície de contorno apresenta as regiões onde se pode obter um tempo de reação menor, que neste caso, seria com o início da injeção de MVC adicional até 164 minutos de reação.



**Figura 23. Probabilidade normal do efeito normalizado para o tempo de reação.**



**Figura 24. Influência dos fatores no tempo de reação.**



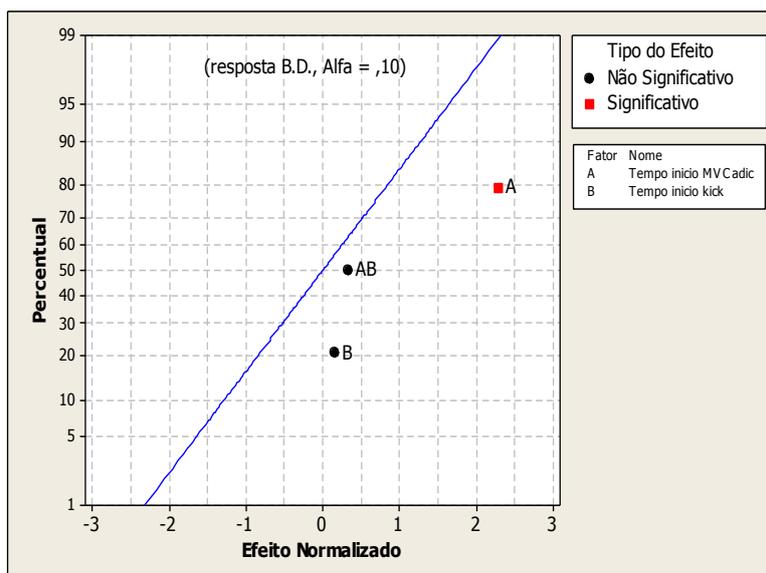
**Figura 25. Superfície de contorno para o tempo de reação versus o tempo do início de adição de MVC.**

## 8.2. Densidade Aparente

Com base nas Figuras 26 e 27 e com 90% de confiança pode-se afirmar que a densidade é influenciada pelo tempo de início do MVC adicional. Pela Figura 27 temos que, para o intervalo pesquisado, a adição de MVC com 180min eleva a densidade aparente e que não foi constatada influência significativa do tempo de início da elevação de temperatura naquele parâmetro. Este aumento pode estar relacionado a um possível efeito de que neste momento a conversão crítica está bem próxima e que o MVC adicional polimeriza revestindo a partícula já formada, o que seria uma espécie de preenchimento dos poros das partículas. M.W. Allsopp (1977) cita que adições de MVC antes do início da queda de pressão no reator tende a ter uma maior elevação da BD e uma menor mudança nas demais propriedades da resina.

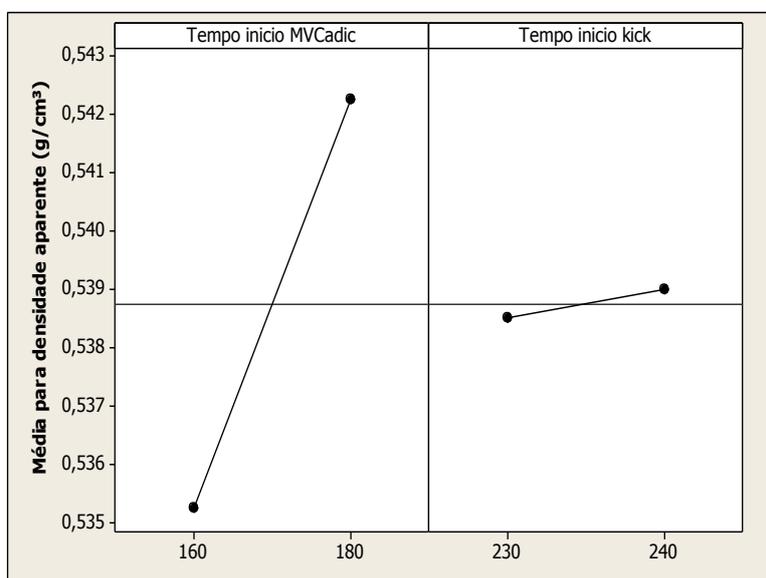
O modelo proposto pelo Minitab ® para estimativa da densidade aparente ( $\text{g/cm}^3$ ) está na equação (14):

$$BD = 0,86700 - 0,00200 * t_1 - 0,00165 * t_2 + 0,00001 * t_1 * t_2 \quad (14)$$

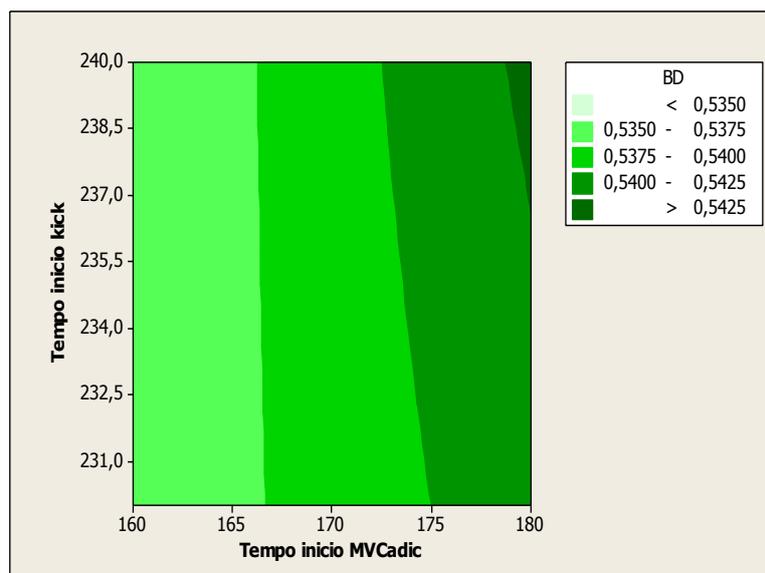


**Figura 26. Probabilidade normal do efeito normalizado para a densidade aparente.**

A superfície de contorno mostrada na Figura 28 aponta uma região de máximo para a densidade aparente após injetarmos MVC adicional com 179 minutos ou mais de reação e com início do kick programado para ocorrer após 237 minutos reacionais.



**Figura 27. Influência dos fatores na densidade aparente.**



**Figura 28. Superfície de contorno para a densidade aparente versus o tempo do início de adição de MVC.**

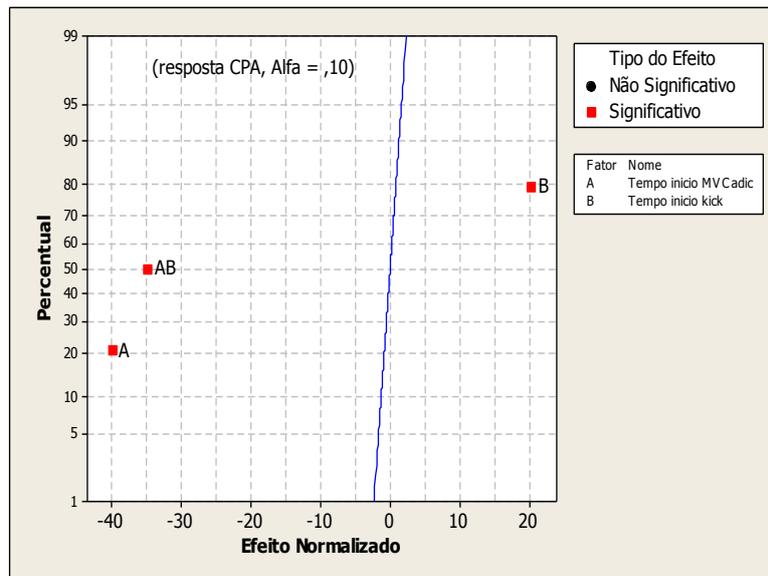
### 8.3. Porosidade

A Figura 29 mostra que a porosidade da partícula é influenciada pelos dois fatores separados de forma inversa e também pela interação entre eles.

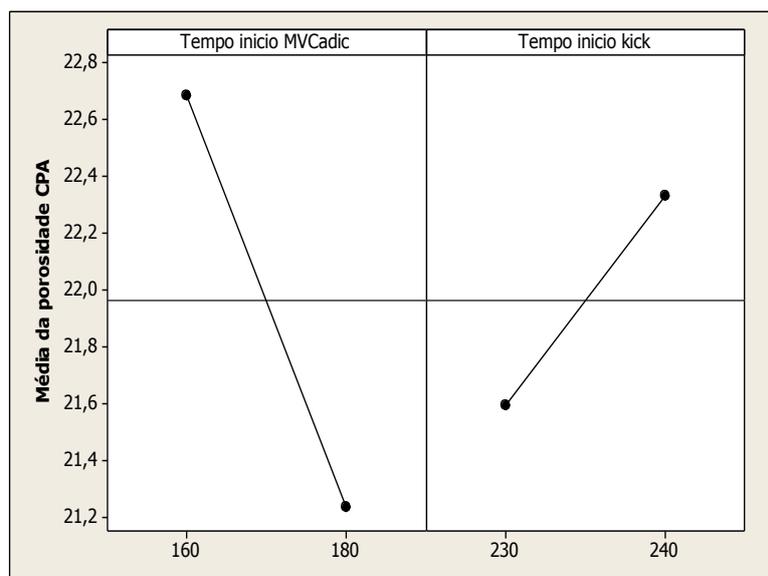
Pelas Figuras 30 e 31 o aumento no tempo de início do MVC adicional reduz a porosidade (verificado pelo aumento na densidade) e que aumentar o tempo de início da elevação de temperatura aumenta a porosidade. Provável explicação para este fenômeno está no modelo de superfície descrito por M.W.Allsopp (1977). Este modelo define as zonas reativas do grão, que englobaria a superfície mais as regiões próximas da fase sólida (PVC). Daí, quanto mais cedo o monômero for injetado, por mais tempo as superfícies dos grãos ficaram molhadas gerando uma maior porosidade. Adicionando MVC mais perto do início da queda de pressão os poros estarão mais preenchidos e a porosidade será menor.

Interessante associar os efeitos, pois a injeção de monômero mais cedo retarda o efeito da redução da porosidade com o aumento da conversão, que acontece com a elevação da temperatura. Isto é visto na Figura 31. O modelo de resposta para a porosidade (CPA) em função dos fatores está na equação (15).

$$CPA = -487,435 + 2,89450 * t_1 + 2,22000 * t_2 - 0,0126250 * t_1 * t_2 \quad (15)$$

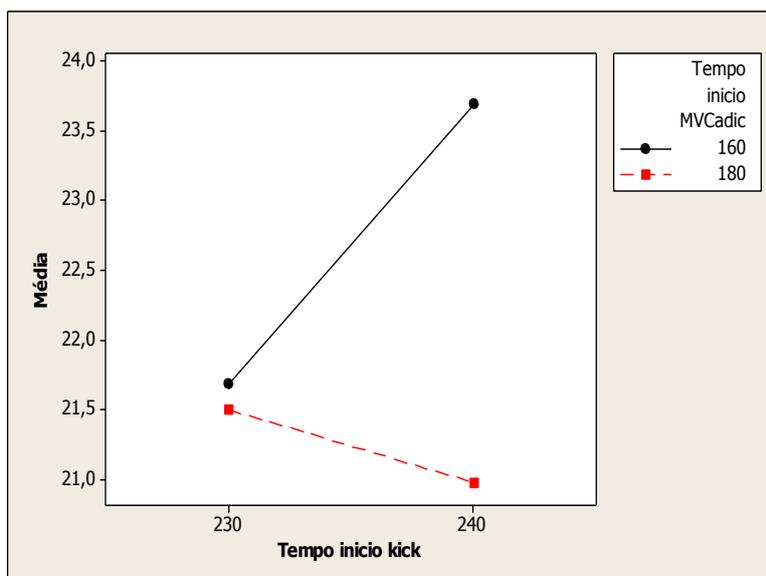


**Figura 29. Probabilidade normal do efeito normalizado para a porosidade.**

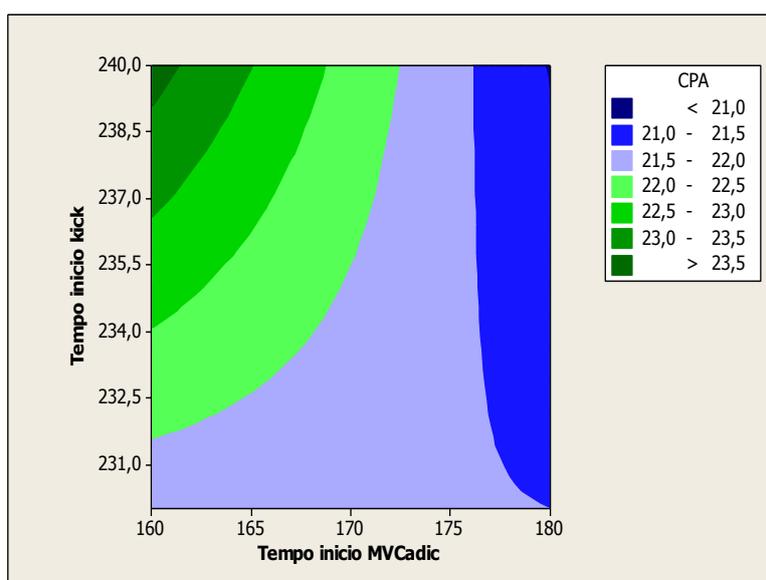


**Figura 30. Influência dos fatores na porosidade.**

Pela Figura 32 é possível saber como varia a porosidade em função do nível dos fatores, assim se for necessário obter uma porosidade maior do em qual região trabalhar para obter uma porosidade maior do que 23, por exemplo, deve-se injetar MVC adicional antes de 165 minutos e iniciar o kick após 237 minutos.



**Figura 31. Influência da interação dos fatores na porosidade.**



**Figura 32. Superfície de contorno para a porosidade versus o tempo do início de adição de MVC.**

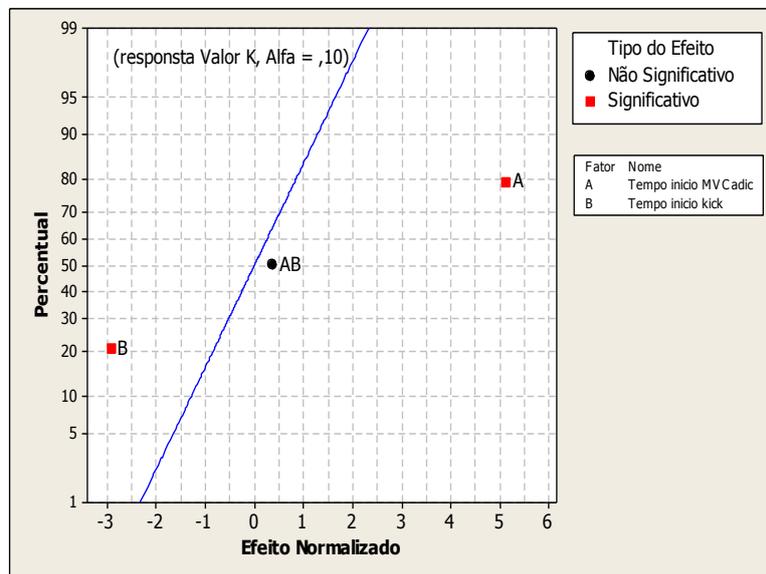
#### **8.4. Tamanho da Cadeia de Polimerização medido através do Valor K**

O tamanho da cadeia de PVC é medido em função do valor K. Ambos os fatores impactam significativamente no valor K conforme explicitado na Figura 33. Este reduz com o aumento de temperatura. Devido ao fato da polimerização em suspensão estar baseada em mecanismos via radicais livres, temperaturas maior implicam em maiores taxas de

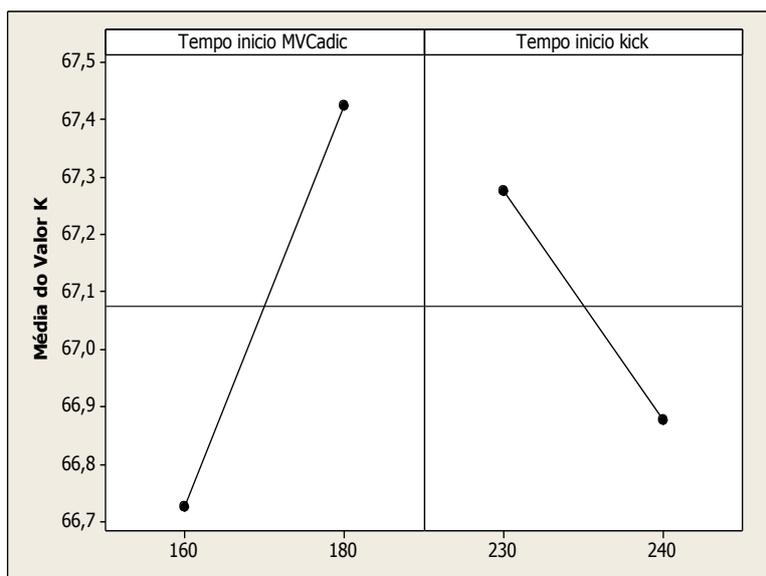
decomposição dos iniciadores, logo teremos uma maior quantidade de espécies radicalares disputando o monômero não reagido.

Através das Figuras 34 e 35 observa-se que quanto mais cedo injetarmos o MVC adicional e quanto mais tarde executarmos o kick menor será o valor K. Isto se deve à exposição da massa a uma maior temperatura por mais tempo. O modelo definido pelo Minitab® para este parâmetro está exposto na equação (16).

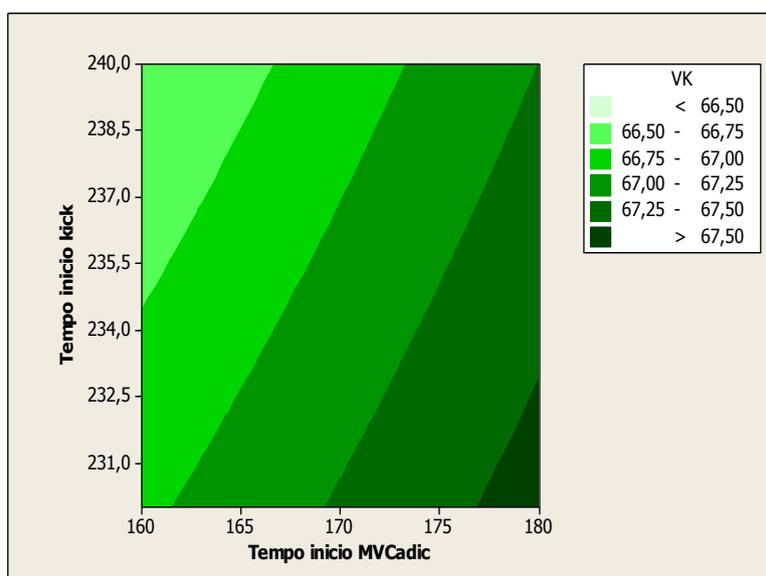
$$VK = 90,50 - 0,0825 * t_1 - 0,1250 * t_2 + 0,0005 * t_1 * t_2 \quad (16)$$



**Figura 33. Probabilidade normal do efeito normalizado para o valor K.**



**Figura 34. Influência dos fatores no valor K.**



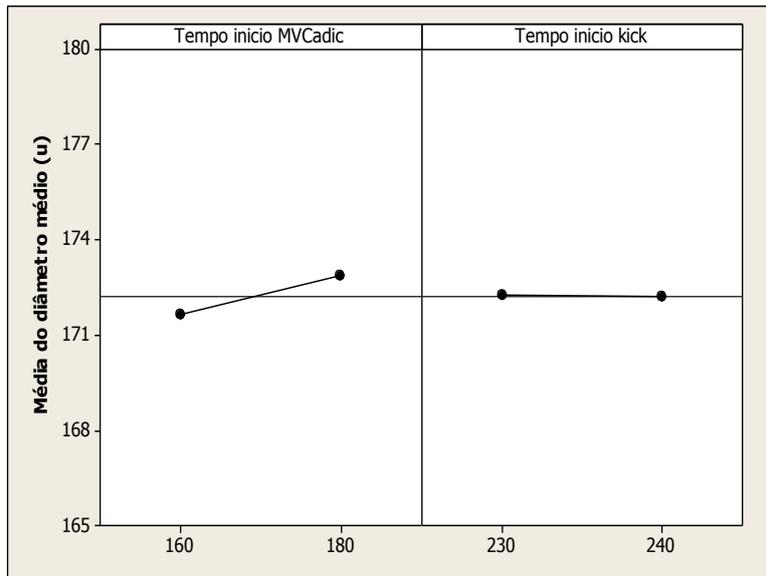
**Figura 35. Superfície de contorno para o valor K versus o tempo do início de adição de MVC.**

### 8.5. Diâmetro médio da Partícula

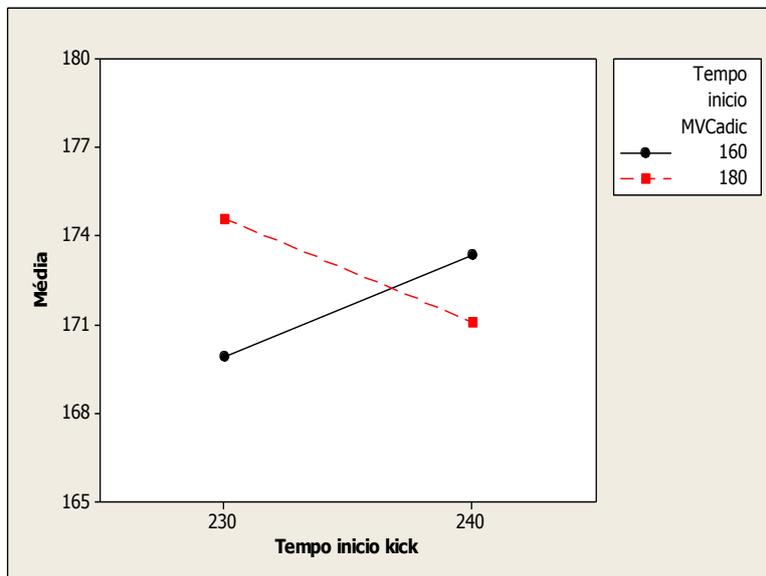
Para a interação dos fatores é visto pelas Figuras 36 e 37 que há influência (para 90% de confiança). É conhecido que a elevação de temperatura faz as partículas primárias aumentar em tamanho, aumentando sua tendência de aglomeração. Embora as alterações observadas nos experimentos, em termos de intensidade, representaram um efeito pouco expressivo em termos de processamento.

O Minitab® forneceu um modelo para predição do diâmetro médio da partícula em função dos fatores avaliados. Ele está descrito na equação (17).

$$DMP = -1225,85 + 8,2275 * t_1 + 5,9050 * t_2 - 0,034750 * t_1 * t_2 \quad (17)$$

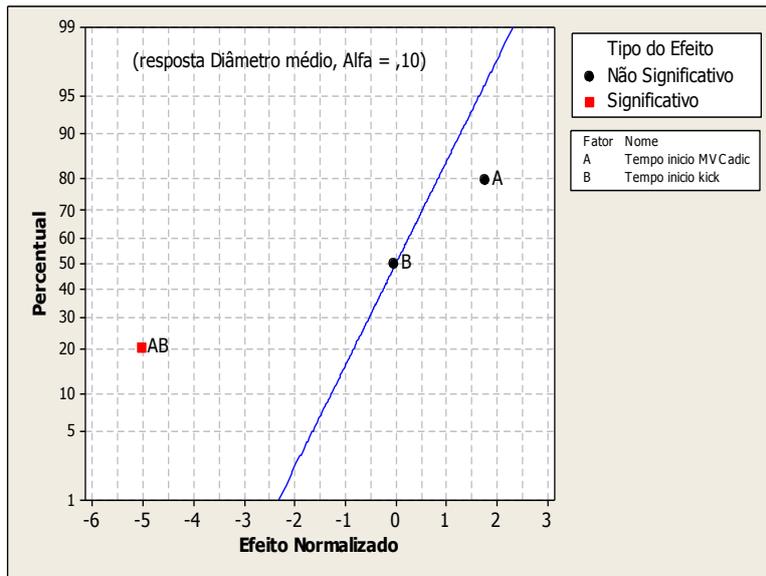


**Figura 36. Influência dos fatores no diâmetro médio.**



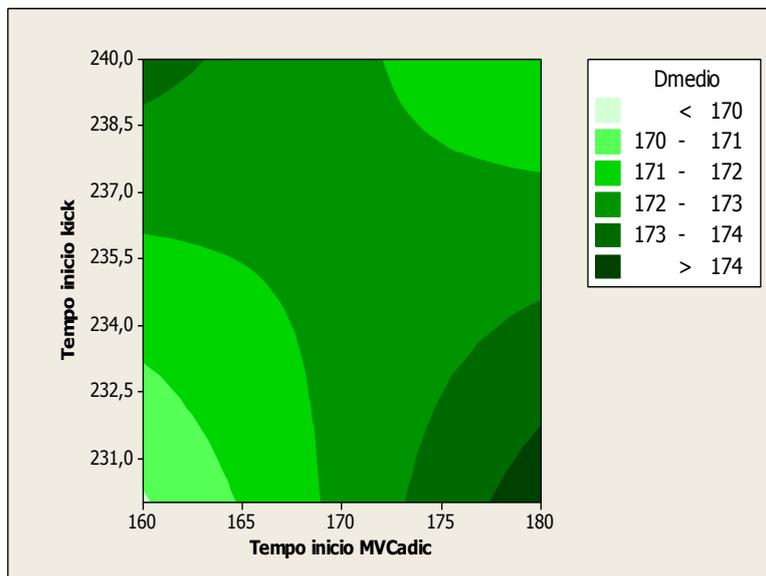
**Figura 37. Influência da interação dos fatores no diâmetro médio.**

Na Figura 38 não foram observados desvios significativos (encontram-se dentro da faixa de variação normal do processo) na resposta de diâmetro médio às variações individuais dos fatores.



**Figura 38. Probabilidade normal do efeito normalizado para o diâmetro médio**

A Figura 39 exibe as regiões de variação para a resposta em função dos fatores. Não serão investigadas mais profundamente estas variações, pois a intensidade das mesmas está dentro da flutuação normal do processo.



**Figura 39. Superfície de contorno para o diâmetro médio versus o tempo do início de adição de MVC.**

## 8.6. Teor de Grossos na Resina

As Figuras 40 e 41 mostram que não foram observados desvios significativos (encontram-se dentro da faixa de variação normal do processo) na resposta de teor de grossos às variações individuais dos fatores.

Pelas Figuras 40 e 42 existe influência significativa quanto à interação dos fatores na resposta, mas esta influência é pequena se comparada à oscilação normal do processo.

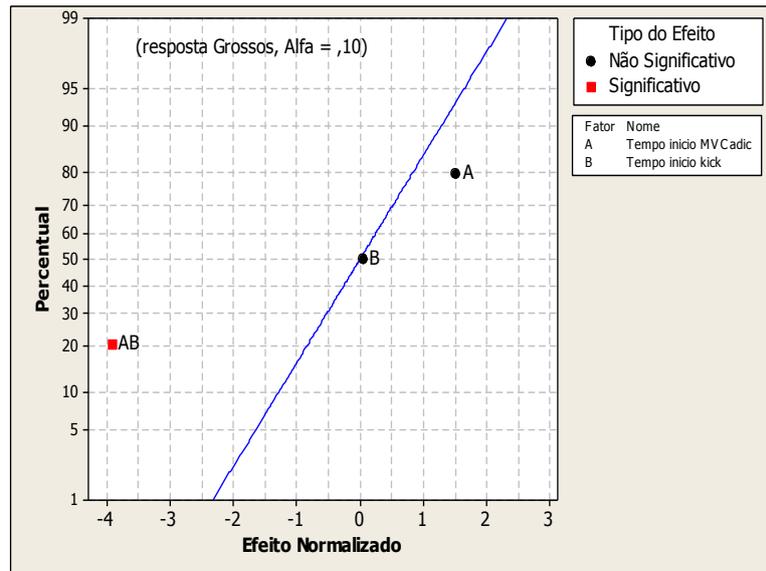


Figura 40. Probabilidade normal do efeito normalizado para o teor de grossos.

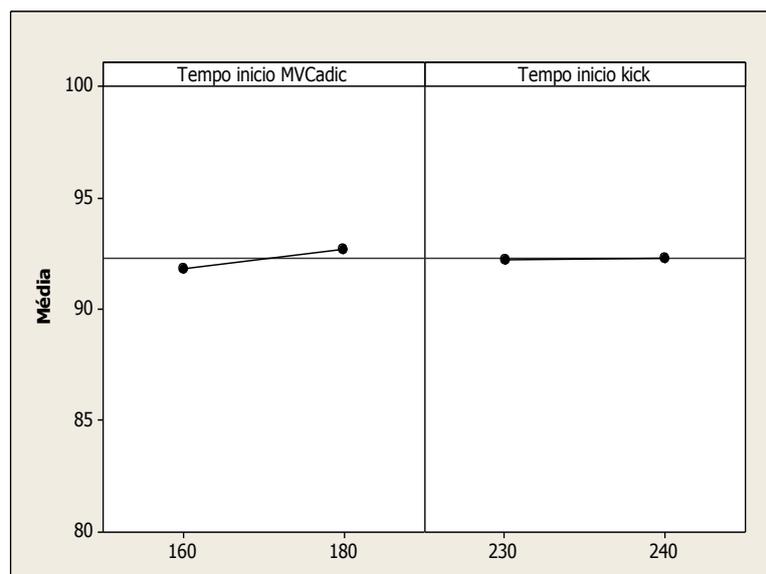


Figura 41. Influência dos fatores no teor de grossos.

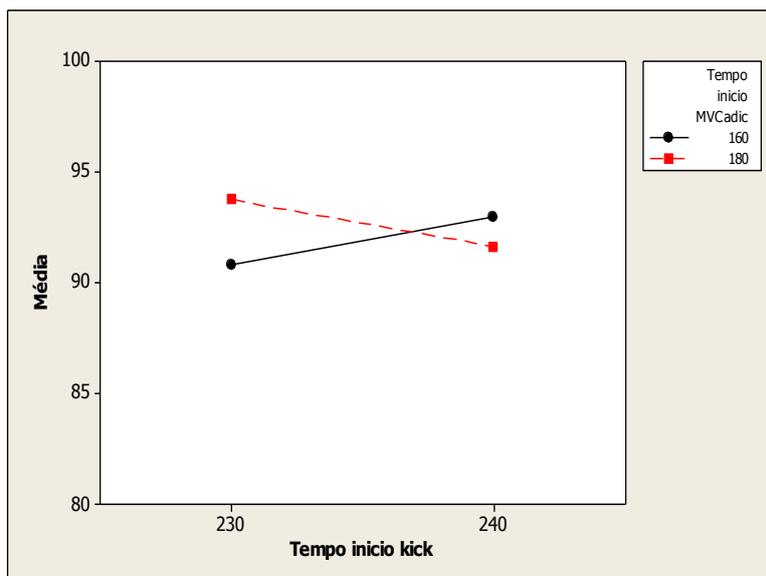


Figura 42. Influência da interação dos fatores no teor de grossos.

### 8.7. Teor de Finos na Resina

As Figuras 43 e 44 mostram que não foram observados desvios significativos (encontram-se dentro da faixa de variação normal do processo) na resposta de teor de grossos às variações individuais dos fatores.

Pelas Figuras 43 e 45 existe influência significativa quanto à interação dos fatores na resposta, mas esta influência é pequena se comparada à oscilação normal do processo.

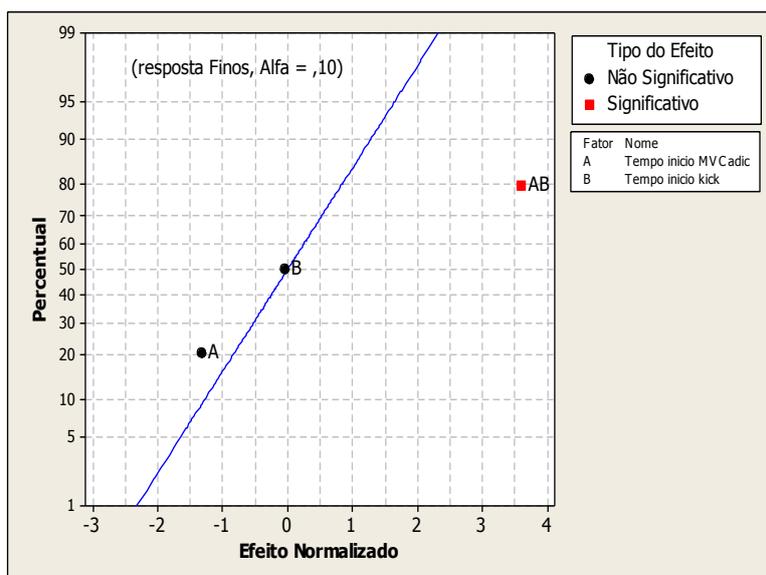
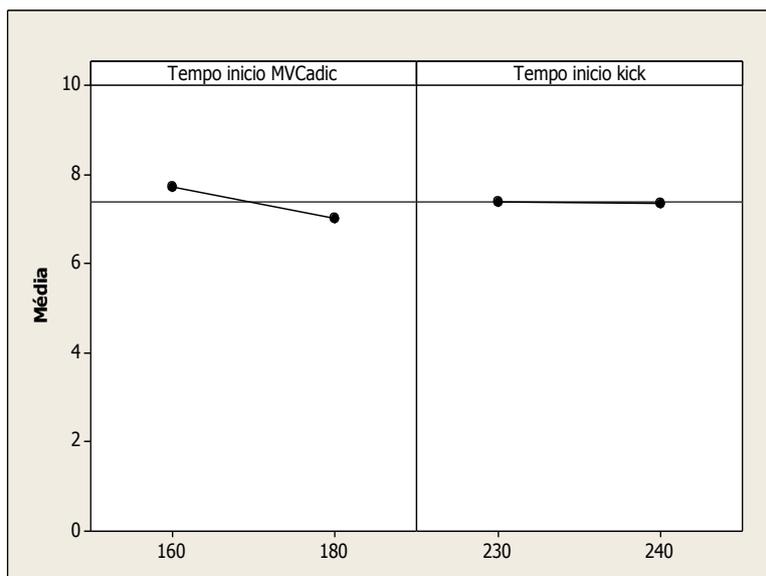
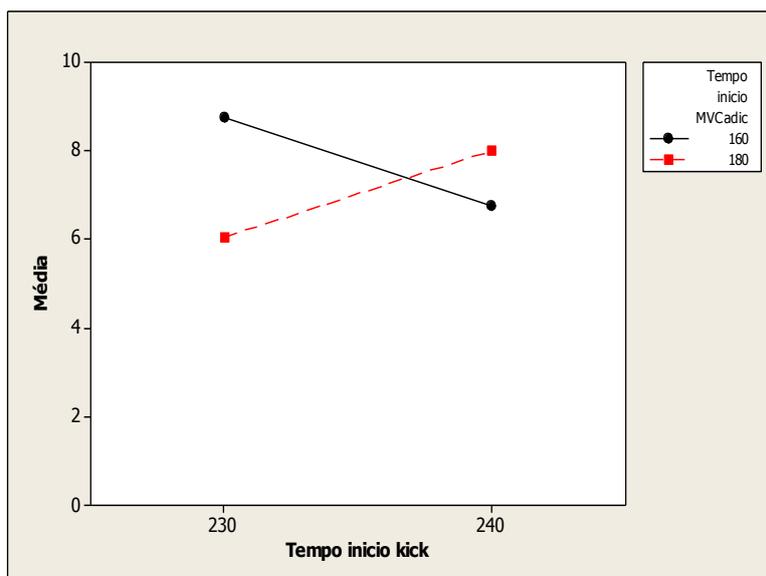


Figura 43. Probabilidade normal do efeito normalizado para o teor de finos.



**Figura 44. Influência dos fatores no teor de finos.**



**Figura 45. Influência da interação dos fatores no teor de finos.**

## 9. Otimização dos fatores

De posse dos resultados foi possível encontrar as condições para o processo que melhor se ajustem aos valores requeridos. Foram escolhidas as variáveis mais relevantes para a qualidade e produtividade do reator: densidade aparente, porosidade, valor K e tempo de

reação. As variáveis de granulometria não foram inseridas, pois não foram observadas mudanças significativas com a variação dos fatores.

Para otimização foi usada a função “response optimization” do Minitab®, que permite aperfeiçoar as respostas com base nos fatores do experimento. O programa solicita as variáveis respostas que se desejam aprimorar, a meta de otimização, a importância e o peso de cada variável. Para tanto é necessário preencher a tabela ilustrada na Figura 46. Após isto calcula o índice de atendimento ao desejado (“**d**”) individualmente para cada variável ele combina os “**d**’s” para calcular um valor de atendimento global ao requerido (“**D**”). “**D**” é medido pela média geométrica ponderada dos valores individuais para cada variável resposta. A solução ótima global é encontrada maximizando o “**D**”.

| Response | Goal     | Lower | Target | Upper | Weight | Importance |
|----------|----------|-------|--------|-------|--------|------------|
| C7 BD    | Maximize | 0,535 | 0,542  |       | 10     | 10         |
| C8 CPA   | Maximize | 20,5  | 22     |       | 1      | 1          |
| C9 VK    | Target   | 66,5  | 67     | 68    | 1      | 3          |
| C10 TR   | Minimize |       | 270    | 290   | 0,1    | 5          |

**Figura 46. Set up do otimizador do Minitab®.**

Os conceitos usados nesta tabela estão descritos a seguir:

✓ **Metas de otimização (“Goal”):**

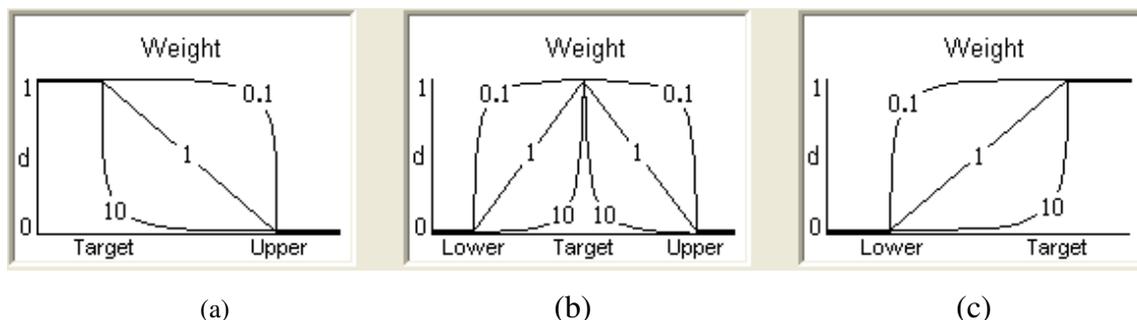
- **Maximizar:** neste caso devem ser definidos qual o valor mínimo aceitável (lower) e o valor desejado (target); As variáveis BD e CPA foram enquadradas aqui, pois, apesar de antagônicas, quanto maior melhor para a qualidade do produto final.
- **Minimizar:** definir qual o valor máximo aceitável (upper) e valor desejado (target); O tempo de reação foi alocado aqui, pois quanto menor maior será a produtividade (para uma mesma conversão). Foi estabelecido, por experiência, o valor de 290 minutos como máximo aceitável.

- ✓ **Target:** especificar os limites mínimo, máximo e o alvo (usado quando se tem uma faixa de especificação). Para este estudo, o Valor K tem especificação estabelecida na faixa de 66,5 a 68.

✓ **Peso:** Define a forma da função resposta para cada variável, varia de 0,1 a 10. É usado para calcular o índice de atendimento ao desejado “d”. Quanto maior, mais ênfase no valor alvo (target). Assim, para valores de peso:

- **Menor do que 1** (mínimo de 0,1): dá menos ênfase no alvo. Valores de resposta longe do target terão alta pontuação no valor de “d”;
- **Igual a 1:** dá ênfase igual tanto para o alvo quanto para os limites especificados. O valor de “d” cresce linearmente com a aproximação do target;
- **Maior do que 1** (máximo de 10): dá mais ênfase ao alvo do que aos limites. O valor de resposta deverá estar bem próximo ao target para ter um alto valor de “d”.

A forma da função resposta para cada variável varia em função do valor do peso e da meta de otimização. Isto está ilustrado na Figura 47.



**Figura 47. Formas da função resposta em função do peso e da meta:**  
**(a) maximização; (b) Target; (c) minimização.**

É o peso de cada variável resposta no cálculo do “D”. Pode variar de 0,1 a 10. Quanto maior o valor, mais importante é a variável no processo de otimização. Se as variáveis tiverem a mesma importância os valores deverão ser iguais. A densidade aparente (B.D.) é a principal variável do sistema em estudo, devido aos resultados obtidos estar no limite inferior de especificação. Em seguida vem o tempo de reação por estar relacionado diretamente à produtividade dos reatores. Valor K e porosidade têm menor importância, pois seus resultados apontam uma margem de segurança em relação à especificação<sup>10</sup>.

<sup>10</sup> A especificação se encontra na Tabela 7.

- ✓ **Importância:** Define o grau de importância de cada variável na função resposta. Varia de 1 a 10 (maior importância). Este parâmetro servirá de peso para o cálculo do valor de “**D**” conforme a equação (27). Foi escolhida a densidade aparente como a mais importante devido aos resultados obtidos estarem próximos ao limite inferior de especificação. Em seguida vem o tempo de reação (diretamente proporcional à produtividade).

Após o detalhamento de cada critério os dados mostrados na Tabela 11 foram inseridos no otimizador do programa Minitab®.

**Tabela 12 – Restrições da otimização.**

| <b>Respostas</b>                      | <b>Restrições</b>                                   | <b>Meta</b> | <b>Peso</b> | <b>Importância</b> |
|---------------------------------------|---|-------------|-------------|--------------------|
| Tempo de reação, min                  | Menor do que 290min                                 | 270         | 0,1         | 5                  |
| Densidade aparente, g/cm <sup>3</sup> | > 0,535 g/cm <sup>3</sup>                           | 0,542       | 10          | 10                 |
| Porosidade CPA                        | > 20,5  | 22          | 1           | 1                  |
| Valor K                               | Na faixa: 66,5 a 68                                 | 67          | 1           | 3                  |
| Diâmetro médio, $\mu$                 | Restrição incorporada aos teores de finos e grossos | -           | -           | -                  |
| Teor de finos                         | < 1,0%  | -           | -           | -                  |
| Teor de grossos                       | > 85%   | -           | -           | -                  |

Em função dos resultados obtidos não foram incorporados ao otimizador às restrições que envolvem granulometria.

O Otimizador do Minitab® procura por uma combinação de resultados das variáveis de entrada que melhor aperfeiçoa um *set* de respostas desejadas através da satisfação de cada resposta no conjunto. A otimização é acompanhada por:

- ✓ Obtenção da resposta desejada para cada variável;
- ✓ Combinação dos requisitos individuais para obter o requisito global do conjunto de variáveis considerando o grau de importância de cada variável;
- ✓ Maximização do requisito global e identificação da resposta otimizada de cada variável usando o algoritmo de Gradiente Reduzido.

As expressões usadas pelo Minitab®, para cálculo dos índices de atendimentos individual (**d<sub>i</sub>**) e global (**D**) estão a seguir. Para o cálculo de “**d<sub>i</sub>**” elas variam conforme se deseje

maximizar, minimizar ou fixar um alvo para as variáveis respostas. Antes, na Tabela 13, estão as notações das variáveis envolvidas.

**Tabela 13 – Variáveis utilizadas no otimizador do Minitab®**

|             |   |
|-------------|---|
| $\hat{y}_i$ | = valor predito para a iésima resposta                |
| $T_i$       | = valor do <i>target</i> para a iésima resposta       |
| $L_i$       | = mínimo valor aceitável para a iésima resposta       |
| $H_i$       | = máximo valor aceitável para a iésima resposta       |
| $d_i$       | = índice de atendimento para a iésima resposta        |
| $D$         | = índice de atendimento global                        |
| $r_i$       | = peso da função de aceitabilidade da iésima resposta |
| $w_i$       | = importância da iésima resposta                      |
| $W$         | = somatório das importâncias das respostas            |
| $n$         | = número de respostas investigadas                    |

Para maximizar a variável resposta, o índice de aceitabilidade foi calculado via as seguintes condições:

|                             |                   |      |
|-----------------------------|-------------------|------|
| Expressão para calcular “d” | Condição:         |      |
| $d = 0$                     | $\hat{y}_i < L_i$ | (18) |

|   |                         |      |
|---|-------------------------|------|
| $d = ((\hat{y}_i - L_i)/(T_i - L_i))^{r_i}$ | $L_i < \hat{y}_i < T_i$ | (19) |
|---|-------------------------|------|

|         |                   |      |
|---------|-------------------|------|
| $d = 1$ | $\hat{y}_i > T_i$ | (20) |
|---------|-------------------|------|

Para minimização da variável resposta, as expressões usadas foram:

|                             |                   |      |
|-----------------------------|-------------------|------|
| Expressão para calcular “d” | Condição:         |      |
| $d = 0$                     | $\hat{y}_i > H_i$ | (20) |

|   |                         |      |
|---|-------------------------|------|
| $d = ((H_i - \hat{y}_i)/(H_i - T_i))^{r_i}$ | $T_i < \hat{y}_i < H_i$ | (21) |
|---|-------------------------|------|

|         |                   |      |
|---------|-------------------|------|
| $d = 1$ | $\hat{y}_i < T_i$ | (22) |
|---------|-------------------|------|

E para enquadrar a variável resposta no alvo foram usadas:

|   |                         |      |
|---|-------------------------|------|
| Expressão para calcular “d”                 | Condição:               |      |
| $d = ((\hat{y}_i - L_i)/(T_i - L_i))^{r_i}$ | $L_i < \hat{y}_i < T_i$ | (23) |

$$d = ((H_i - \hat{y}_i)/(H_i - T_i))^{T_i} \quad T_i < \hat{y}_i < H_i \quad (24)$$

$$d = 0 \quad \hat{y}_i < L_i \quad (25)$$

$$d = 0 \quad \hat{y}_i > H_i \quad (26)$$

Para o índice de atendimento global (**D**), que é uma média geométrica ponderada, tem-se que:

|                               |                             |      |
|-------------------------------|-----------------------------|------|
| Expressão para calcular “D”   | Condição:                   |      |
| $D = (\prod (d_i * w_i)) / W$ | Valores diferentes de $w_i$ | (27) |

|                                     |                                 |      |
|-------------------------------------|---------------------------------|------|
| $D = (d_1 * d_2 * \dots * d_n) / n$ | Para os mesmos valores de $w_i$ | (28) |
|-------------------------------------|---------------------------------|------|

Assim, o otimizador encontrou a melhor solução que atende às restrições:

- ✓ Tempo de injeção de MVC adicional = 180 min;
- ✓ Tempo de início da elevação de temperatura = 240 min

Os resultados preditos para a solução e o índice de atendimento “**d**” encontrado para cada variável foram:

|              |                  |
|--------------|------------------|
| BD = 0,542;  | $d_{BD} = 1,00$  |
| CPA = 21,10; | $d_{CPA} = 0,40$ |
| VK = 67,22;  | $d_{VK} = 0,78$  |
| TR = 281,65; | $d_{TR} = 0,92$  |

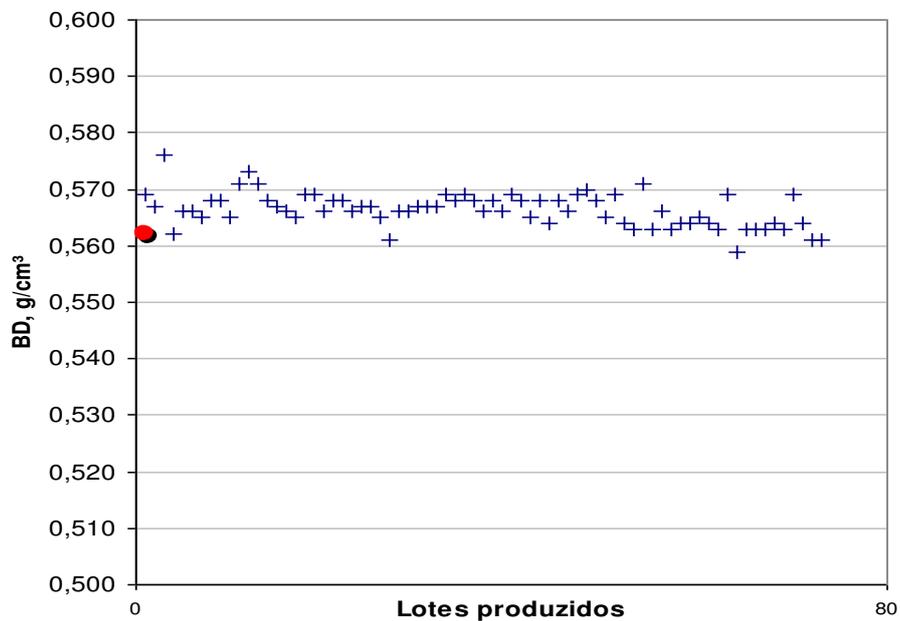
O índice de atendimento global “**D**” ficou em 0,89. Para valores de “**D**” próximos de 1 significa que conseguimos encontrar a solução ideal para as restrições impostas.

A solução obtida foi implantada nas condições operacionais dos reatores industriais. As Figuras 48, 49, 50 e 51 mostram os resultados obtidos na produção *versus* resultados preditos pelo otimizador para aquelas condições.

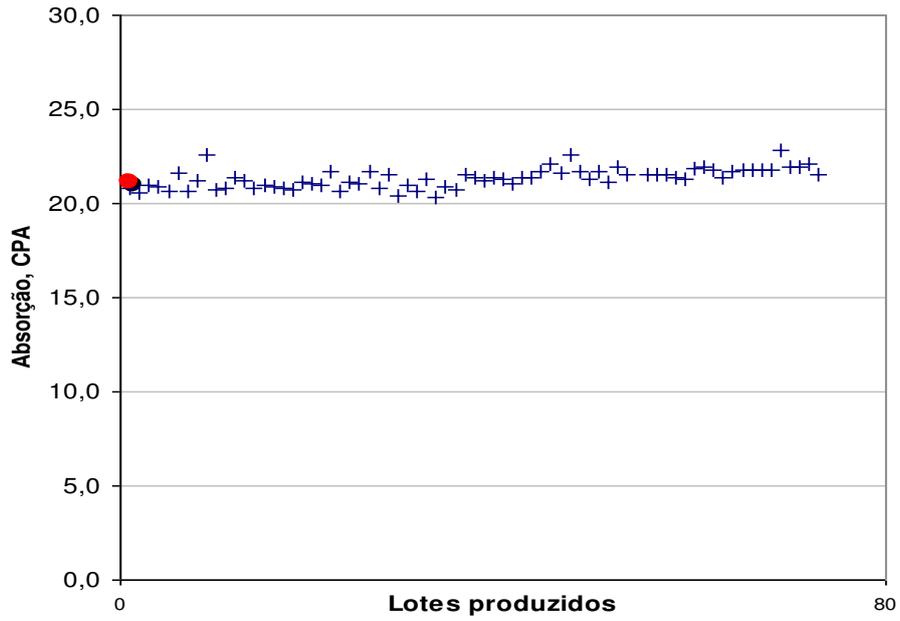
Os valores preditos correspondem bem à realidade do processo para as variáveis: tempo de reação, densidade aparente e porosidade. Para o valor K o resultado é diferente. Isto tem uma explicação devido aos testes terem sido feitos em um reator, enquanto os valores utilizados para comparação são uma composição de vários reatores. Em função de cada reator

utilizar instrumentos individuais para medição e controle de temperatura é possível encontrarmos diferenças pequenas entre os reatores.

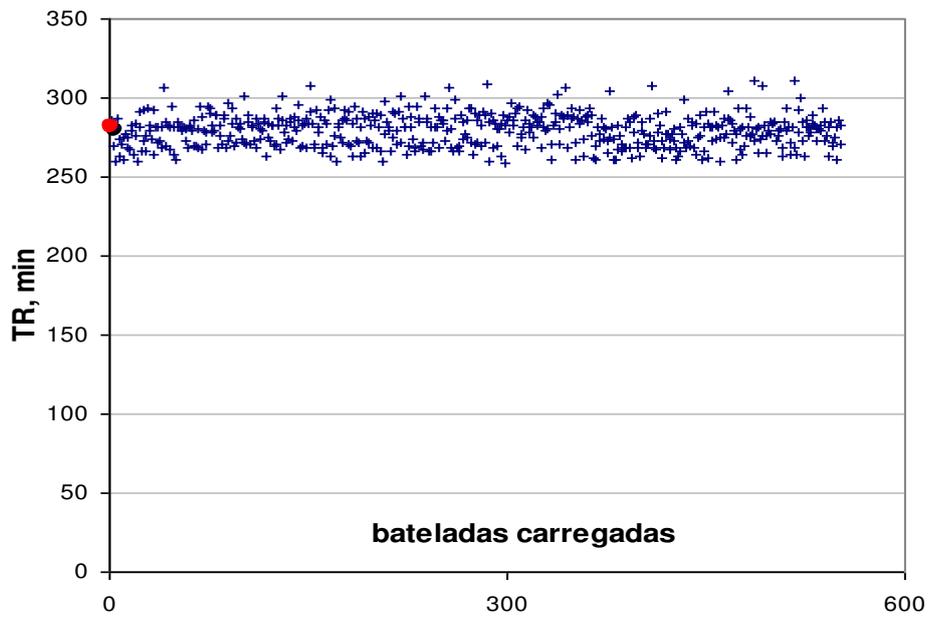
Para a densidade aparente foi considerado um fator de correção de  $0,020 \text{ g/cm}^3$ , pois os valores utilizados no planejamento de experimentos referem-se às análises realizadas em amostras de lama coletadas nas bateladas e secas em estufa, diferente do procedimento industrial onde é utilizado um secador de leito fluido. Esta correção elimina a diferença. Na Figura 48 o valor predito corrigido está em vermelho ( $0,542 + 0,020 = 0,562 \text{ g/cm}^3$ ) e os valores obtidos durante um período de produção estão em azul. A mesma legenda é válida para as Figuras 49,50 e 51.



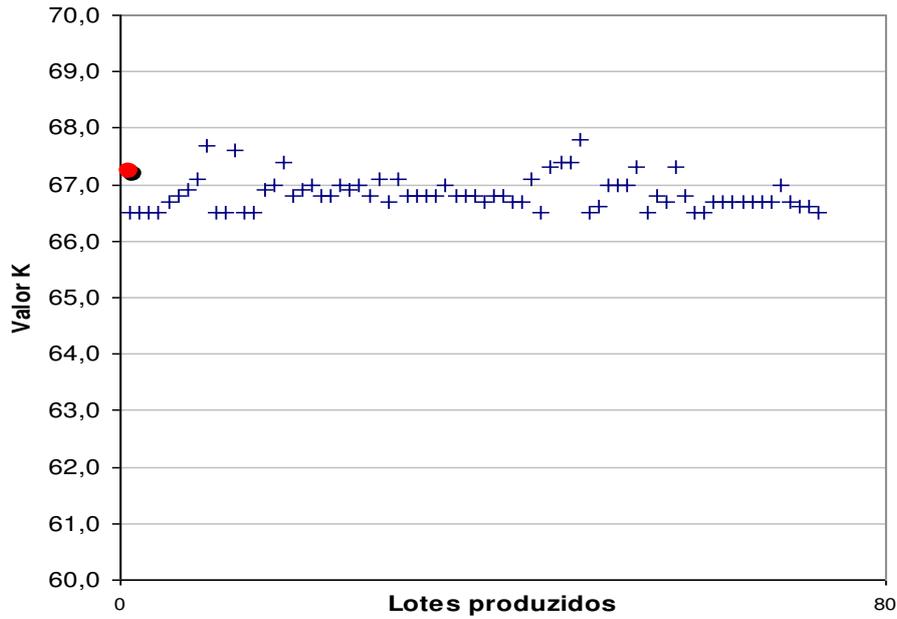
**Figura 48. Densidade Aparente**



**Figura 49. Dados de porosidade.**



**Figura 50. Dados do tempo de reação.**



**Figura 51. Dados do Valor K**

Estabelecidas e implantadas as condições operacionais foi avaliado o incremento final obtido na produção com a elevação de temperatura no final da reação e com o aumento do volume operacional.

A produção total no período:  $\bar{P} = 26.862,4$  toneladas

Não foram realizadas bateladas sem CR, logo  $NB_r = 0$

O número de bateladas realizadas com CR:  $NB_r^{cr} = 1.425$

Pela equação (9) a produtividade calculada para os reatores com CR, em t/batelada, considerando os efeitos do kick e da elevação de temperatura, ficou em:

$$p_r^{cr} = 18,9 \text{ toneladas por batelada.}$$

E através das equações (10) e (11) foi calculada a conversão:

$$\chi_r^{cr} = 81,2\%$$

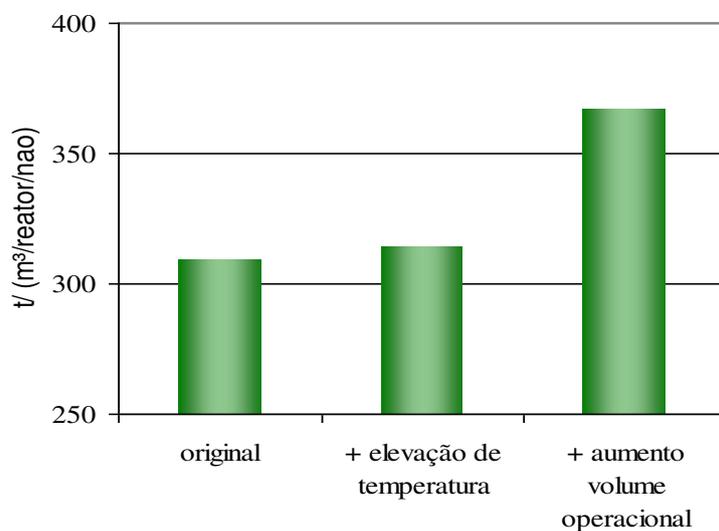
O aumento no tempo reacional elevou o ciclo do reator. Aplicando a equação (3), o tempo de ciclo total do reator ficou em:

$$\theta_r = \theta_{reação} + \theta_{downtime} = 282 + 150 = 432 \text{ min}$$

Através da equação (1) encontramos a produtividade de reatores com CR após a implantação do heat kick e do maior volume operação (considerando que reatores de 60m<sup>3</sup> operam 96% do tempo em 01 ano):

$$P = \frac{18,9 * 365 * 96\% * 1440}{432 * 60} = 367,9 \text{ t/m}^3\text{/r/ano}$$

É possível agora compararmos os avanços na produtividade com as diferentes técnicas utilizadas. A Figura 52 apresenta esse resultado.



**Figura 52. Comparação entre as técnicas usadas para aumento da produtividade.**

Ao final, com o uso conjunto das duas técnicas apresentadas, foi atingida uma elevação de 19,1% na produtividade dos reatores industriais, não impactando a especificação da qualidade do produto final.

## 10. Conclusões

Este trabalho apresenta o resultado prático da implantação conjunta de duas técnicas distintas para elevação da produtividade de um reator industrial na produção de resina de PVC. Os resultados e as informações divulgadas são abundantes e se referem a situações reais.

Observou-se que o uso da técnica de heat kick proporciona um aumento na produtividade de 1,6%. Entretanto, deve-se ter em mente os riscos relacionados aos aspectos de qualidade e de segurança. Estes podem ser mitigados à medida que formas de controle da execução sejam implantadas, como por exemplo, o uso de controle de pressão em conjunto com a temperatura. Isto pode ser realizado através da configuração de lógicas no SDCD.

O aumento do volume operacional elevou a produtividade em 17,6% devido ao uso otimizado das variáveis envolvidas no processo. Embora o problema de obstrução de bocais tenha se tornado mais crítico existem soluções para reduzi-las. Dosagem de anti-espumante substituição de válvulas de topo estão entre elas. Foi possível equacionar as restrições da qualidade, principalmente a baixa densidade aparente através de ajustes nas formulações.

O uso em conjunto das duas técnicas resultou num aumento de 18,8% na produtividade. Este excelente resultado foi obtido sem a necessidade de novos investimentos na planta de PVC de Marechal Deodoro-AL. A disponibilidade de produção para a resina VK-67 foi de mais 15.000 toneladas por ano.

A qualidade do produto final representada neste trabalho pelos parâmetros de densidade aparente, porosidade, valor K, diâmetro médio de partícula, teor de finos e de grossos não foi prejudicada.

## 11.Sugestões para Trabalhos Futuros

As seguintes recomendações são listadas como futuras oportunidades de trabalho para evolução no aumento de produtividade dos reatores:

- ✓ A redução do tempo de reação pode ser mais explorada, mas é preciso ter cuidado com as propriedades finais do produto, pois existe forte correlação entre a redução do tempo e a redução da densidade aparente;

- ✓ Estender as fronteiras do planejamento de experimentos para injeção de MVC adicional após 200 minutos do início da reação e com a elevação da temperatura em 250 minutos; Isto permitirá explorar mais o processo e investigar a existência de melhores pontos de operação.

- ✓ Avaliar o impacto da alteração nos critérios do otimizador na resposta global do modelo.

- ✓ Avaliar o impacto das últimas tecnologias identificadas para elevação de produtividade, apresentadas no Capítulo 3. As mesmas já se constituem em rotas utilizadas por diversos produtores de PVC e podem ser usadas. Estas, porém, requerem investimentos e tempo para obtenção dos resultados. Como exemplo, podemos citar: uso de água gelada na chicana dos reatores, dosagem contínua de iniciadores, uso de camisas mais eficientes, reatores de grande porte, tecnologias de reator fechado e água aquecida, dentre outros.

- ✓ Avaliar a implantação de simulador dinâmico para prever a conversão reacional.

## 12. Bibliografia

- 1) Benício de Barros Neto, et al, Planejamento e Otimização de Experimentos, Editora Unicamp, 2ª edição (1995).
- 2) Braskem, Workshop Plano Diretor de Tecnologia (2005) – relatório reservado.
- 3) Diversos autores, Relatórios reservados sobre Know How Meetings Plantas de MVC III, IV, V, Braskem (1989).
- 4) George D. Longeway and Donald E. Witenhafer, Increasing PVC suspension Polymerization Productivity by using Temperature-Programmed Reactions. Journal of & Additive Technology, June (2000), Vol.6, No.2.
- 5) GEPED, Avaliação do heat kick na SP-1100HP, relatório técnico RT-10/94, (1994) – relatório reservado.
- 6) GEPED, Avaliação do heat kick na SP-767P, relatório técnico RT-07/92, (1992) – relatório reservado.
- 7) GEPED, Desenvolvimento de tecnologia com CR, relatório técnico RT-05/96, (1996) – relatório reservado.
- 8) J. L. Manganaro, Estimate the Capacity of Simple Batch Processes, CEP magazine, August (2002) 70.
- 9) J. Pinto, R. Giudici, Optimization of a cocktail of initiators for suspension polymerization of vinyl chloride in batch reactors, Chemical Engineering Science, 56 (2001) 1021-1028.
- 10) Kiyoshi Endo, Synthesis and structure of poly(vinyl chloride). Progress in Polymer Science, 27 (2002) 2021-2054.
- 11) Kobayashi Teiji, Tomishima Yoshio; Yamamoto Taizo; Nojima Yasuhiro, A process for producing vinyl chloride resin, Kanegafuchi Kagaku Kogyo (1986) Great Britain Patent 2,101,614 and EP 0,193,952.
- 12) Koyanagi Shunichi, Kitamura Hajime, Tajima Shigenobu, Method for preparing polyvinyl chloride, Shinetsu Chemical Co (1972) U.S. Patent 3,671,508.
- 13) Koyanagi Shunichi, Tajima Shigenobu, Kurimoto Kazuhiko, Kiri Yoshitaka, Method for suspension-polymerizing vinyl chloride, Shinetsu Chemical Co (1979) U.S. Patent 4,136,242.
- 14) Koyanagi Shunichi, Tajima Shigenobu, Shimizu Toshihide, Kurimoto Kazuhiko, Method for preparing polyvinyl chloride by suspension polymerization, Shinetsu Chemical Co (1972) U.S. Patent 3,669,946.

- 15) Lyle F. Albright and Yogendra Soni, Designing and Operation of Reactors for Suspension Polymerization of Vinyl Chloride, *J. Macromol. SCI. Chem.* A17(7), 1065-1080 (1982).
- 16) M. W. Allsopp, Effect of Vinyl Chloride Injection on the Morphology of Suspension Polymerized PVC, *J. Macromol. SCI. Chem.* A11(7), 1223-1234 (1977).
- 17) M. Zerfa, B.W. Brooks, Influence of condenser operation in vinyl chloride suspension polymerization reactors: an experimental study. *Chemical Engineering Science*, Vol. 52, N. 14, 2421-2427 (1997).
- 18) Mano, E. B. (1991). *Polímeros como materiais de engenharia*. São Paulo: Edgard Blücher.
- 19) MCC, Technical Information on Reflux Condenser, II<sup>nd</sup>, IV<sup>th</sup> and V<sup>th</sup>. *Know How Meeting's*, (1984-88) – relatórios reservados.
- 20) Monsanto Company - Patente Industrial PI n. 212,394.
- 21) Morimoto Tadashi, Yamamoto Ryosuke, Production of vinyl chloride-based polymer, Mitsubishi Chem Corp, (1998) Japanese Patent 10-168103.
- 22) Nakamura Tatsumi, Sasaki Shinsuke, Iwashita Toru, Kubo Masahiro e Takahashi Isa, Toyo Soda MFG Co LTD, (1985) Japanese Patent 60-158206.
- 23) Nakano Kazuro, Suematsu Reiji, Mitsufuji Kyuichi, Additional cooling in polymerizing vinyl chloride or the like by using reflux condenser, Chisso Corp, (1981) Japanese Patent 56-122810.
- 24) Nass, L. I.; Heiberger, C. A. (editores). (1986). *Encyclopedia of PVC – Volume 1: Resin manufacture and properties*. 2. ed. New York: Marcel Dekker.
- 25) Notas de reunião com Akzo Nobel sobre Continuous Dosing Technology for PVC, (2003).
- 26) Notes from Vinnolit Suspension PVC Process, (2003).
- 27) Nunes, L. Rodrigues, Rodolfo Jr., Antonio, Wagner Ormanji, *Tecnologia do PVC*, Braskem (2002), Pro Editores.
- 28) Okada Hiroshi, Masuko Seiichi, Goto Kuniyuki, Suspension polymerization of vinyl chloride, Mitsui Toatsu Chem Inc, (1987) Japanese Patent 57-014608.
- 29) Ose Tomoyuki, Manufacture of vinyl chloride resin, Nippon Zeon Co Ltd, (1994) Japanese Patent 07-258303.
- 30) Sonnenberg Helmut, Kramer Bruno, Process permitting a polymerization batch to be additionally cooled, Hoechst AG (1977) Great Britain Patent 1,490,930 and U.S. Patent 4,056,667.

- 31) Sumitomo Chem. Co, Process for polymerizing vinyl chloride using a reflux condenser, (1975) Great Britain patent 1,393,208.
- 32) Summers, J. W. (1997). A review of vinyl technology. *Journal of vinyl & additive technology*. (3), 130-139.
- 33) T. Y. Xie, A. E. Hamielec, P.E. Wood and D. R. Woods, Experimental investigation of vinyl chloride polymerization at high conversion: mechanisms, kinetics and modeling, (1991). *Polymer*. Vol. 32, no. 3, pp. 537-557.
- 34) Ueda Takuya, Shirota Yoshihiro, Hirai Yoshihiko, Maruyama Toshiaki (Sakura, JP), Amano Tadashi, Polymerization apparatus effective in preventing polymer scale deposition, Shinetsu Chemical Co (1995), U.S. Patent 5,618,497.
- 35) Ueda Takuya, Shirota Yoshihiro, Hirai Yoshihiko, Maruyama Toshiaki (Sakura, JP), Amano Tadashi, Vinyl chloride polymerization with recycle return projecting into gas phase region of reactor, Shinetsu Chemical Co (1995) U.S. Patent 5,447,999.
- 36) White; Donald E. Processo para a polimerização em suspensão de um monômero ou monômeros de vinila. The B.F. Goodrich Company (1982) PI 8201835-9 (ou EP 0,062,285 A1).
- 37) White; Donald E., Reduced polymer buildup in condenser of reactor vessel, The B.F. Goodrich Company (1984) U.S. Patent 4,487,899.
- 38) Y. Saeki, T. Emura, Technical progresses for PVC production. *Progress in Polymer Science*, 27 (2002) 2055-2131.
- 39) Yoshitomi Hideaki, Tanaka Bunji, Production of vinyl chloride resin, Tokuyama Sekisui, (1997) Japanese Patent 09-227606.