



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA – CCT
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA – PPGEQ**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

HIUQUEM MONTEIRO LOPES

**MODELAGEM E SIMULAÇÃO DE UM REATOR DE POLIMERIZAÇÃO DO
MONOCLORETO DE VINILA**

CAMPINA GRANDE – PB

2019

HIUQUEM MONTEIRO LOPES

**MODELAGEM E SIMULAÇÃO DE UM REATOR DE POLIMERIZAÇÃO DO
MONOCLORETO DE VINILA**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Campina Grande, como requisito para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. ANTONIO TAVERNARD PEREIRA NETO

CAMPINA GRANDE – PB

2019

L864m Lopes, Hiuquem Monteiro.
Modelagem e simulação de um reator de polimerização do monocloreto de vinila / Hiuquem Monteiro Lopes. – Campina Grande, 2019.
52 f. : il. color.

Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia, 2019.
"Orientação: Prof. Dr. Antonio Tavernard Pereira Neto, Prof. Dr. José Nilton Silva".
Referências.

1. Engenharia Química. 2. Reatores Químicos. 3. Polimerização.
4. PVC. I. Pereira Neto, Antonio Tavernard. II. Silva, José Nilton.
III. Título.

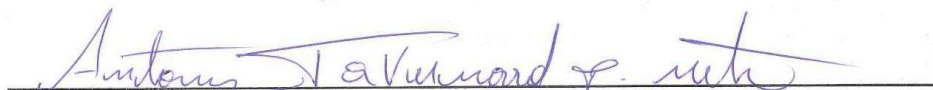
CDU 66.01(043)

**MODELAGEM E SIMULAÇÃO DE UM REATOR DE POLIMERIZAÇÃO DO
MONOCLORETO DE VINILA**

HIUQUEM MONTEIRO LOPES


Dissertação apresentada em 30/04/2019

BANCA EXAMINADORA:



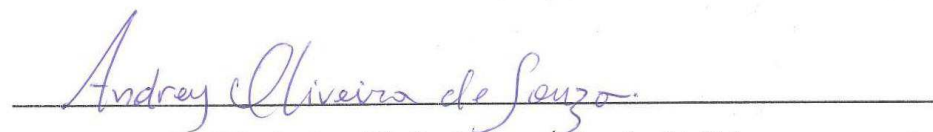
Prof. Dr. Antonio Tavernard Pereira Neto – Orientador

(DEQ/CCT/UFCG)



Prof. Dr. José Jailson Nicácio Alves - Examinador Interno

(DEQ/CCT/UFCG)



Prof. Dr. Andrey Oliveira de Souza - Examinador Externo

(IFPB)

CAMPINA GRANDE – PB

2019

Dedico este trabalho aos meus pais, esposa, irmã e sobrinha.

AGRADECIMENTOS

A Deus pelo dom da vida, por me dá saúde e forças para seguir em frente e superar as adversidades que a vida apresenta, e por colocar as pessoas certas em meu caminho.

A meus pais Francisca Iris Monteiro e Lindalcy Gomes Lopes, minha irmã Lindalícia Monteiro e minha Sobrinha Lara pela total confiança, pelo apoio, pela educação e principalmente, por serem minha fonte de inspiração.

A Nycarla Araújo, minha esposa, por estar sempre ao meu lado me ajudando a construir nosso sonho, pelo amor, carinho e companheirismo.

Aos demais familiares e amigos que de alguma maneira contribuíram para esta realização.

A todos os professores da Unidade Acadêmica de Engenharia Química por contribuírem para minha formação.

Aos colegas e professores do Laboratório de Experimentação Numérica de Processos (LENP) pelo apoio para a realização do trabalho.

Aos professores Antônio Tavernard Pereira Neto e José Nilton Silva pela orientação, amizade, e pela confiança na realização dos trabalhos.

Aos inúmeros amigos que fiz na universidade, em especial meus àqueles que estiveram sempre mais próximo em todos os momentos.

“A paciência é amarga, mas seu fruto é doce.”

Jean Jacques Rousseau

LOPES, Hiuquem Monteiro. **Modelagem e simulação de um reator de polimerização do monocloreto de vinila**. 2019. 52 p. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Campina Grande. Campina Grande, PB.

RESUMO

O cloreto de vinila é um importante químico industrial usado principalmente para produzir o policloreto de vinila, usualmente conhecido pela sua abreviação PVC, o qual representa um dos materiais plásticos mais produzidos atualmente. Está presente em inúmeras aplicações devido às suas propriedades físicas que propiciam boa durabilidade, baixo custo e facilidade de manuseio. Este trabalho tem por objetivo a realização da modelagem do processo dinâmico de polimerização do MVC por suspensão em reator batelada para produção do PVC. Foi utilizado um modelo cinético robusto capaz de descrever a evolução dinâmica da taxa de reação de polimerização. A solução do conjunto de equações algébrico/diferenciais possibilitou a análise dos parâmetros chave do processo de polimerização, como: a taxa de conversão de MVC em PVC, a composição de monômero em cada fase, os perfil de temperatura, pressão e carga térmica. Foi possível comprovar a adequação do modelo numérico implementado por meio da comparação dos resultados do modelo com dados experimentais disponíveis na literatura. Também foi possível correlacionar os resultados com técnicas utilizadas na indústria. A curva característica da conversão é interessante industrialmente, pois possibilita a melhor utilização do sistema de resfriamento do reator. O fato de maiores temperaturas alcançarem valores de conversões mais importantes possibilita a utilização de técnicas de otimização e ganho de produtividade como o *heat kick*. Finalmente, a modelagem realizada neste trabalho permitiu o entendimento do fenômeno e pode ser utilizado como uma ferramenta de auxílio para estudo mais específicos de projeto, ensaios operacionais ou técnicas de ganho de produtividade.

Palavras-chave: polimerização, modelagem, PVC.

LOPES, Hiuquem Monteiro. **Modeling and simulation of a vinyl chloride monomer polymerization reactor**. 2019. 52 p. Masters dissertation. Federal University of Campina Grande. Campina Grande, PB.

ABSTRACT

Vinyl chloride is an important industrial chemical used mainly to produce polyvinyl chloride, commonly known by its abbreviation PVC, which represents one of the most produced plastic materials today. It is present in numerous applications due to its physical properties that provide good durability, low cost and ease of handling. The aim of this work is the modeling of the dynamic process of VCM polymerization by suspension in batch reactor for PVC production. A robust kinetic model capable of describing the dynamic evolution of the polymerization reaction rate was used. The solution of the set of algebraic/differential equations allowed the analysis of the key parameters of the polymerization process, such as: the conversion rate of VCM in PVC, the monomer composition in each phase, temperature, pressure and thermal load profile. It was possible to prove the adequacy of the numerical model implemented by comparing the results of the model with experimental data available in the literature. It was also possible to correlate the results with techniques used in industry. The characteristic curve of the conversion is interesting industrially, because it allows the best use of the cooling system of the reactor. The fact that higher temperatures reach higher conversion values makes it possible to use optimization techniques and gain productivity such as heat kick. Finally, the modeling carried out in this work allowed the understanding of the phenomenon and can be used as an aid tool to study more specific design, operational trials or productivity gain techniques.

Keywords: polymerization, modeling, PVC.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Reator do processo de polimerização por suspensão.....	16
Figura 2- Mecanismo de transferência de radical para monômero e formação de algumas estruturas defeituosas de PVC.	19
Figura 3 - Estrutura molécula do PVC para um valor n de grau de polimerização.	21
Figura 4 - Representação esquemática das fases envolvidas na reação de polimerização.	23
Figura 5 - Formação das primeiras partículas de PVC.	24
Figura 6- Processo de polimerização do PVC.	26
Figura 7- Ação do PVA na região de interface monômero-água.	28
Figura 8 - Diagrama de blocos do modelo utilizado no presente trabalho.....	41
Figura 9 - Comparação entre o modelo e os dados experimentais (Perkadox PW-40 – 0,175% kg/kg e 50°C).	43
Figura 10- Comparação entre o modelo e os dados experimentais (AIBN - 0,25% kg/kg e 60°C).	43
Figura 11 – Composição mássica de monômero nas quatro fases da polimerização do MVC a 50°C.	44
Figura 12 - Perfil de temperatura interna do reator.	45
Figura 13 – Carga térmica do reator.	45
Figura 14 – Pressão parcial do reator.....	46
Figura 15 - Perfil de volume líquido de monômero no reator.	46
Figura 16 - Perfil de conversão em função da temperatura de polimerização.	47

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Tipos, vantagens e desvantagens dos métodos de polimerização do MVC.	21
Tabela 2- Formulação típica para polimerização em suspensão.....	27
Tabela 3. Condições operacionais do reator de polimerização.	40

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

Letras Latinas

a	<i>Coefficiente de atividade (-)</i>
A_i	<i>Área interna do reator (m^2)</i>
A^*	<i>Fator de volume livre usado na equação da constante $k_{t,2}$ (-)</i>
B^*	<i>Fator de volume livre usado na equação da constante k_p (-)</i>
B_f^*	<i>Fator de volume livre usado na equação da constante $k_p f^{1/2}$ (-)</i>
C^*	<i>Fator de volume livre usado na equação da constante $k_{d,2}$ (-)</i>
c_p	<i>Capacidade calorífica (kj/kg.K)</i>
D_{g0}	<i>Densidade do vapor na pressão de vapor (g/l)</i>
D_g	<i>Densidade do vapor (g/l)</i>
D_i	<i>Diâmetro interno do reator (m)</i>
D_{imp}	<i>Diâmetro dos impelidor ou agitador (m)</i>
D_m	<i>Densidade do monômero (g/l)</i>
D_p	<i>Densidade do polímero (g/l)</i>
D_w	<i>Densidade da água (g/l)</i>
f	<i>Eficiência do iniciador (-)</i>
h_i	<i>Coefficiente de transferência de calor (kJ/m^2)</i>
I_0	<i>Massa inicial de iniciador (g)</i>
$[I]$	<i>Concentração de iniciador (mol/l)</i>
K	<i>Constante de solubilidade do MVC na água (-)</i>
k_1	<i>Parâmetro experimental para razão $k_{p1}/\sqrt{k_{t1}}$ (l/mol.s)</i>
k_d	<i>Constante de decomposição do iniciador (s^{-1})</i>
k_I	<i>Coefficiente de partição do iniciador (-)</i>
k_p	<i>Constante de propagação (l/mol.s)</i>
k_t	<i>Constante de terminação (l/mol.s)</i>
M_0	<i>Carga inicial de monômero (g)</i>
M_1	<i>Massa de monômero na fase monômero (g)</i>
M_2	<i>Massa de monômero na fase polímero (g)</i>
M_{g0}	<i>Massa de monômero na fase vapor na pressão de vapor (g)</i>

M_g	Massa de monômero na fase vapor (g)
M_{gX_f}	Massa de monômero na fase vapor na conversão crítica (g)
M_m	Peso molecular do monômero (g/mol)
M_w	Massa de monômero na fase aquosa (g)
N_{imp}	Velocidade de rotação do agitador (rpm)
P_{m0}	Pressão de vapor do monômero (atm)
P_m	Pressão parcial do monômero (atm)
P_I	Parâmetro de interação MVC-PVC (-)
$[R]_1$	Concentração dos radicais na fase monômero (mol/l)
$[R]_2$	Concentração dos radicais na fase polímero (mol/l)
R	Constante Universal dos Gases (l.atm/mol.K ou cal/mol.K)
t	Tempo (min)
T	Temperatura em Kelvin
$T(^{\circ}C)$	Temperatura em Celsius
T_{gm}	Temperatura de transição de estado vítreo na fase monômero (K)
T_{gp}	Temperatura de transição de estado vítreo na fase polímero (K)
T_{met}	Temperatura do metal do reator (K)
V_1	Volume da fase monômero (l)
V_2	Volume da fase polímero (l)
V_f	Fator de volume livre (-)
$V_{f,crit}$	Fator de volume livre crítico (-)
V_{fm}	Fator de volume livre na fase monômero (-)
V_{fp}	Fator de volume livre na fase polímero (-)
V_{fX_f}	Fator de volume livre na conversão crítica (-)
V_{met}	Volume da camisa metálica do reator (-)
V_{mix}	Volume da mistura reacional (l)
V_r	Volume do reator (l)
W_i	Preenchimento inicial do reator (-)
W_w	Carga inicial de água (g)
X	Conversão (-)
X_f	Conversão crítica (-)

Letras Gregas

α	<i>Fatores de expansão térmica</i>
ρ	<i>Densidade molar</i>
ϕ	<i>Fração volumétrica de polímero</i>
ΔH	<i>Calor da reação</i>

Subscritos

°	<i>Padrão a 298K</i>
g	Gás
i	Interno
imp	Impelidor ou agitador
m	Monômero
mix	Mistura reacional
met	Metal
p	Polímero
w	Água
1	Fase rica em monômero
2	Fase rica em polímero

Siglas

MVC	<i>Monocloreto de vinila</i>
PVC	<i>Policloreto de vinila</i>

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	15
1.1. Justificativa	17
1.2. Objetivos	17
1.2.1. Objetivo Geral	17
1.2.2. Objetivos Específicos	17
2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	18
2.1. Modelo cinético de polimerização por radicais livres	18
2.2. Métodos de polimerização do MVC por radicais livres	21
2.3. Processo de polimerização por suspensão	22
2.4. Descrição do processo	25
2.5. Os agentes de suspensão ou dispersantes	27
2.6. Inibidor da polimerização	28
2.7. Agitação	29
2.8. Iniciadores	29
2.9. Estado da arte	30
3. MODELAGEM MATEMÁTICA	33
3.1. Balanço de massa de monômero	33
3.2. Equação diferencial para a conversão	35
3.3. Equações para o balanço de energia	38
3.4. Propriedades físicas e termodinâmicas usadas no modelo	39
3.5. Dimensões e condições iniciais do reator	40
4. RESULTADOS	42
4.1. Validação do modelo numérico	42
4.2. Composição mássica de monômero durante a polimerização	43
4.3. Temperatura interna do reator	44
4.4. Carga térmica	45
4.5. Pressão parcial e volume da fase monômero	46
4.6. Conversão em função da temperatura	47
5. CONCLUSÕES	48
ANEXOS	54
A. Scripts da modelagem em Matlab	54

1. INTRODUÇÃO

O cloreto de vinila é um importante químico industrial usado principalmente para produzir o policloreto de vinila, usualmente conhecido pela sua abreviação PVC, representa um dos materiais plásticos mais produzidos atualmente. É amplamente utilizado em inúmeras aplicações devido às suas propriedades físicas que propiciam boa durabilidade, baixo custo e facilidade de manuseio. Graças a essas características, estudos de mercado como o realizado pelo instituto alemão *Ceresana Research* em 2014, apontam que a demanda global por policloreto de vinila (PVC) aumentaria cerca de 3,2% ao ano até 2021. O consumo mundial de PVC foi estimado em 39,3 milhões de toneladas no ano de 2013. Uma das empresas líderes mundiais em produção de resinas termoplásticas, a brasileira Braskem, teve produção anual de aproximadamente 20 milhões de toneladas no ano de 2016, sendo 4,9 milhões produzidos no Brasil, dado que representa um aumento de 4% em relação ao ano anterior segundo relatório divulgado no site da empresa.

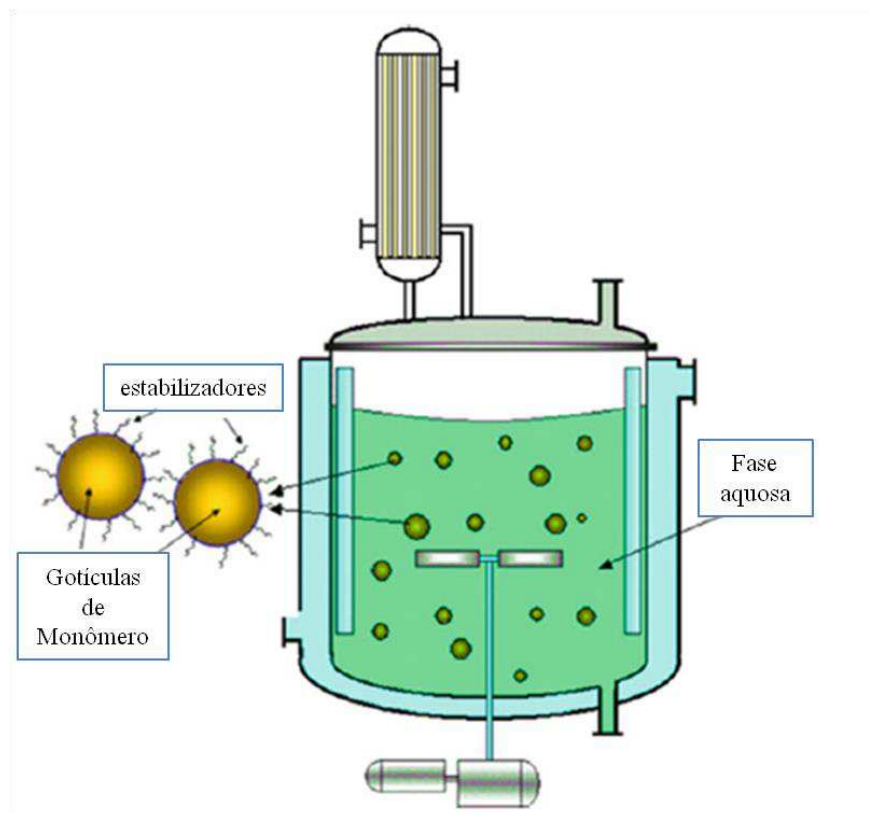
São quatro os tipos de processos de polimerização (isto é, suspensão, volume, emulsão e solução) utilizados comercialmente para a manufatura do PVC. Contudo, aproximadamente 80% da produção total é obtida pelo processo de polimerização por suspensão. Nesse tipo de processo, gotículas do monômero cloreto de vinila na fase líquida (MVC) juntamente com iniciadores, são dispersas em fase aquosa contínua por uma combinação de agitação e o uso de agentes de suspensão (ou estabilizadores). A reação ocorre no interior das gotículas de monômero. A polimerização é um clássico processo de batelada, ocorrendo em reatores industriais de tanque agitado (Figura 1).

A mistura reacional é aquecida à temperatura requerida, na qual os iniciadores são ativados e começam a decompor-se para produzir radicais livres primários. A reação de polimerização é fortemente exotérmica com ΔH de aproximadamente -100 kJ/mol. Tal fato requer uma remoção eficiente do calor de reação para a operação em reatores de larga escala (Mejdell *et al.*, 1999). O fluxo da energia térmica liberada pela reação parte das gotículas de monômero para a fase aquosa e, em seguida, para as paredes do reator, que é resfriado pela recirculação de água na jaqueta. Quando todo o monômero é consumido, ocorre uma queda da pressão no reator como resultado da transferência de massa de monômero da fase vapor para a fase de polímero, devido às condições de sub-saturação. Na produção industrial de PVC, a reação é geralmente interrompida quando uma determinada queda de pressão é observada. Como o polímero é efetivamente insolúvel em seu próprio monômero, uma vez geradas as

cadeias poliméricas, elas precipitam imediatamente para formar uma fase polimérica separada (Kiparissides, 1990).

Em levantamento bibliográfico realizado por Kiparissides (2017), o autor relatou que nos últimos 45 anos, vários modelos cinéticos foram desenvolvidos para descrever a polimerização por suspensão multifásica do MVC. No entanto, devido à complexidade dos fenômenos físicos e químicos que ocorrem no reator (cinética do reator, equilíbrio de fases, distribuição de tamanho de partículas, etc.), apenas um número limitado de artigos que tratam do desenvolvimento de modelos descrevendo os vários fenômenos que ocorrem em diferentes escalas de modelagem. Por esta razão, a aplicação de um modelo matemático capaz de prever o processo de polimerização do MVC em PVC mostra-se um importante desafio, além de que possibilita o entendimento técnico dos fenômenos envolvidos permitindo o controle sobre os principais parâmetros de processo.

Figura 1 - Reator do processo de polimerização por suspensão



FONTE: Adaptado de Kiparissides (2017).

No presente trabalho foi utilizado um modelo matemático robusto capaz de descrever a evolução dinâmica da reação de polimerização do MVC, as composições de monômero em cada fase, a quantidade de energia liberada pela reação, os efeitos do aumento da temperatura de polimerização por suspensão.

1.1. Justificativa

A modelagem e simulação do processo de polimerização por suspensão em batelada é de fundamental importância para a realização de testes de parâmetros operacionais, implementação de estratégias de controle e técnicas de otimização. Tais atividades são inviáveis de serem realizadas durante o processo produtivo da planta e apresentam elevado custo de realização em escala piloto. Além disso, por meio das simulações, consegue-se observar a influência das variáveis de processo sobre o ganho de tempo de batelada, resultando no aumento da produtividade.

1.2. Objetivos

1.2.1. Objetivo Geral

Realizar a modelagem e simulação do processo dinâmico de polimerização por suspensão do MVC em reator batelada.

1.2.2. Objetivos Específicos

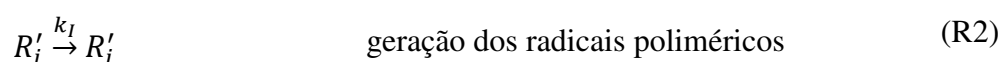
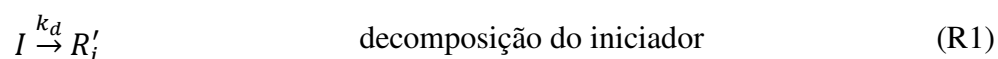
- Definir um modelo cinético de polimerização abrangente, considerando as reações elementares, fenômenos físicos e condições operacionais do reator de polimerização do MVC;
- Obter os perfis de conversão ao longo do tempo para diferentes temperaturas e diferentes iniciadores;
- Caracterizar esse tipo de processo apresentando os perfis dos principais parâmetros de processo da operação do reator batelada, tais como: pressão, temperatura e carga térmica;
- Validar o modelo implementado com dados experimentais e modelo proposto na literatura;
- Observar os efeitos do aumento da temperatura de polimerização sobre a conversão e pressão do reator.

2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1. Modelo cinético de polimerização por radicais livres

A polimerização por radicais livres é um método comum de polimerização pelo qual um polímero é formado por adição sucessiva de blocos de radicais livres. Os radicais livres podem ser obtidos por vários mecanismos diferentes usualmente envolvendo moléculas iniciadoras (reação de iniciação). Uma vez gerados, os radicais livres vão adicionando as unidades manométricas sem radicais (etapa de propagação), aumentando assim a cadeia polimérica. As principais reações que ocorrem durante a polimerização por radicais livres do monômero de vinila serão apresentadas a seguir e incluem as etapas de iniciação, propagação por adição cabeça-cauda, terminação bimolecular e transferência de cadeia para o monômero (Hamielec et al., 1982; Sidiropoulou e Kiparissides, 1990; Xie et al., 1991b).

As reações de iniciação, como o próprio nome já diz, são o ponto de partida do processo reativo. A ação térmica exercida pela elevação da temperatura do reator possibilita a quebra das moléculas de iniciadores sob taxa de decomposição K_d e, conseqüentemente possibilita a geração dos radicais poliméricos de acordo com a taxa K_I , como pode ser observado pelas reações R1 e R2 a seguir.

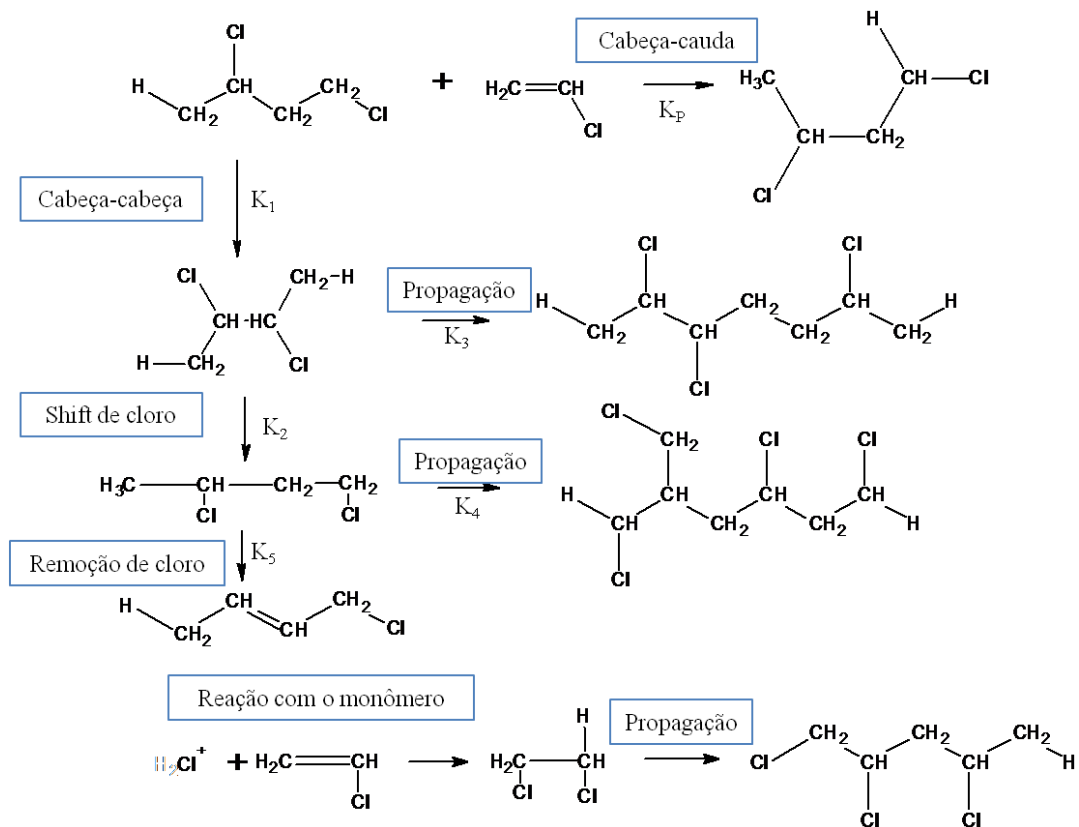


Na modelagem cinética, supõe-se que as reações de iniciação ocorrem em ambas as fases ricas em monômero e polímero, respectivamente. Contudo, Lewis et al. (1982) concluíram que a maior ocorrência de iniciação, para baixas conversões, está na fase monomérica. Ainda há ausência de detalhes dessas reações, o que resulta em aproximações de parâmetros importantes como: eficiência de iniciação, coeficiente de partição do iniciador e taxas de decomposição.

Considera-se que a reação de propagação é predominantemente uma adição cabeça-cauda, onde um átomo de cloro está situado em carbonos alternados da cadeia de crescimento. No entanto, anteriormente já havia sido evidenciado um pequeno número de estruturas cabeça-cabeça no PVC formando ramificações indesejáveis na etapa de propagação. Rigo et al. (1972) identificaram experimentalmente as evidências da propagação do tipo cabeça-cabeça por meio da formação de ramificações de clorometil na molécula de PVC. Sendo

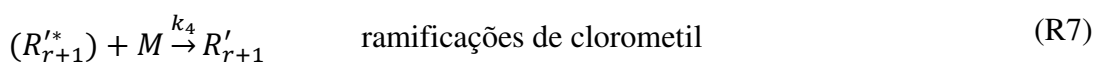
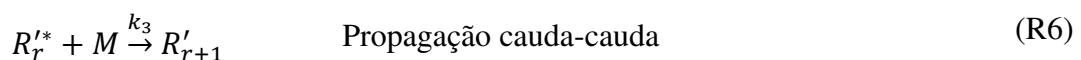
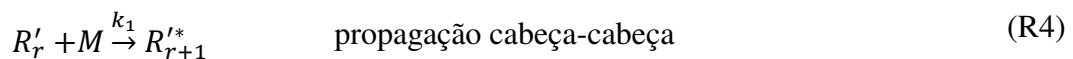
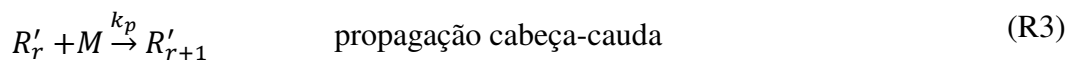
assim as reações de propagação podem envolver vários tipos de radicais, além do mais comum, como mostrado na Figura 2.

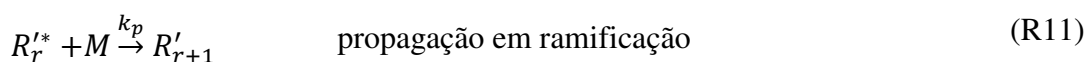
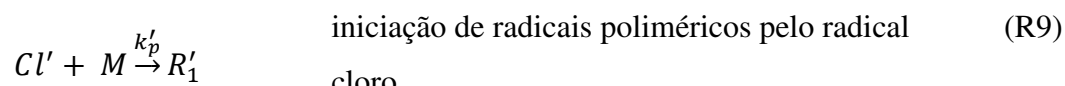
Figura 2- Mecanismo de transferência de radical para monômero e formação de algumas estruturas defeituosas de PVC.



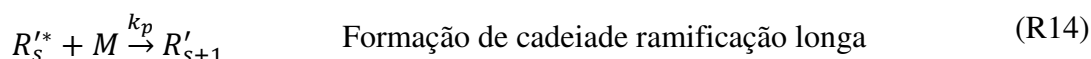
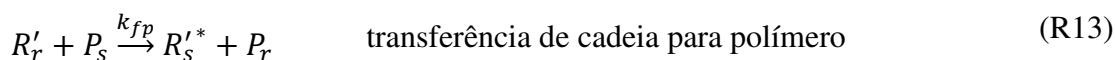
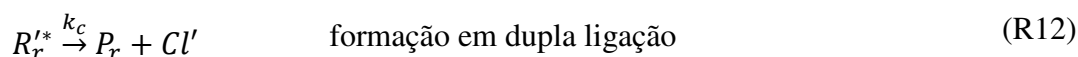
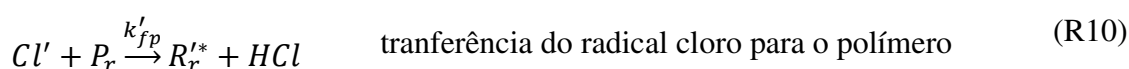
FONTE: Adaptado de Xie *et al.* (1991b).

As reações referentes a cada etapa apresentada na figura acima, a partir das suas constantes cinéticas são as seguintes: R3 – etapa de propagação cabeça-cauda; R4 – etapa de propagação cabeça-cabeça; R5 – reação de *shift* de cloro; R6 – propagação cauda-cauda; R7 – ramificações de clorometil; R8 – liberação do radical cloro; R9 - iniciação de radicais poliméricos pelo radical cloro (reação com o monômero); R11 – propagação em ramificação.

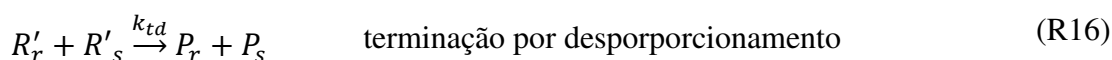
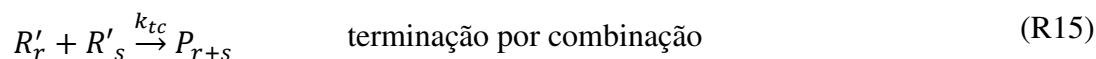




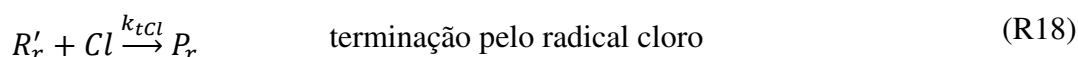
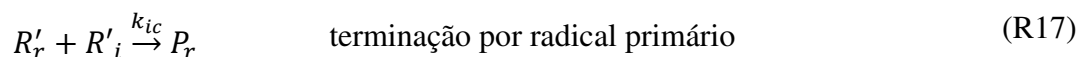
A ocorrência de ramificações de clorometil na molécula de PVC proposta por Rigo *et al.* (1972) foram corroboradas mais adiante por Bovey *et al.* (1975) e Starnes *et al.* (1979), os quais também evidenciaram a presença de tais ramificações, ambos de forma experimental. Portanto, as reações a seguir ajudam a explicar como a transferência de cadeia para o monômero ocorre durante a polimerização do MVC por radical livre.



A reação de terminação consiste em radicais poliméricos reagindo juntos para produzir uma molécula de polímero (recombinação – R15) ou duas moléculas (desporporcionamento – R16).



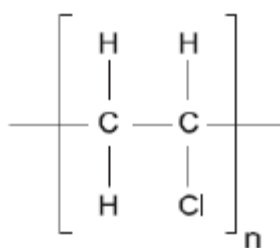
Além dos dois principais tipos de terminação citados acima, outras reações como terminação por radical primário (R17), terminação por radical cloro (R18), transferência de cadeia intramolecular ou reações de *back-biting* (R19) e propagação de ramificações curtas (R20) podem ocorrer na cinética de polimerização do MVC. No entanto, a relevância dessas últimas reações para o cálculo da concentração total de radicais ainda é incerto e pode ser desconsiderado no modelo (Okieimen, 1981).



Todas as reações apontadas anteriormente podem ocorrer nas fases monômero e polímero simultaneamente, no entanto ainda não há modelos cinéticos desenvolvidos para todas elas, ficando assim restrito às reações elementares de iniciação, propagação e terminação (Xie *et al.*, 1991b).

Finalmente, a molécula do policloreto de vinila (PVC) tem a seguinte estrutura apresentada pela Figura 3. Sendo n o grau de polimerização.

Figura 3 - Estrutura molécula do PVC para um valor n de grau de polimerização.



FONTE: Tacidelli (2007).

2.2. Métodos de polimerização do MVC por radicais livres

No presente trabalho, o método utilizado será o de polimerização por suspensão, o qual será melhor explicado mais adiante. Contudo, no âmbito industrial, existem outros métodos menos comuns para a cinética de polimerização por radicais livres. Eles podem ser divididos em duas categorias: os processos homogêneos e heterogêneos. Endo (2002) resumizou os tipos de métodos, suas principais vantagens e desvantagens, como pode ser observado na Tabela 1.

Tabela 1- Tipos, vantagens e desvantagens dos métodos de polimerização do MVC.

Tipo	Vantagens	Desvantagens
Homogêneos		
Volume-batelada (<i>bulk-batch</i>)	Equipamento simples	Requer solução e precipitação para purificação Requer um bom controle térmico Tamanho de partículas limitado Ampla distribuição de peso molecular
Volume-contínuo (<i>bulk-continuous</i>)	Fácil controle térmico Baixa variabilidade do peso molecular	Reciclo de reagente é essencial Requer solução e precipitação para purificação Equipamentos mais complexos Tamanho de partículas limitado
Solução	Fácil agitação Permite a formação de cadeias	Requer agitação Solvente deve ser removido e

	mais longas Bom controle térmico	reutilizado Reação com o solvente
Heterogêneos		
Emulsão	Bom controle térmico Utilização de látex Altas taxas de polimerização Possibilidade de partículas menores Produção de partículas macias e sólidas	Requer etapas adicionais de limpeza e purificação do polímero Dificuldade de eliminação de contaminantes Requer altas agitações
Precipitação	Distribuição do peso molecular assegurada pelo controle do ambiente de polimerização	Requer solução e precipitação do produto para remoção de impurezas Precipitação pode atuar como limitante para o peso molecular não permitindo produtos com altos pesos moleculares
Suspensão	Fácil agitação Produto de alta pureza quando comparado ao método de emulsão	Muito sensível à agitação do sistema Difícil controle do tamanho das partículas

FONTE: Adaptado de Endo (2002).

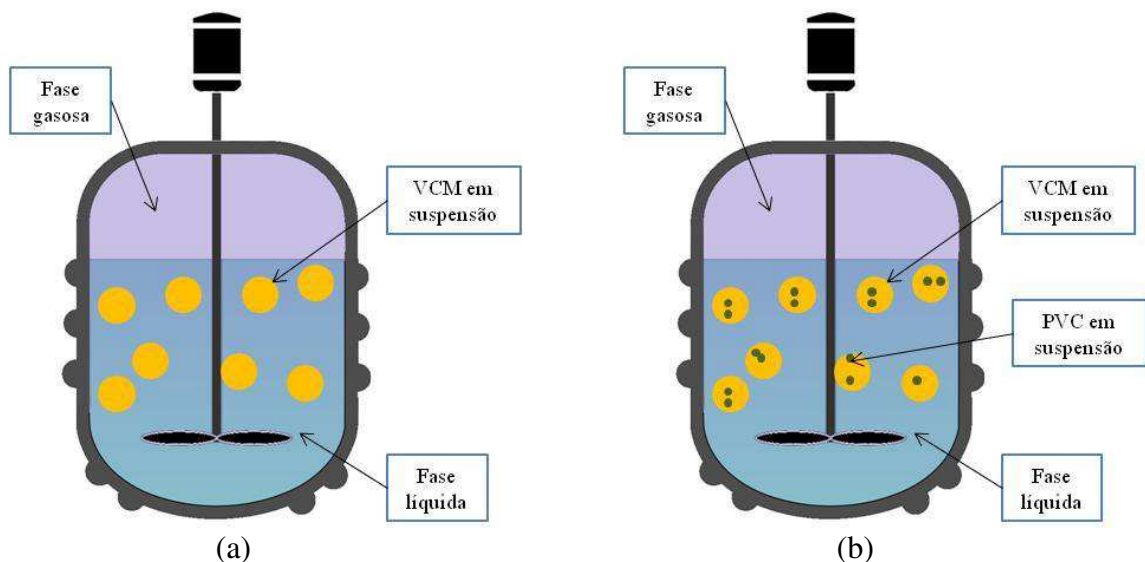
Algumas particularidades de processo são vantagens para alguns métodos e desvantagens para outros, exemplificando a agitação do sistema e o controle de temperatura. Do ponto de vista da qualidade do produto, também é possível definir o tipo de método baseado na faixa de peso molecular e distribuição de tamanho de partículas desejado. Em se tratando de etapas de produção, alguns métodos demandam processos mais eficientes de remoção de impurezas e purificação do produto. Por fim, a partir das informações presentes na Tabela 1 consegue obter uma visão geral das características desses métodos de polimerização do MVC a partir da cinética de radicais livres.

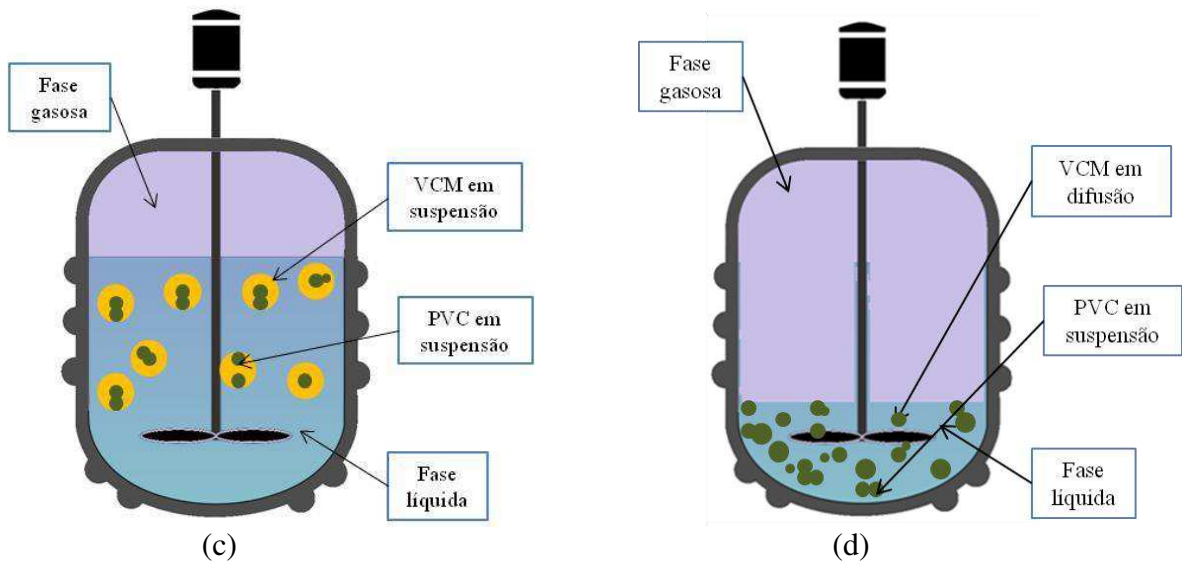
2.3. Processo de polimerização por suspensão

Na polimerização por suspensão do MVC, a homogeneização ou mistura do sistema reacional é fundamental para promover a suspensão das gotículas de monômero, as quais são praticamente insolúveis em água e apresentam granulometria na ordem de microns. Agentes dispersantes, além da agitação do sistema, ajudam a evitar a coalescência das gotículas. Já os iniciadores, que podem ser orgânicos como peróxidos e azo-compostos, por serem solúveis com o monômero, formam um conglomerado de microssistemas reacionais. Sendo assim, inicialmente coexistem três fases, água e MVC na fase líquida em equilíbrio com a fase vapor (Figura 4a). Contudo, para conversões diferentes de zero, duas fases distintas coexistem: uma

rica em monômero (fase 1) e outra rica em polímero (fase 2). Isso acontece devido à insolubilidade do PVC com o seu monômero (Figura 4b). Nesse momento considera-se que a polimerização ocorre nas duas fases, porém com taxa maior na fase monômero. Conforme a reação prossegue, a massa de monômero na fase 1 diminui enquanto há um aumento na massa da fase 2 (Figura 4c). Quando a conversão atinge um valor determinado, também chamado de conversão crítica X_f , isso significa que a fase 1 desapareceu completamente e o consumo do MVC presente na fase polímero gera uma queda de pressão no reator (Figura 4d). Antes de a pressão cair, há um equilíbrio estabelecido entre as fases. Portanto, até que todo o MVC na fase líquida seja consumido, não haverá difusão do monômero da fase vapor para a fase polímero. A quantidade de MVC na fase de vapor não diminuirá, na verdade, haverá o aumento do seu volume como resultado do encolhimento do volume reacional líquido, fruto da diferença de densidade entre MVC e PVC. As quantidades de monômero difundido nas fases aquosa e gasosa são responsáveis por manter a pressão constante. Por fim, a polimerização continua apenas na fase 2 até que uma conversão limite seja atingida ou a batelada seja interrompida. Assim sendo, um modelo que é válido para todo o intervalo de conversão deve levar em conta a polimerização em duas fases antes do valor de X_f e da polimerização monofásica (e efeitos difusivos) após a conversão limite.

Figura 4 - Representação esquemática das fases envolvidas na reação de polimerização.

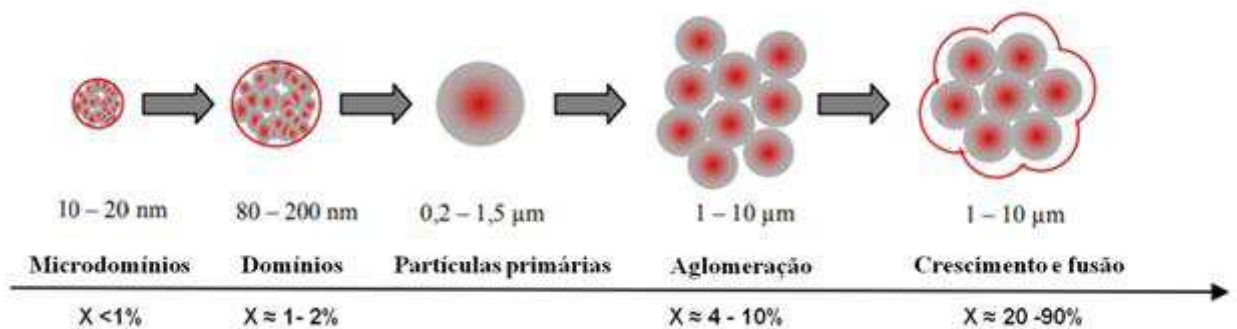




FONTE: A autoria Própria.

Na polimerização do MVC por radical livre, as primeiras cadeias poliméricas produzidas no interior das gotículas de monômero precipitam para formar microdomínios poliméricos instáveis com diâmetros de 10 a 20 nanômetros (ver Figura 5). Estes microdomínios, por sua vez, apresentam certa instabilidade propiciando o processo de agregação para a formação dos núcleos das partículas primárias, também chamados de domínios. Estima-se que o tamanho inicial desses domínios está na faixa de 80-200 nanômetros sendo formado em conversões de monômeros entre 0,01 e 10%. A própria polimerização do monômero absorvido aliada à agregação com outros domínios resulta na formação das partículas primárias com diâmetros de 200-1500 nanômetros. Nas proximidades da conversão crítica de monômeros, a agregação maciça das partículas primárias leva à formação de um esqueleto de polímero tridimensional no qual as partículas primárias continuam a crescer até ao desaparecimento da fase de monômero livre (na conversão X_f). (Kiparissides, 2017).

Figura 5 - Formação das primeiras partículas de PVC.



FONTE: A autoria própria.

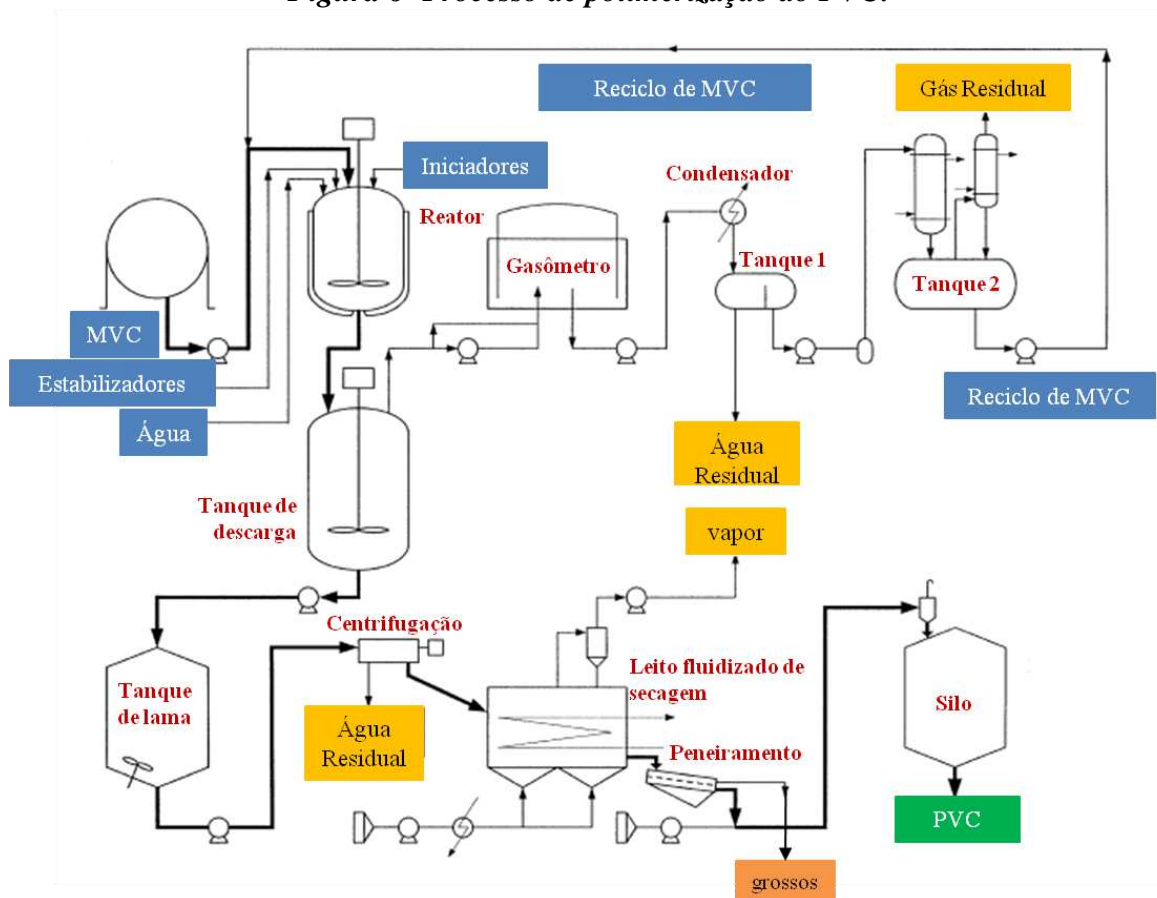
Foi provado que as partículas primárias aumentam de tamanho durante o intervalo de conversão de 5-70% com o crescimento dependendo da temperatura da reação. Em altas conversões, as partículas primárias se fundem. Smallwood (1986) sugeriu que a conversão na qual as partículas primárias começam a se fundir é a mesma em que a fase monômero desaparece. Bao e Brooks (2001) observaram que o tamanho médio de partícula é estabelecido em baixas conversões (< 20%), implicando que as gotículas de MVC terminam a aglomeração nos estágios iniciais de polimerização, enquanto as partículas primárias continuam a se agregar na gotícula acarretando no seu encolhimento. .

Allsopp (1982) relatou que a ação de estabilizadores secundários e baixas velocidades de agitação são fatores que podem limitar a agregação e posterior fusão das partículas primárias, embora o crescimento individual dessas partículas não seja interrompido. Sendo assim, as partículas primárias podem se agrupar intimamente sem qualquer agregação significativa. Isso resulta em uma estrutura compacta de baixa porosidade, uma vez que a porosidade dos grãos de PVC é diretamente proporcional à taxa de agitação do sistema. Paralelamente, a forte agitação também pode favorecer a agregação de gotículas individuais de monômero a ser convertido, levando à formação de grãos de PVC irregulares com diâmetros de 50 a 250 μm (micrômetros). Por fim, o autor conclui que a principal diferença entre os processos de polimerização por volume (*bulk*) e por suspensão é que a agitação é usada para controlar não apenas a agregação das partículas primárias, mas também a distribuição de tamanho dos grãos finais.

2.4.Descrição do processo

O processo de produção da resina de PVC pode ser dividido em três etapas principais, sendo elas: reação, recuperação do monômero não-convertido e pós-tratamento do produto. O fluxograma do processo mostrado na Figura 5 representa o processo básico de produção de PVC desenvolvido até a década de 1970 (Saeki, 2002). Apesar de ser um processo dos anos 70, ainda é aplicável nos dias de hoje. A descrição de cada etapa de produção é apresentada a seguir. Em destaque estão: os reagentes (em azul), equipamentos (em vermelho), os resíduos gasosos (em amarelo), o produto (em verde) e os resíduos sólidos (em laranja).

Figura 6- Processo de polimerização do PVC.



FONTE: Adaptado de Saeki (2002).

Reação: o monômero (MVC), água desmineralizada, iniciadores e agentes dispersantes (ou estabilizadores) são alimentados e misturados no reator. A reação ocorre à temperatura predefinida e constante (50 a 70 °C), a qual é função do tipo de resina desejada e que gera uma pressão interna no reator entre 7 e 11 kg/cm² (Brooman, 2003). Em alguns processos utiliza-se diretamente vapor na camisa do reator para o aquecimento inicial, outros, no entanto, aquecem a água antes de realizar a carga juntamente com o MVC. De acordo com Tacidelli (2007), esta técnica é mais eficiente, pois elimina a etapa de aquecimento e reduz o desgaste do material da camisa do reator, o que gera mais segurança operacional e de processo. No instante que a reação é iniciada ocorre o aumento da temperatura interna por se tratar de uma reação exotérmica. Com isso, faz-se necessário o resfriamento do reator pela ação do fluxo de um fluido refrigerante (água gelada) passando pela camisa do reator. Ao final da reação são atingidas conversões entre 80 e 90% e o produto (PVC) estará em suspensão aquosa (ou lama). As resinas de PVC obtidas pelo processo de polimerização em suspensão consistem em partículas com diâmetro médio entre 100 e 200 µm;

Recuperação do monômero não-convertido: após o término da reação, o conteúdo do reator é enviado para um tanque de descarga onde o MVC não convertido é recuperado pelo sistema de degasagem e armazenado no gasômetro, para em seguida ser condensado e enviado para colunas de purificação, onde serão removidas as impurezas por meio do processo de *stripping*, no qual a fase líquida é em contracorrente com uma vazão de gás permitindo a remoção das impurezas e o retorno do reagente ao processo;

Pós-tratamento do produto: o PVC em suspensão no reator é enviado para um tanque de descarga para remoção do MVC residual. Em seguida, ocorre a centrifugação da lama para a remoção da água, resultando numa massa úmida com percentual de 20 a 30% de água. A próxima etapa é a secagem realizada por meio de secadores contínuos de leito fluidizado reduzindo a umidade a 0,5%. Por fim, ocorre o peneiramento da resina para remoção da fração mais grossa e o produto final segue para armazenamento e expedição. Como resultado os polímeros diferem em peso molecular e morfologia, eles são adequados para diferentes tipos de aplicação. Para aplicações comerciais é utilizado um indicador de qualidade da resina (valor *K*) que é uma indicação da viscosidade relativa da resina de PVC.

Tacidelli (2007) apresentou em seu trabalho uma formulação típica para polimerização do MVC por suspensão numa base de 27.000 litros de MVC (reator de 60 m³; resina VK67). As proporções de cada componente adicionado ao reator podem ser observadas na Tabela 2.

Tabela 2- Formulação típica para polimerização em suspensão.

Ingrediente	Proporção
Água	1,11
MVC	1,0
Dispersante primário	0,015
Dispersante secundário	2,36x10 ⁻⁴ kg
Iniciador	2,74x10 ⁻⁴ kg

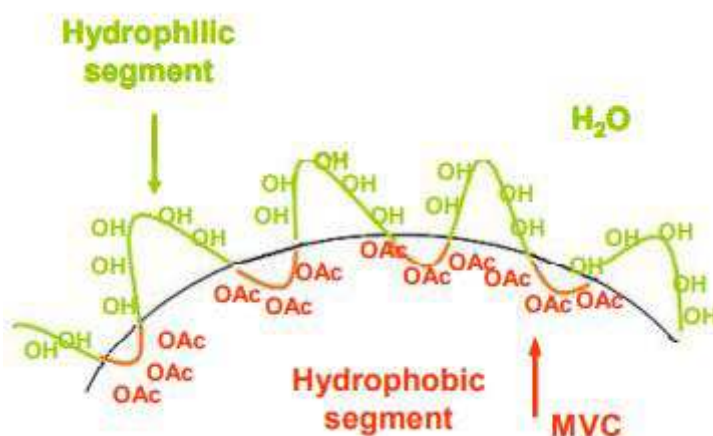
FONTE: Tacidelli (2007)

2.5.Os agentes de suspensão ou dispersantes

Por se tratar de um sistema termodinamicamente instável, a suspensão de PVC no reator é mantida por meio de agitação e uso de agentes de suspensão (ou dispersantes), os quais têm a função de prevenir a coalescência das gotículas de MVC assim como controlar sua morfologia Chatzi *et al* (1991). Estes aditivos são normalmente copolímeros parcialmente

solúveis em água, tais como derivados de celulose e acetatos de polivinila parcialmente hidrolisados, usualmente conhecidos como PVA. Este último, disponível em uma grande variedade de graus de hidrólise (medido em função do grau de hidrólise do grupo acetatos), é o mais utilizado na produção comercial de PVC. Variando o teor de acetato (isto é, grau de hidrólise), é possível alterar a hidrofobicidade do PVA e, assim, a conformação e atividade de superfície das cadeias poliméricas na interface monômero-água (Chatzi e Kiparissides, 1994). O grau de hidrólise e peso molecular do PVA determina a ação protetora e, portanto, o tamanho final, forma e porosidade (morfologia) das partículas do polímero. Também determina o posicionamento do PVA na superfície das gotículas do MVC, conforme mostrado na Figura 7.

Figura 7- Ação do PVA na região de interface monômero-água.



FONTE: Dorobantu (2012).

Existem dois tipos de estabilizadores (ou agentes de suspensão) classificados como primário e secundário. O primeiro tem como função principal o controle do tamanho das partículas de polímero e ligeira influencia na porosidade interna. O segundo apresenta característica lipofílica (afinidade aos lipídios, exemplo: estabilizadores de PVA com baixo grau de hidrólise e éteres de celulose com alto grau de substituição dos grupos hidroxila), estão solúveis nas gotículas de MVC e adsorvidos na superfície das partículas primárias de PVC. Tem como principal função o aumento da estabilidade das partículas primárias, resultando numa diminuição na taxa de agregação de partículas primárias e por conseqüência a diminuição da porosidade do grão de PVC (Allsopp e Vianello, 1992).

2.6. Inibidor da polimerização

Como a reação de polimerização do MVC é altamente exotérmica, o reator é equipado com um rígido sistema de resfriamento aliado a válvulas de alívio de pressão para evitar possíveis acidentes como explosões. No entanto, situações de emergência, como panes elétricas, corte do fornecimento de energia elétrica, rompimentos, entupimentos e falhas no sistema de refrigeração podem ocorrer. Para evitar os riscos causados por alguns dos fatores citados anteriormente, se faz necessário o interrompimento instantâneo e completo da reação. No âmbito industrial, isto é conseguido por meio da utilização de inibidores da polimerização. São compostos químicos tais como fenóis, quinonas, aminas ou nitro-derivados, que reagirão rapidamente com os radicais livres presentes no sistema (Malmonge, 1996). A quantidade de inibidor utilizado deve ser estequiometricamente proporcional à quantidade de iniciador. Os nitro-derivados são preferencialmente utilizados no processo de inibição, apesar de serem tóxicos e levemente amarelados, afetando a qualidade da resina após a inibição.

2.7. Agitação

A agitação do sistema reacional é outro ponto chave fundamental no processo em questão. No início da reação atua como gerador das gotículas de cloreto de vinila, realizando o controle granulométrico, e no decorrer da reação funciona é importante para a homogeneização do volume reacional e também para otimizar a transferência de calor entre o meio de reacional e as paredes do reator resfriado.

A uma certa velocidade de agitação, as gotículas do monômero tornam-se muito pequenas e instáveis, gerando maior aglomeração e, conseqüentemente, a formação de partículas maiores. Com isso, deve-se estimar uma velocidade mínima que pode ser definida como a velocidade mínima na qual ocorre a dispersão completa da fase orgânica na água no início da polimerização. Porém, com o aumento da conversão, essa velocidade mínima pode se tornar insuficiente à medida que a viscosidade do sistema aumenta. Portanto, para a obtenção da velocidade mínima de agitação deve-se considerar àquela na qual a suspensão é mantida durante a polimerização, particularmente durante o estágio de queda de pressão.

2.8. Iniciadores

A polimerização é iniciada pela adição de um iniciador, solúvel em monômero, que pode ser orgânico do tipo peróxido ou a base de compostos azo. Os peróxidos orgânicos são

compostos químicos mais instáveis, decompondo-se a temperaturas relativamente baixas. Devidas precauções devem ser seguidas para o seu manuseio e armazenamento.

A concentração e o tipo de iniciador dependem da temperatura de polimerização e da taxa de polimerização requerida. É comum usar tipos diferentes e frequentemente combinações de dois ou mais iniciadores para otimizar a reação. Por exemplo, a baixas temperaturas, um iniciador rápido pode ser empregado em combinação com um mais lento. O iniciador rápido intervém principalmente no início da reação, a fim de aumentar a taxa inicial lenta, enquanto a lenta permite uma taxa de reação constante até que a conversão limite seja alcançada. (Pinto *et al.*, 2001).

A cinética de polimerização é influenciada pelo tipo de iniciador, em particular pela sua taxa de decomposição ou pela taxa de distribuição entre as fases de monômero e polímero, conforme destacado por Titova *et al.* (1982).

2.9.Estado da arte

Os modelos cinéticos do processo de polimerização por suspensão do MVC foram evoluindo e se tornando mais robustos ao longo dos anos. A partir dos registros bibliográficos, os primeiros modelos propostos consideravam apenas duas fases em equilíbrio onde ocorriam reações homogêneas, sem considerar a diminuição do volume nem o consumo de iniciadores (Talamini *et al.*, 1967). Em seguida passou-se a considerar a retração volumétrica, o consumo de iniciadores e as transferências de radicais entre as fases ou apenas na fase monômero (Abdel-Alim e Hamielec, 1972; Ugelstad *et al.*, 1973; Kuchanov e Bort, 1973). Mais a diante na linha do tempo, Siridopoulos e Kiparissides (1990) desenvolveram um modelo próprio muito semelhante aos propostos anteriormente. Para esses autores, não há uma diferença importante entre os modelos propostos para a primeira fase da reação onde as duas fases coexistem, concluindo assim que o mais simples poderia ser adotado. Já para a segunda fase da reação, a utilização ou não do efeito vítreo pode gerar diferenças importantes. Eis que é apresentado para a comunidade científica o modelo proposto por Xie *et al* (1991), o qual apoiou-se no trabalho de Abdel-Alim e Hamielec (1972), porém quantificando os efeitos gel e vítreo com base na teoria do volume livre de soluções poliméricas. Xie *et al* também passam a considerar as fases aquosa e gasosa, as quais são características dos processos industriais. Ainda mais, neste modelo foram consideradas as reações de propagação, transferência de cadeia, terminação, formação de ramificações, sendo algumas delas consideradas desprezíveis em relação da taxa de polimerização.

A partir do modelo proposto por Xie *et al* (1991), diversas ramificações foram elaboradas para análises específicas do processo de polimerização do MVC por suspensão em reator batelada. Pinto (1990 e 1991) adotou uma forma simplificada do modelo para estimar os perfis de temperatura e taxas de polimerização do processo reativo para tipos diferentes de iniciadores e, em posteriormente realizou a otimização de um coquetel de iniciadores. O modelo de Kiparissides *et al* (1997) prevê a concentração de monômero nas fases gasosa, aquosa e polimérica, a conversão global do monômero, a taxa de polimerização e as características estruturais da cadeia polimérica (por exemplo, pesos moleculares) , como também o balanço de energia global do reator e seus sistema de resfriamento. Os autores também realizaram estudos experimentais para a validação do modelo teórico. Em seu trabalho, Wieme *et al* (2007) utilizou o modelo para simulação de reatores de polimerização em escalas piloto e industrial respectivamente. Além dos balanços de momento, massa e energia os autores também implementaram um sistema de controle para o fluxo de água de resfriamento e temperatura do reator. Outro fator importante no que diz respeito ao processo de polimerização é o comportamento dinâmico, granulometria e distribuição das partículas de polímero no decorrer da reação. Nesse sentido, Kotoulas e Kiparissides (2006) desenvolveram um modelo abrangente de balanço populacional para prever a evolução dinâmica da distribuição de tamanho de partícula em sistemas de polimerização por suspensão líquido-líquido reativos (por exemplo, 40%) e não-reativos. Foram empregadas correlações semi-empíricas e fenomenológicas para descrever as taxas de quebra e de coalescência das gotas de monômero. Foi utilizado o método numérico de pivô fixo (*fixed pivot technique*) para resolução do balanço populacional. Bárkányi *et al* (2012), de forma semelhante também, resolveu o balanço populacional para as gotículas de monômero via o método de Monte Carlo. Seu principal objetivo foi observar o efeito térmico associado à formação de novas partículas. Guo (2017) investigou o efeito da taxa de agitação do reator sobre a morfologia das partículas de PVC, especialmente as primárias em diferentes conversões. Foi constatado que o tamanho e distribuição das partículas da resina foram menores para maiores taxas de agitação. Marinho, Horiuchi e Pires (2018) analisaram experimentalmente o efeito da velocidade de agitação sobre a conversão e tempo de estabilização das partículas nos instantes iniciais da reação de polimerização do MVC.

Kiparissides (2017) traz uma abrangente revisão do fenômeno da polimerização do MVC baseado em seus trabalhos anteriores. O autor sumariza todas as particularidades do modelo cinético, propriedades moleculares, balanços de energia do reator e seu sistema de refrigeração e a distribuição e morfologias das partículas. Já Darvishi (2018) faz uma revisão

das principais metodologias de aumento de produtividade em processos produtivos de PVC por suspensão.

Em se tratando de casos industriais, Longeway e Witerhafer (2000) sugeriram que a variação da temperatura dos reatores de polimerização poderia aumentar a produtividade e a eficiência do processo. Como a taxa de reação é muito maior no início da polimerização do que no final, sua proposta permite uma maior taxa de troca térmica no início do processo. Eles testaram sua proposta em uma série de reatores de 40 m³, o primeiro a 57 °C e o último a 36 °C, alcançando uma conversão de 80%. Esta técnica também reduziu o tempo de reação em 27% e aumentou a eficiência da troca térmica em 72%. Quanto à qualidade do produto, os autores relataram apenas que era possível controlar o peso molecular final. Para Pinto e Giudici (2001), a redução do tempo de reação requer a condução da reação a uma taxa constante de polimerização enquanto remove o calor do sistema de refrigeração. Várias estratégias podem ser aplicadas, incluindo a programação de temperatura: isto é, alterando a temperatura durante a reação para manter a taxa de reação. Isto pode ser conseguido através da manipulação da temperatura e do fluxo do fluido de refrigeração, mas não é fácil implementar um sistema de refrigeração tão complexo em escalas industriais. A Akzo Nobel (2003) relatou outra técnica para aumentar a produtividade, em que a adição contínua de um iniciador rápido durante a reação maximiza a capacidade de troca térmica dos reatores. Neste caso, a taxa de reação é controlada pela variação da quantidade de iniciador. Além do aumento da produtividade, esse processo melhorou a qualidade do produto final e parece mais seguro ao nível das operações industriais. Vinnolit (2003) fez um reator com um revestimento de troca térmica de alto desempenho, que atinge cerca de 78% mais produtividade do que os sistemas usuais. O coeficiente de troca térmica global da jaqueta é 185% maior que o usual. A tecnologia do condensador de refluxo (RC) foi mencionada por Saeki e Emura (2002) como um meio de aumentar a produtividade dos reatores, mas a qualidade do produto final ainda está em questão. Tacidelli et al. (2009) foram testados experimentalmente dois métodos de aumento de produtividade para a polimerização de cloreto de vinila, sendo eles: o aumento da temperatura no final da reação (*heat-kick*) e a injeção de reagente adicional durante a reação. Os autores observaram que os efeitos das técnicas utilizadas não influenciaram na qualidade do produto e ainda propiciaram um aumento de 19,1% na produtividade, sem a necessidade de investimento adicional.

3. MODELAGEM MATEMÁTICA

A metodologia utilizada para a implementação do modelo de polimerização do MVC foi a mesma proposta por Xie *et al.* (1991b). Trata-se de um modelo robusto que considera os seguintes aspectos:

- i. Quatro fases coexistentes (monômero, polímero, aquosa e gasosa);
- ii. Polimerização desprezível nas fases aquosa e gasosa;
- iii. Polimerização ocorre nas fases monômero ($X \leq X_f$) e polímero ($X > X_f$);
- iv. Etapas clássicas da cinética de radicais livres: decomposição do iniciador, iniciação, propagação, transferência para o monômero, terminação, e transferência para polímero;
- v. Efeitos cinéticos na fase monômero e efeitos difusivos na fase polímero.

3.1. Balanço de massa de monômero

A distribuição de monômero durante o processo de polimerização do cloreto de vinila como função da conversão e das condições operacionais do reator foi desenvolvida por Xie *et al* (1987). A seguir, estão apresentadas as equações do balanço de massa de monômero em cada uma das fases. Para conversão menor ou igual à conversão crítica ($X \leq X_f$) tem-se:

Massa de monômero na fase monômero

$$M_1 = M_0(1 - X) - M_g - M_w - M_2 \quad (1)$$

Massa de monômero na fase polímero

$$M_2 = X \left[M_0(1 - X_f) - M_{gX_f} - M_w \right] / X_f \quad (2)$$

Massa de monômero na fase aquosa

$$M_w = KW_w \quad (3)$$

Massa de monômero na fase gasosa

$$M_g = \frac{M_m P_m^0}{RT} \left[(1 - W_i) V_r + \frac{X M_0 \left(\frac{1}{D_m} - \frac{1}{D_p} \right)}{1 - D_{g0}/D_m} \right] \quad (4)$$

onde

$$M_{gX_f} = \frac{M_m P_m^0}{RT} \left[(1 - W_i) V_r + \frac{X_f M_0 \left(\frac{1}{D_m} - \frac{1}{D_p} \right) D_m}{D_m - D_{g0}} \right] \quad (5)$$

Os volumes das fases monômero e polímero são determinados por:

$$V_1 = M_1 / D_m \quad (6)$$

$$V_2 = M_2 / D_m + M_0 X / D_p \quad (7)$$

No instante em que a conversão torna-se maior que o seu valor crítico ($X > X_f$), as equações para o balanço de massa tornam-se:

Massa de monômero na fase monômero

$$M_1 = 0 \quad (8)$$

Massa de monômero na fase polímero

$$M_2 = M_0(1 - X) - M_g - M_w \quad (9)$$

Massa de monômero na fase aquosa

$$M_w = aK W_w \quad (10)$$

Massa de monômero na fase gasosa

$$M_g = \frac{M_m P_m}{RT} \left[(1 - W_i) V_r + X_f M_0 \frac{(1/D_m - 1/D_p)}{1 - D_{g0}/D_m} + (X - X_f) M_0 (1/D_m - 1/D_p) \right] \quad (11)$$

$$M_{g0} = \frac{M_m P_{m0}}{RT(1 - W_i) V_r} \quad (12)$$

Com o volume da fase polímero igual a

$$V_2 = M_2 / D_m + M_0 X / D_p \quad (13)$$

A conversão crítica foi calculada pela correlação de Rase (1977)

$$X_f = 0,8075 + 0,0005T(^{\circ}C) - 0,000025T^2(^{\circ}C) \quad (14)$$

O termo W_i é adimensional e representa o preenchimento líquido inicial do reator Xie *et al* (1987).

$$W_i = \frac{(W_w/D_w + M_0/D_m - D_{g0}V_r/D_m)}{V_r(1 - D_{g0}/D_m)} \quad (15)$$

O equilíbrio entre as fases é regido pela equação de Flory-Huggins que relaciona o coeficiente de atividade a com a fração volumétrica de polímero na fase polímero ϕ_p .

$$a = \frac{P_m}{P_{m0}} = (1 - \phi_p) \exp(\phi_p + P_I \phi_p^2) \quad (16)$$

sendo P_m a pressão parcial de monômero; P_{m0} a pressão de vapor do monômero e P_I o parâmetro de interação MVC-PVC de Flory-Huggins, estimado pela equação (17) como função da temperatura:

$$P_I = 1286,4/T - 3,02 \quad (17)$$

3.2. Equação diferencial para a conversão

Uma vez definidos os balanços de massa de monômero em cada uma das fases presentes no processo de polimerização, dá-se sequência com o desenvolvimento das equações para a conversão em função do tempo. No intervalo de $0 < X \leq X_f$, as fases monômero e polímero coexistem, implicando que a variação da conversão com o tempo é determinada pela seguinte equação diferencial:

$$\frac{dX}{dt} = \frac{k_{p,1}M_1[R]_1}{M_0} + \frac{k_{p,2}M_2[R]_2}{M_0} \quad (18)$$

Para concentração total de radicais livres em cada fase foi considerada a hipótese de estado semi-estacionário, sendo calculadas por:

$$[R]_1 = \sqrt{\frac{2f_1k_{d,1}[I]_1}{k_{t,1}}} \quad (19)$$

$$[R]_2 = \sqrt{\frac{2f_2k_{d,2}[I]_2}{k_{t,2}}} \quad (20)$$

Substituindo as equações (19) e (20) na equação (18) tem-se:

$$\frac{dX}{dt} = \frac{1}{M_0} \left[k_{p,1} \sqrt{\frac{2f_1k_{d,1}[I]_1}{k_{t,1}}} M_1 + k_{p,2} \sqrt{\frac{2f_2k_{d,2}[I]_2}{k_{t,2}}} M_2 \right] \quad (21)$$

De acordo com Xie *et al* (1991a), valores individuais para as constantes cinéticas, k_p e k_t para polimerização do MVC por suspensão não estão disponíveis na literatura, sendo seus valores estimados experimentalmente em função da temperatura pela seguinte relação:

$$k_1 = \frac{k_{p1}}{\sqrt{k_{t1}}} = 10,4 \exp(-3780/RT) \quad (22)$$

com

$$k_{p,2} = k_{p,1}$$

Para a distribuição do iniciador nas fases monômero e gel, o parâmetro K_I é usado como um ajuste do modelo assumindo o valor de 0,77. Com base no balanço total de um iniciador, suas concentrações podem ser escritas como:

$$[I]_1 = I_0 \exp(-k_d t) / (V_1 + K_I V_2) \quad (23)$$

$$[I]_2 = K_I [I]_1 \quad (24)$$

Assumindo que a taxa de decomposição do iniciador será constante nas fases monômero e polímero, e considerando a eficiência do iniciador de 100% tem-se:

$$k_{d,1} = k_{d,2} = k_d = 2,31 \times 10^{15} \exp(-29100/RT)$$

$$f_2 = f_1 = f \approx 1$$

sendo f é a eficiência do iniciador e k_d sua constante de decomposição. A substituição das equações (23) e (24) também na equação (18) resulta na equação geral para a evolução da conversão com o tempo até a conversão crítica ($X \leq X_f$):

$$\frac{dX}{dt} = \frac{1}{M_0} k_1 \left[\sqrt{\frac{2f_1 k_{d,1} I_0 \exp(-k_d t)}{(V_1 + K_I V_2)}} M_1 + \sqrt{\frac{2f_2 k_{d,2} K_I I_0 \exp(-k_d t)}{(V_1 + K_I V_2)}} M_2 \right] \quad (25)$$

A equação (25) pode ser rescrita da seguinte maneira:

$$\frac{dX}{dt} = \frac{1}{M_0} k_1 \left[\sqrt{\frac{2f k_d I_0 \exp(-k_d t)}{(V_1 + K_I V_2)}} \right] (M_1 + K_I^{0,5} M_2) \quad (26)$$

Para valores de conversão de monômero maiores que a conversão crítica ($X > X_f$), como relatado por Xie *et al.* (1991a), o fenômeno de difusão é predominante nessa etapa para os processos de propagação e terminação. Além do mais, pode ocorrer uma elevada queda de eficiência do iniciador neste momento, porém esse efeito não foi incluído no modelo. Sendo assim, para a modelagem dos efeitos difusivos sobre as equações das taxas de propagação, terminação e decomposição do iniciador foram baseadas na teoria de volume livre proposta por Hamielec *et al.* (1982), a qual diz que, nesse momento do processo reativo, a conversão e composições de monômero e polímero em cada fase são funções das frações de volumes livre, e não mais somente da temperatura, como pode ser observado pelas equações a seguir. A equação (27) traz a constante de propagação quando utilizado um iniciador tipo peróxido. A equação (28) também se refere à constante de propagação, porém aplicada a iniciadores do

tipo azo e considerando a perda de eficiência desse iniciador. As equações (29) e (30) trazem as taxas de terminação e decomposição do iniciador, respectivamente.

$$k_p = (k_p)_{X_f} \exp \left[-B^* \left(\frac{1}{V_{fp}} - \frac{1}{V_{f,X_f}} \right) \right] \quad (27)$$

$$k_p f^{1/2} = (k_p f^{1/2})_{X_f} \exp \left[-B_f^* \left(\frac{1}{V_{fp}} - \frac{1}{V_{f,X_f}} \right) \right] \quad (28)$$

$$k_{t,2} = k_{t,1} \exp \left[-A^* \left(\frac{1}{V_{fp}} - \frac{1}{V_{f,crit}} \right) \right] \quad (29)$$

$$k_{d,2} = k_{d,X_f} \exp \left[-C^* \left(\frac{1}{V_{fp}} - \frac{1}{V_{f,X_f}} \right) \right] \quad (30)$$

com os coeficientes experimentais em função da temperatura (Xie *et al.*, 1991b):

$$A^* = 6,64 \times 10^6 \exp(-4986/T) \quad (31)$$

$$B^* = 1,85 \times 10^3 \exp(-2595/T) \quad (32)$$

$$B_f^* = 4,01 \times 10^4 \exp(-3464/T) \quad (33)$$

$$C^* = 4,77 \times 10^2 \exp(-2291/T) \quad (34)$$

e as frações dos volumes livres nas fases polímero e monômero, na condição crítica e de saturação calculados por:

$$V_{fp} = 0,025 + \alpha_p (T - T_{gp}), \quad (35)$$

$$V_f = V_{fp} \phi_p + V_{fm} (1 - \phi_p) \quad (36)$$

$$V_{fX_f} = V_{fp} \phi_{p,crit} + V_{fm} (1 - \phi_{p,crit}) \quad (37)$$

$$V_{fm} = 0,025 + \alpha_m (T - T_{gm}) \quad (38)$$

$$V_{f,crit} = 0,8V_{fm} \quad (39)$$

sendo as frações mássicas de polímero calculadas por

$$\phi_{p,crit} = \frac{X_f/D_p}{X_f/D_p + (1 - X_f)D_m}, \quad (40)$$

$$\phi_p = \frac{\alpha_m (T - T_{gm})}{\alpha_p (T_{gp} - T) + \alpha_m (T - T_{gm})}, \quad (41)$$

As temperaturas de transição de estado vítreo para o MVC e o PVC são estimadas a partir das correlações de Fedors (1979) e Reding *et al* (1962) representadas pelas equações,

$$T_{gm} = 70 K \quad (42)$$

$$T_{gp} = [87,1 - 0.132T(^{\circ}C)] + 273,15 \quad (43)$$

$$\alpha_m = 9,98 \times 10^{-4} K^{-1} \quad (44)$$

$$\alpha_p = 5,47 \times 10^{-4} K^{-1} \quad (45)$$

Os termos α_m e α_p são fatores de expansão térmica das duas fases. Os termos T e $T(^{\circ}C)$ são as temperaturas em kelvin e Celsius respectivamente.

Finalmente, obtém-se a equação dinâmica de conversão para valores maiores que a conversão crítica:

$$\frac{dX}{dt} = \frac{1}{M_0} k_p f^{\frac{1}{2}} \left[\sqrt{\frac{2fk_{d,2}I_0K_I \exp(-k_{d,2}t)}{K_I V_2}} \right] (M_2/k_{t,2}^{0,5}) \quad (46)$$

As equações de controle difusional da reação de polimerização apresentadas anteriormente representam três principais efeitos bastante conhecidos na prática, são eles: gel, vítreo e gaiola. O efeito gel está relacionado à constante da taxa de terminação que é inversamente proporcional a conversão, tendo valor muito pequeno em conversões menores que a crítica, o que acarreta na aceleração da velocidade de reação. À medida que a difusão assume o controle reacional, seu valor torna-se mais importante. Já o efeito vítreo é decorrente da queda na taxa de propagação. Sua ocorrência se deve ao fato de as moléculas de PVC já apresentarem certa rigidez, não permitindo a propagação da cadeia polimérica. Por último, o efeito gaiola é referente à queda de eficiência do iniciador impedindo a formação de novos radicais, contribuindo também para a queda da taxa de propagação.

3.3. Equações para o balanço de energia

A taxa de calor liberado, a qual deve ser compensada pelo sistema de resfriamento do reator para manter a temperatura constante é calculada por:

$$\frac{dQ}{dt} = \frac{(-\Delta H)M_0}{M_m} \frac{dX}{dt} - h_i A_i (T - T_{met}) \quad (47)$$

Sendo

$$\frac{dQ}{dt} = \frac{(\rho_{mix} V_{mix} c_{pmix}) dT}{dt} \quad (48)$$

$$\frac{dT_{met}}{dt} = \frac{h_i A_i (T - T_{met})}{(\rho_{met} V_{met} c_{met})} \quad (49)$$

Diante das expressões acima, obtém-se a equação dinâmica para a temperatura de polimerização do reator apresentada pela equação (50):

$$\frac{dT}{dt} = \frac{(-\Delta H)M_0}{(\rho_{mix}V_{mix}c_{pmix})} \frac{dX}{dt} - h_i A_i (T - T_{met}) \quad (50)$$

Com ΔH sendo o calor liberado pela reação e os termos ρ_{mix} , V_{mix} , c_{pmix} , são, respectivamente, densidade, volume e capacidade calorífica da mistura reacional. A temperatura da parede do reator T_{met} foi calculada pela equação (49) com ρ_{met} , V_{met} , c_{met} , são, respectivamente, densidade, volume e capacidade calorífica do metal.

3.4. Propriedades físicas e termodinâmicas usadas no modelo

Os parâmetros a seguir são propriedades físicas do MVC, água e PVC conforme Xie *et al* (1987).

$$D_m = 947,1 - 1,746T(^{\circ}C) - 3,24 \times 10^{-3}T^2(^{\circ}C) \quad (51)$$

$$D_p = 1000 \exp(0,4296 - 3,274 \times 10^{-4}T) \quad (52)$$

$$D_w = 1011 - 0,4484T(^{\circ}C) \quad (53)$$

$$D_{g0} = P_{m0}M_m/RT \quad (54)$$

$$D_g = \frac{62,5 Z P}{RT} \quad (55)$$

onde D_m , D_p e D_w são as densidades do monômero, polímero e da água e D_g e D_{g0} são as densidades do vapor e do monômero na fase vapor, respectivamente.

As capacidades caloríficas também são funções da temperatura estimadas experimentalmente por Daupert e Danner (1985) para o MVC e água, Para o PVC apresenta valor constante de acordo com Burgess (1982).

$$c_{pm} = 4,178(18,67 + 0,07580T(^{\circ}C))/62,5 \quad (56)$$

$$c_{pw} = 4,02 \exp(1,99 \times 10^{-4}T) \quad (57)$$

$$c_{pp} = 0,938 \text{ kJ/kg.K} \quad (58)$$

$$K = 0,0472 - 11,6/T \quad (59)$$

$$P_{m0} = 12722 \exp(-2411,7/T) \quad (60)$$

sendo K a constante de solubilidade do MVC na água, P_{m0} a pressão de vapor do MVC. Os termos T e $T(^{\circ}C)$ são as temperaturas em kelvin e Celsius respectivamente.

3.5. Dimensões e condições iniciais do reator

As principais condições operacionais do reator de acordo com Xie *et al* (1991b) estão expostas na Tabela 3.

Tabela 3. Condições operacionais do reator de polimerização.

Descrição	Variável	Valor
Carga inicial de MVC	M_0	1116 g
Carga inicial de água	W_w	2232 g
Peso molecular do MVC	M_m	62,498 g/mol
Temperatura do reator	T	50 °C
Volume do reator	V_r	5 l
Diâmetro interno*	D_i	0,19 m
Diâmetro do agitador*	D_{imp}	0,18 m
Velocidade de rotação*	N_{imp}	330 rpm

FONTE: (Xie *et al*, 1991b). *(Ajala, 2018)

Foram utilizados dois tipos de iniciadores, são eles:

- Perkadox 16-W40

Princípio ativo: Di (4-Terc ButilCiclohexilPeróxiDicarbonato),

$$k_d = 3,69 \times 10^{14} s^{-1}, (E/R) = 13588K, f = 1. I_0 = 0,0147 mol$$

- AIBN

Princípio ativo: 2,2 – Azodi (isobutiroitrila),

$$k_d = 3,69 \times 10^{14} s^{-1}, (E/R) = 13588K, f = 0,8. I_0 = 0,0692 mol$$

3.6. Metodologia

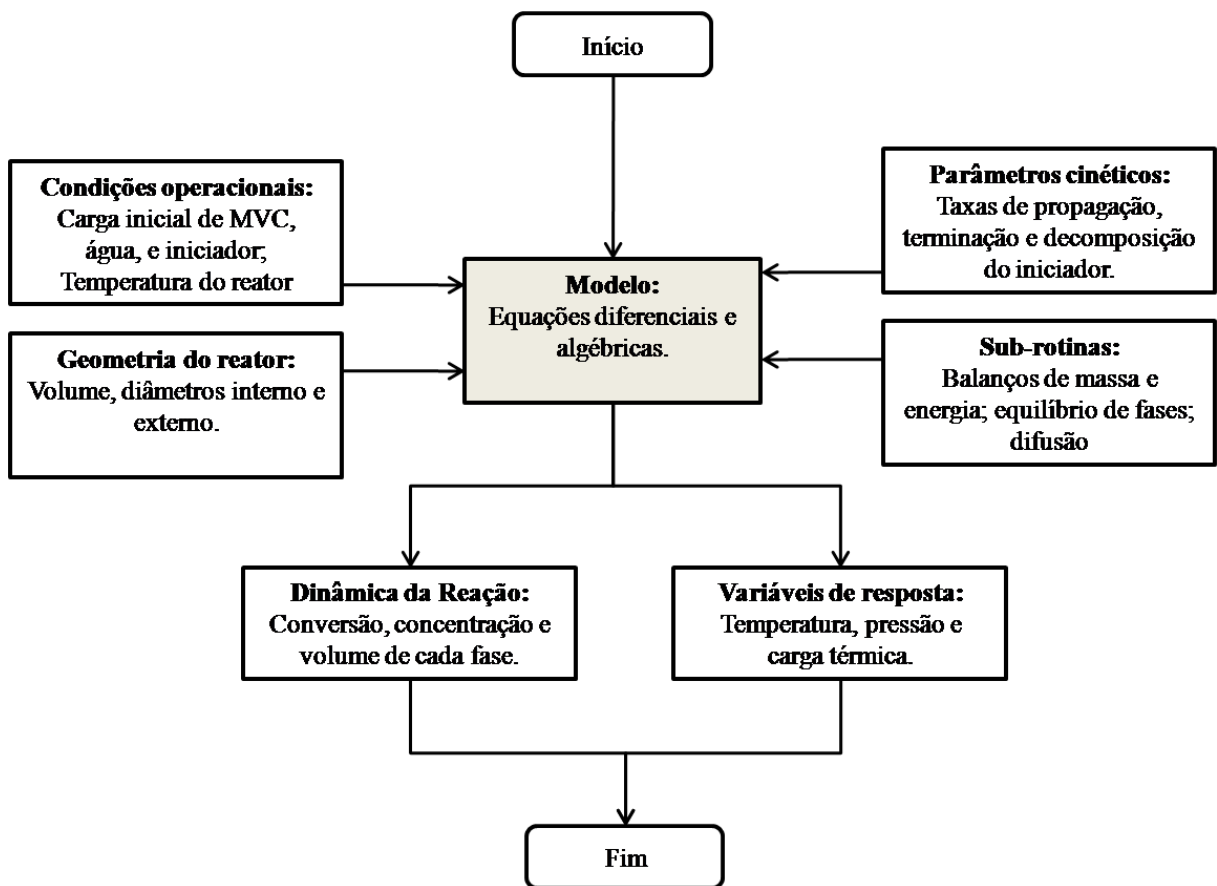
As simulações foram realizadas no Laboratório de Experimentação Numérica de Processos (LENP) da Universidade Federal de Campina Grande, por meio de um computador modelo Asus, processador Intel Core i7-3770 3.4GHz, 16GB RAM, HD de 500 GB, sistema operacional Windows 7.

O modelo é unidimensional, ideal e de mistura perfeita. Foram implementadas equações algébricas de balanços de massa e equações diferenciais para as equações térmicas e cinéticas. Como foi apresentado anteriormente, o modelo conta com dois diferentes conjuntos

de equações algébrico-diferenciais. Na resolução desse sistema de equações do modelo foi utilizada a rotina interna *ODE15s* disponível no software Matlab®.

O diagrama de blocos mostrado na Figura 8 traz o esquema representativo do algoritmo utilizado para a resolução do modelo implementado. Parâmetros cinéticos, condições operacionais e geométricos assim como funções ou sub-rotinas auxiliares são entradas do modelo, no qual será realizada a integração temporal para resolução das equações diferenciais e algébricas que descrevem o fenômeno em questão. Como variáveis de resposta ou saída, serão obtidos perfis dinâmicos para as variáveis chaves do processo de polimerização do MVC por suspensão.

Figura 8 - Diagrama de blocos do modelo utilizado no presente trabalho.



FONTE: Autoria própria.

4. RESULTADOS

4.1. Validação do modelo numérico

A Figura 9 apresenta a comparação entre os dados experimentais expostos por Xie *et al.* (1991b) e os referentes à modelagem realizada no presente trabalho para o perfil de conversão no processo dinâmico e isotérmico de polimerização do MVC, com temperatura de 50°C e iniciador *Perkadox* 16-W40 (0,175% kg de iniciador/kg de monômero). A partir da imagem, evidencia-se uma boa concordância entre os resultados, o que implica dizer que o modelo numérico é representativo do fenômeno.

De forma semelhante, porém realizando a substituição de um iniciador a base de compostos orgânicos (*Perkadox*) por um do tipo azo (*AIBN*), com percentual em massa de 0,25% (kg de iniciador/kg de monômero) e temperatura de polimerização de 60°C, também foi possível obter um bom ajuste do modelo aos dados experimentais também apresentados por Xie *et al.* (1991b), Figura 10. No entanto, neste último, a observação qualitativa indica menos concordância que o primeiro caso. Essas diferenças podem ser causadas pelo fato de que os iniciadores do tipo azo, como é o caso do *AIBN*, perdem eficiência ao longo da reação, e no modelo não foi considerado essa dependência para a eficiência dos iniciadores.

Das Figuras 9 e 10 pode-se observar o comportamento do perfil de conversão ao longo do tempo de batelada. A curva de conversão, até certo ponto cresce exponencialmente graças à grande quantidade de monômero presente no sistema, neste momento a reação é o fenômeno dominante. Ao ser alcançada a conversão crítica a reação continua de forma mais lenta, pois a fase rica em monômero foi totalmente consumida restando apenas pequenas quantidades na fase rica em polímero. Neste ponto, a difusão é o fator dominante e a curva e o valor convertido aumenta muito lentamente.

Diante dos resultados apresentados pelas duas curvas iniciais torna-se possível a observação de outros pontos chave do processo reativo de polimerização do monoclreto de vinila por suspensão em um reator do tipo batelada. Para tanto, adotou-se o PW-40 como iniciador com percentual de 0.175% em peso e temperatura de reação de 50°C. Com isso, foram observadas condições de pressão parcial e volume líquido de monômero no reator, composições mássicas de MVC em cada uma das fases presentes no sistema, além de aspectos térmicos e de produtividade.

Figura 9 - Comparação entre o modelo e os dados experimentais (Perkadox PW-40 – 0,175% kg/kg e 50°C).

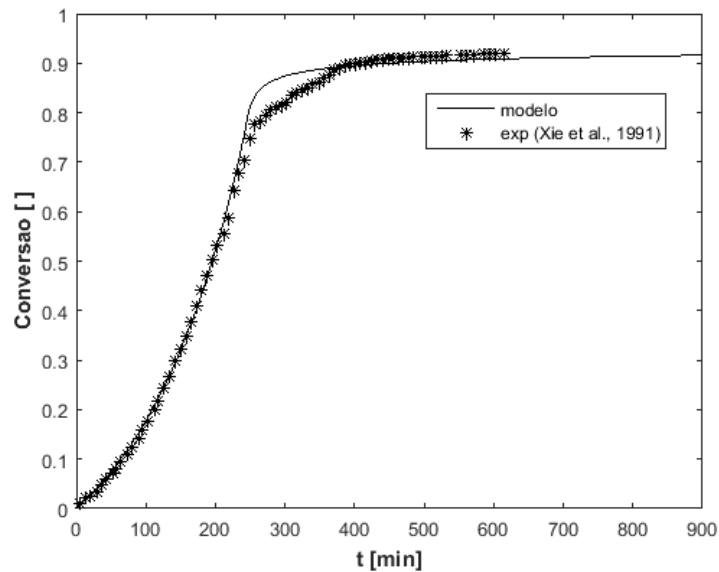
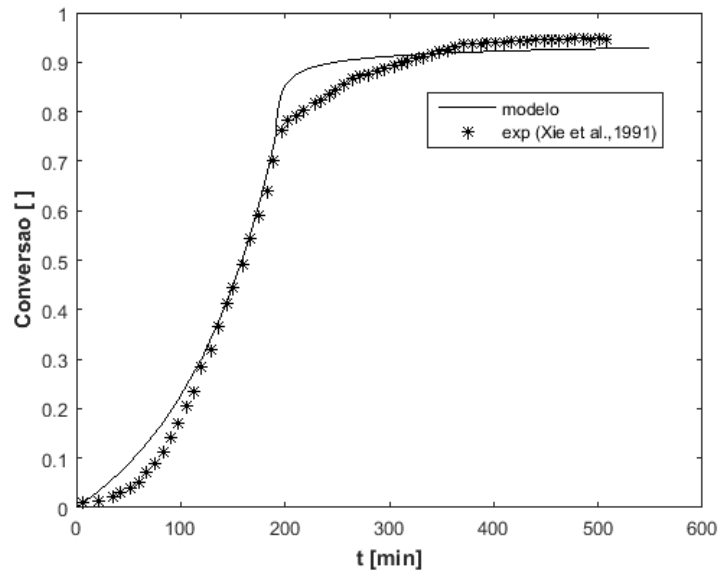


Figura 10- Comparação entre o modelo e os dados experimentais (AIBN - 0,25% kg/kg e 60°C).

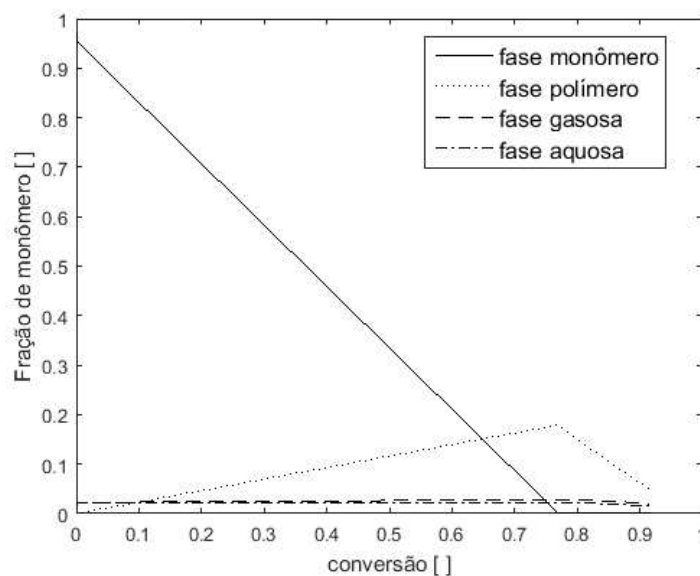


4.2.Composição mássica de monômero durante a polimerização

A Figura 11 apresenta a composição de monômero nas fases monômero, polímero, gasosa e aquosa durante o processo reativo. Como esperado, a composição na fase monômero decresce à medida que a reação toma seu curso, até ser totalmente consumido na conversão limite ($\approx 0,77$ para 50 °C). A partir desse ponto, as quantidades de monômero ainda presentes nas fases aquosas e gasosas migram para a fase polímero para serem convertidos até alcançar a conversão máxima. Lembrando-se que no modelo proposto na literatura e aplicado no

presente trabalho não foram consideradas reações nas fases aquosa e gasosa, e sim nas fases monômera e polímera simultaneamente. Segundo os dados experimentais de Xie *et al* (1991b), a soma das composições de monômero nas fases aquosa e gasosa somam aproximadamente 4%.

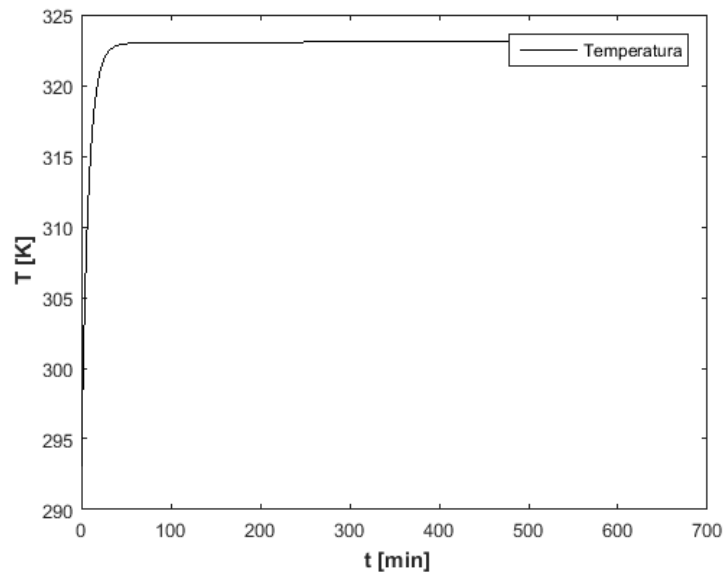
Figura 11 – Composição mássica de monômero nas quatro fases da polimerização do MVC a 50°C.



4.3. Temperatura interna do reator

A operação do reator é realizada a temperatura constante, sendo essa definida a partir do tipo de monômero, propriedades dos iniciadores, estabilizadores, capacidade térmica do equipamento e, sobretudo a qualidade da resina polimérica desejada. O processo se inicia pelo carregamento dos reagentes (água, monômero, estabilizadores e iniciadores) no reator a temperatura ambiente e logo em seguida dá-se início ao aquecimento do sistema reativo até a temperatura de reação previamente definida. Na Figura 12 encontra-se o perfil de temperatura interna do reator iniciando em 30°C (303 K) nos instantes imediatos à sua carga e sendo rapidamente elevada à temperatura de polimerização de 50°C (323 K), a qual será mantida até o final da operação. O aquecimento pode levar cerca de 30 a 50 minutos a depender das condições operacionais e dimensionais do reator. Em se tratando de aplicações industriais, onde se busca sempre a maior produção sem custos elevados, os ganhos no tempo de batelada são vistos com bons olhos. Com isso, segundo Tacidelli (2007), alguns processos realizam a etapa inicial de aquecimento não por meio da utilização de vapor na camisa do reator e sim pelo aquecimento da água antes do carregamento da carga, o que eliminaria uma etapa do processo e minimizaria possíveis problemas estruturais no equipamento.

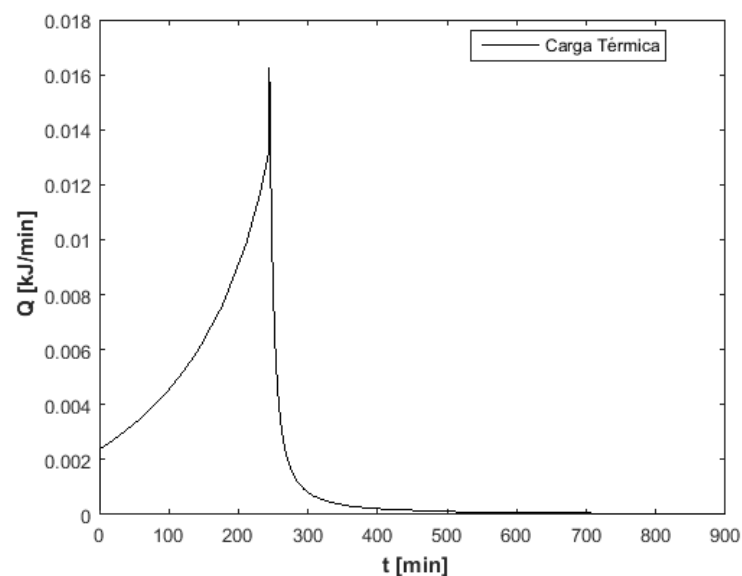
Figura 12 - Perfil de temperatura interna do reator.



4.4.Carga térmica

A reação de polimerização é extremamente exotérmica, o que requer um sistema eficiente de resfriamento pela jaqueta do reator. A Figura 13 traz o perfil energético removido pelo sistema de resfriamento do reator para manter a temperatura constante. À medida que o monômero vai sendo consumido, mais energia vai sendo liberada até atingir um ponto máximo próximo a região de conversão limite. Desse ponto em diante, ocorre apenas a conversão da pequena quantidade de monômero ainda presente na fase polímero, diminuindo assim a quantidade de energia liberada pela reação.

Figura 13 – Carga térmica do reator.



4.5. Pressão parcial do reator e volume da fase monômero

A pressão do reator é o principal indicador para a interrupção da batelada. Nas aplicações em processos produtivos industriais, a operação é abortada a partir do registro de determinado valor de queda de pressão. Como pode ser observada na Figura 14, a diminuição da pressão inicia-se após o consumo de todo o volume de monômero em fase líquida (Figura 15) quando ocorre a expansão da fase gasosa acarretando na queda de pressão do sistema.

Figura 14 – Pressão parcial do reator.

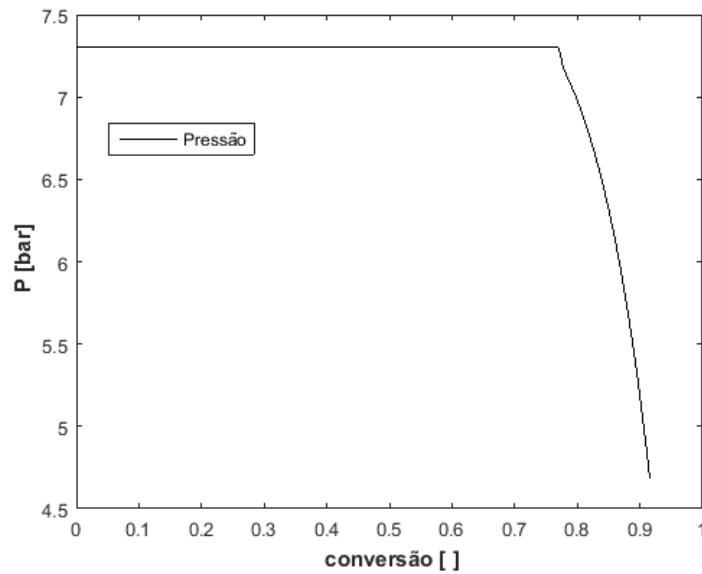
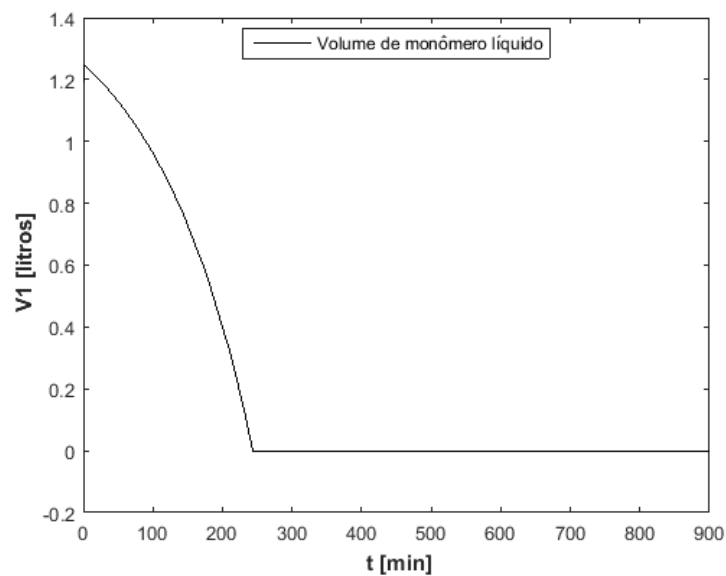


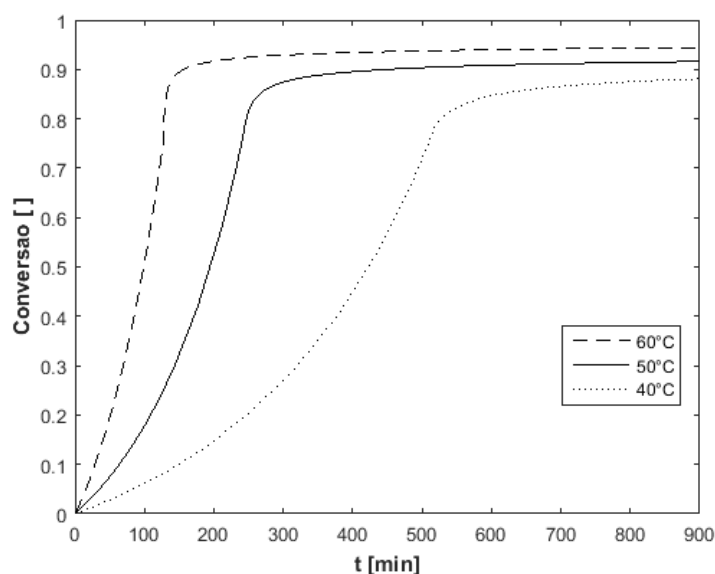
Figura 15 - Perfil de volume líquido de monômero no reator.



4.6. Conversão em função da temperatura

A Figura 16 apresenta o comportamento da conversão em função da temperatura de polimerização para os valores de 40, 50 e 60°C, e iniciador Perkadox (0,175% kg de iniciador/kg de monômero). Prontamente percebe-se que a velocidade inicial de reação é maior quando submetidas a maiores temperaturas. Porém, nas proximidades da região de conversão crítica ocorre uma queda de velocidade gerando um perfil achatado. Segundo Brooman (2003), esse achatamento é importante em termos práticos de produção industrial, pois permite a máxima carga do sistema de resfriamento o que gera aumento na produtividade da resina polimérica.

Figura 16 - Perfil de conversão em função da temperatura de polimerização.



Fica evidente também a tendência de alcançar maiores valores de conversão com o aumento do valor da temperatura. Esta observação permite a utilização de uma técnica amplamente utilizada na indústria para ganho de produtividade conhecida como *heat kick*. Trata-se da elevação da temperatura de polimerização para conseguir mais conversão de monômero. Ela deve ser utilizada logo após a conversão crítica seja atingida, caso contrário pode gerar um grande aumento da temperatura e pressão do reator. Tacidelli *et al.* (2009) apresentaram um ganho de produtividade numa planta industrial pela utilização dessa técnica. Contudo, os autores ressaltam que devem ser tomadas precauções para evitar acidentes ou comprometimento da qualidade do produto, tais como: estratégias adicionais de controle, definição do tempo de reação necessário para obter ganho de conversão, especificações de porosidade e peso molecular da resina podem ser comprometidas.

5. CONCLUSÕES

Nesse trabalho, foi apresentado um modelo cinético dinâmico e multifásico para reatores do tipo batelada. Foram considerados os conceitos cinéticos das principais reações de polimerização do MVC, incluindo o balanço de massa do monômero em cada fase e o balanço energético de remoção de calor do reator.

Resolvendo o conjunto de equações algébrico/diferenciais foram analisados os parâmetros chave do processo de polimerização, como: a taxa de conversão de MVC em PVC, a composição de monômero em cada fase, os perfil de temperatura, pressão e carga térmica.

Foi possível comprovar a adequação do modelo numérico implementado em código Matlab por meio da comparação dos resultados do modelo com dados experimentais disponíveis na literatura.

Ficaram evidenciados conceitos das duas etapas da cinética de polimerização, a primeira de reação dominante até a conversão crítica, e a segunda de difusão dominante a partir dessa mesma conversão. Da mesma forma que foi percebida o comportamento de variáveis importantes de processo como a temperatura e pressão do reator.

Também foi possível correlacionar os resultados com técnicas utilizadas na indústria. A curva característica da conversão é interessante industrialmente, pois possibilita a melhor utilização do sistema de resfriamento do reator. O fato de alcançar valores de conversões mais importantes para maiores temperaturas possibilita a utilização de técnicas de otimização e ganho de produtividade como o *heat kick*.

Finalmente, a modelagem realizada neste trabalho permitiu o entendimento do fenômeno e pode ser utilizado como uma ferramenta de auxílio para estudo mais específicos de projeto, ensaios operacionais ou técnicas de ganho de produtividade.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Abdel-Alim AH, Hamielec AE (1972) **Bulk polymerization of vinyl chloride**. J Appl Polym Sci 16:783.

Ajala et al. **Design, construction and performance evaluation of a mini-scale batch reactor for biodiesel production: A case study of shea butter** Songklanakarin J. Sci. Technol. 40 (5), 1066-1075, 2018.

Allsopp M. W (1982) In: Burgess RH (ed) **Manufacture and processing of PVC**. Applied Science Publishers, London.

Allsopp M. W, Vianello G (1992) **Poly(vinyl chloride)**. In: Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry, vol A21. Wiley-VCH, New York, pp. 717–742.

Bao Y. Z., Brooks B. W., (2001), **Influence of some polymerization conditions on particle size properties of suspension poly (vinylchloride)**, J. Appl. Polym. Sci. Vol. 85, 1544 – 1552.

Bárkányi, A. ,Lakatos, B. G. Németh, S. **Modelling of heat exchange between drops in suspension polymerization of vinyl chloride**. Chemical Engineering 56/2 (2012) 55–64.

Bovey, F. A., Abbas, K. B., Schilling, F. C. and Starnes, W. H. Jr. Macromolecules 1975, 8, 437.

BRASKEM. **Relatório anual 2016**. Disponível em:<<https://www.braskem.com.br/relatorioanual2016>>. 17 de Janeiro de 2019.

Brooman, J. **Modelagem e simulação de reatores de polimerização de PVC: aplicação ao dimensionamento de sistemas de alívio de pressão de emergência**. Dissertação (Mestrado em engenharia Química), UFCG/CCT, Campina Grande 2003.

CERESANA RESEARCH. Global demand for pvc to rise by about 32%/year to 2021. *Additives for Polymers*, volume 2014, número 11, p. 1-12, Nov. 2014.

Chatzi EG, Boutris CJ, Kiparissides C (1991) **On-line monitoring of drop size distributions in agitated vessels. 1. Effects of temperature and impeller speed**. Ind Eng Chem Res 30: 536–543.

Chatzi EG, Kiparissides C (1994) **Drop size distributions in high holdup fraction suspension polymerization reactors: effect of the degree of hydrolysis of PVA stabilizer.** Chem Eng Sci 49: 5039–5052.

Darvishi R. **A Review on Enhanced Productivity Approaches in VCM Suspension Polymerization.** Academ J Polym Sci 1(2): AJOP.MS.ID.555560 (2018).

Dorobantu, I. M. **Vinyl chloride polymerization in microdroplet reactor.** PhD thesis. Génie des Procédés et de l'environnement, Institut National Polytechnique de Toulouse (INP Toulouse), Toulouse, 2012.

Endo, K., 2002, **Synthesis and structure of poly (vinylchloride)**, Prog. Polym. Sci., Vol. 27, 2021 – 2054.

Fedors, R. J. **J. Polym. Sci.**, Polym. Lett. Edn. 1979, 17, 719.

Fernandes, Fabiano André Narciso, Lona, Liliane Maria Ferrareso. **Introdução a Modelagem de Sistemas de Polimerização.** – São Carlos, SP: Editora Booklink, 2004.

Guo, Rui and Yu, Erlei and Liu, Jia and Wei, Zhong. **Agitating transformation during vinyl chloride suspension polymerization: aggregation morphology and PVC properties.** RSC Adv. 2017. V 7. 39, p 24022-24029.

Hamielec AE, Gomez-Vaillard R, Marten FL (1982) **Diffusion controlled free radical polymerization. Effect on polymerization rate and molecular properties of PVC.** J Macromol Sci Chem A17(6):1005.

Kiparissides, C., Daskalakis, G., Achilias, D. S., & Sidiropoulou, E. (1997). **Dynamic simulation of industrial poly(vinyl chloride) batch suspension polymerization reactors.** Industrial Engineering and Chemical Research, 36, 1253}1267.

Kiparissides, Costas. (2017). **Modeling of Suspension Vinyl Chloride Polymerization: From Kinetics to Particle Size Distribution and PVC Grain Morphology.** 10.1007/12_2017_16.

Kotoulas C, Kiparissides C (2006) **A generalized population balance model for the prediction of particle size distribution in suspension polymerization reactors.** Chem Eng Sci 61:332.

Kuchanov SI, Bort GC (1973) **Kinetics and mechanism of polymerization of vinyl chloride.** Polym Sci A15:2712.

Lewis, J., Okiemen, F. E. and Park, G. S. J. Macromol. Sci.Chem. 1982, A17, 1021.

Malmonge S. M., 1996, **Emergency stoppers for VCM suspension polymerization,** J. Vinyl Tech., Vol. 2, N°. 3, 211 – 215.

Marinho, R. Horiuchi, L. Pires, C. A. **Effect of stirring speed on conversion and time to particle stabilization of poly (vinyl chloride) produced by suspension polymerization process at the beginning of reaction.** Brazilian Journal of Chemical Engineering. Vol. 35, No. 02, pp. 631 - 640, April - June, 2018.

Mejdell T, Pettersen T, Naustdal C, Svendsen HF (1999) Modelling of industrial S-PVC reactor. Chem Eng Sci 54: 2459.

Okiemen, E. F. *Eur. Polym. J.* 1981, 17, 641

Pinto, J. C. (1990). **Vynil chloride suspension polymerization with constant rate: a numerical study of batch reactors.** Journal of Vinyl Technology, 12(1), 7}12.

Pinto, J. Giudici, R. **Optimization of a cocktail of initiators for suspension polymerization of vinyl chloride in batch reactors.** Chemical Engineering Science 56 (2001) 1021}1028.

Rase, J. (1977). **Chemical reactor design for process plants.** New York: Wiley.

Reading, F. P., Walter, E. R. and Welch, F. J. **J. Polym. Sci.** 1962, 56, 225.

Rigo, A., Palma, G. and Talamini, G. Macromol. Chem. 1972. 152, 219.

Saeki Y, Emura T (2002) **Technical progresses for PVC production.** Prog Polym Sci 27:2055.

Sidiropoulou E, Kiparissides C (1990) **Mathematical modelling of PVC suspension polymerization.** J Makromol Sci Chem A27(3): 257.

Smallwood P. V., (1986). **The formation of grains of suspension poly(vinylchloride)**, *Polymer*, Vol. 27, 1609 – 1618.

Starnes, W. H. Jr., Schilling, F. C., Abbas, K. B., Cais, R. E. and Bovey, F. A. *Macromolecules* 1979, 12, 556.

Tacidelli, A. R., Alves, J.J.N., Vasconcelos, L. G. S., Brito, R. P. **Increasing PVC suspension polymerization productivity—An industrial application**, *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, Volume 48, Issue 1, 2009, Pages 485-492.

Tacidelli, A. R.. **Aumento da produtividade em reatores de polimerização – Um estudo de caso industrial**. Dissertação (Mestrado em engenharia Química), UFCG/CCT, Campina Grande 2007.

Talamini, G. and Peggion, E. **'Vinyl Polymerization'** (Ed. G. Ham), Vol. 1, Marcel Dekker, New York, 1967, p. 331.

Titova V. A., Zegel'man V. I., Pessiva A. I., Popov V. A., Bort D. N., 1982, **Effect of the nature of the initiator on the kinetics of polymerization of vinylchloride at high conversions and on the thermal stability of polyvinylchloride**, *Polym. Sci.*, Vol. 6, 1360 – 1366.

Ugelstad J, Moerk PC, Hansen FK, Kaggerund KH, Ellingsen T (1981) **Kinetics and mechanism of vinyl chloride polymerization**. *Pure Appl Chem* 53:323.

Wieme J, Marin GB, Reyniers M-F (2007) **Modelling the formation of structural defects during the suspension polymerization of vinyl chloride**. *Chem Eng Sci* 62:5300–5303.

Xie TY, Hamielec AE, Wood PE, Woods DR (1987) **Experimental investigation of vinyl chloride polymerization at high conversion-temperature/pressure/conversion and monomer phase distribution relationships**. *J Appl Polym Sci* 34:1749–1766.

Xie TY, Hamielec AE, Wood PE, Woods DR (1991) **Experimental investigation of vinyl chloride polymerization at high conversion: reactor dynamics**. *J Appl Polym Sci* 43:1259.

Xie TY, Hamielec AE, Wood PE, Woods DR (1991) **Suspension, bulk and emulsion polymerization of vinyl chloride—mechanism, kinetics and modelling.** J Vinyl Technol 13 (1):2.

ANEXOS

A. Scripts da modelagem em Matlab.

```

%% Programa principal para a polimerização num reator batelada
clear all; clc; close all;

%% Parâmetros
% Aqui são calculados todas as constantes dependentes da temperatura
data = param2();

%% Primeiro intervalo de integração
% Esse intervalo de tempo será levado para a ODE do primeiro conjunto de
% equações,  $X \leq X_f$ 
t = [0 900*60]; % (s)

%% Condições iniciais em  $t = 0$ 
M10 = data.M0 - data.K*data.Ww - data.Mg0; % Massa de monômero (g)
M20 = 0; % Massa de polímero (g)
V10 = M10/data.Dm; % Volume da fase monomero (L)
Vw0 = data.Ww/data.Dw; % Volume da fase aquosa (L)
Vt0 = V10 + Vw0; % Volume inicial de liquido no
reator (L)
Vv0 = data.Mg0/data.Dg; % Volume inicial de vapor no
reator (L)
V20 = 1e-16; % Volume da fase polímero (L)
X0 = 1e-12; % Conversão em  $t = 0$ 
T0 = 293; % Temperatura inicial (K)
Rp0 = 0;

y0 = [X0 T0 Rp0 V10 data.Mg0 M20 M10 V20]; % Vetor Input da ODE

%% Function Stage 1 ( $X \leq X_f$ )
% Definindo a matriz massa para a resolução das ODE's
M = blkdiag(eye(2), zeros(6));
options = odeset('Mass', M);
[t,Y] = ode15s(@polym3,t,y0,options,data);

%% Verificando o índice onde  $X \leq X_f$  e extraíndo os resultados de todas as
% variáveis
idx = find(Y(:,1) <= data.Xf);
id = idx(end);

%% Técnica de interpolação para obter os dados em  $X_f$ 
% Vetor saída da primeira ODE
z0(1) = interp1(Y(:,1),Y(:,2),data.Xf);
z0(2) = interp1(Y(:,1),Y(:,3),data.Xf);
z0(3) = interp1(Y(:,1),Y(:,4),data.Xf);
z0(4) = interp1(Y(:,1),Y(:,5),data.Xf);
z0(5) = interp1(Y(:,1),Y(:,6),data.Xf);
z0(6) = interp1(Y(:,1),Y(:,7),data.Xf);
z0(7) = interp1(Y(:,1),Y(:,8),data.Xf);
tXf = interp1(Y(:,1),t, data.Xf);

% Diferencial no ponto  $X_f$ 
dXfdt = (data.Xf - Y(id,1))/(tXf - t(id));

%% Function Stage 2 ( $X > X_f$ )

```

```

z1 = [data.Xf, z0]; % concatenação da saída da primeira ODE com o ponto Xf
t1 = [tXf 900*60];
[t2,Y1] = ode15s(@polym3_1,t1,z1,options,data);

% Elaboração dos resultados
results(Y,Y1,data,id,t,t2,tXf,z0)

#####
%% ODE para o primeiro estágio , X <= Xf

function dF = polym3(t,F,data)

%dependentes de TK
Xf = 0.8075 + 0.0005*(F(2)-273.15) - 0.000025*(F(2)-273.15)^2;
Dm = 947.1 - 1.746*(F(2)-273.15) - 3.24e-3*(F(2)-273.15)^2;
Dw = 1011 - 0.4484*(F(2)-273.15);
K1 = 10.4*exp(-3780/(1.987*F(2)));
Dp = 1e3*exp(0.4296 - 3.274e-4*F(2));
K = 0.0472 - 11.6/F(2);
Kd = 2.31e15*exp(-29100/(1.987*F(2))); % PW-40
% Kd = 2.88e15*exp(-31200/(1.987*F(2))); % para o AIBN - Xie - Eq (89)
fip = data.alfam*(F(2)-data.Tgm)/(data.alfap*(data.Tgp-F(2)) +
data.alfam*(F(2)-data.Tgm));
cpw = 4.02*exp(1.99e-04*F(2)); % Capacidade calorífica da água - kj/kg.K -
Kiparissides
kw = (8.212e-3*log(F(2)) - 1.0661e-2)/60; %condutividade térmica da água -
kJ/s.m.K
miw = 4.8*exp(-1.5366e-2*F(2)); %viscosidade da água - kg/m.min
Pmo = 12722*exp(-2411.7/F(2)); % atm
Dg0 = Pmo*data.Mm/(data.R*F(2)); % g/L - Densidade do vapor na pressão de
vapor
Wi = (data.Ww/Dw + data.M0/Dm - Dg0*data.Vr/Dm)/(data.Vr*(1-Dg0/Dm)); %
Preenchimento inicial do reator(adimensional)
Mg = data.Mm*Pmo/(data.R*F(2)) * ((1 - Wi)*data.Vr + F(1)*data.M0*(1/Dm -
1/Dp))*(1 - Dg0/Dm));
MgXf = data.Mm*Pmo/(data.R*F(2)) * ((1 - Wi)*data.Vr + Xf*data.M0*(1/Dm -
1/Dp))*(1 - Dg0/Dm));
cpm = 4.178*(18.67+0.07580*(F(2)-273.15))/62.5;

%% Stage 1
% Conversão menor que Xf
M2 = F(1)*(data.M0*(1 - Xf) - MgXf - K*data.Ww)/Xf; % Model Xie
V2 = M2/Dm + F(1)*data.M0/Dp; % Model Xie
M1 = data.M0*(1 - F(1)) - Mg - K*data.Ww - M2; % Model Xie
V1 = M1/Dm;
dF(1) = (1/data.M0)*(sqrt(2*data.f*Kd*data.I0*exp(-Kd*t)/(V1 +
data.KI*V2))*(K1*M1 + data.KI^0.5*M2)); % Conversão

Rp = dF(1)*(M1/V1)/data.Mm;
rhoD = ((1 - F(1))./Dm + F(1)./Dp).^-1; % kg/m3
rhomix = Dw*0.64 + rhoD*(1 - 0.64); %kg/m3
cpmix = 0.375*cpm + 0.375*data.cpp + 0.375*cpw;
kmix = (kw*(2*kw + data.kpvc - 2*fip*(kw - data.kpvc)))/(2*kw + data.kpvc
+ fip*(kw - data.kpvc)); %kJ/m.s.K
mimix = miw*(1 + 2.5*fip + 7.54*fip.^2); % kg/m.s
Re = 60*((data.Dimpe^2*data.Nimpe*rhomix)./mimix).^^(2/3); % (-)
Pr = ((cpmix.*mimix)./kmix).^^(1/3); % (-)
hi = (((kmix*0.54/data.Dint).*(mimix./miw).^0.14).*Re).*Pr; % kJ/m2.s.K
dF(2) = (data.deltaH*(data.M0/data.Mm/1000)*dF(1) - hi*data.Ai*(F(2) -
data.Tmet))/(rhomix*cpmix*3.53e-3); %K/s

```

```

dF(3) = Rp - F(3);
dF(4) = V1 - F(4);
dF(5) = Mg - F(5);
dF(6) = M2 - F(6);
dF(7) = M1 - F(7);
dF(8) = V2 - F(8);

dF = dF(:);

end

#####
%% ODE para o segundo estágio , (X > Xf)

function dY = polym3_1(t1,Y,data)

Xf = 0.8075 + 0.0005*(Y(2)-273.15) - 0.000025*(Y(2)-273.15)^2;
Dm = 947.1 - 1.746*(Y(2)-273.15) - 3.24e-3*(Y(2)-273.15)^2;
Dw = 1011- 0.4484*(Y(2)-273.15);
Z = 0.0007071*(Y(2)-273.15) - 0.01242*data.P1 +0.9421;
K1 = 10.4*exp(-3780/(1.987*Y(2)));
Dp = 1e3*exp(0.4296 - 3.274e-4*Y(2));
Dg = 62.5*data.Z*data.P1/(data.R*Y(2));
K = 0.0472 - 11.6/Y(2);
Kd = 2.31e15*exp(-29100/(1.987*Y(2))); % PW40
% Kd = 2.88e15*exp(-31200/(1.987*Y(2))); % para o AIBN - Xie - Eq (89)
fip = data.alfam*(Y(2)-data.Tgm)/(data.alfap*(data.Tgp-Y(2)) +
data.alfam*(Y(2)-data.Tgm));
fipc = (Xf/Dp)/(Xf/Dp + (1 - Xf)/Dm); % fração volumétrica crítica
PI = 1286.4/Y(2) - 3.02;
Vfp = (0.025 + data.alfap*(Y(2) - data.Tgp));
Vfm = (0.025 + data.alfam*(Y(2) - data.Tgm));
%Vf = Vfp*fip + Vfm*(1-fip);
Vfcri = 0.8*Vfm;
Vfsat = Vfp*fipc + Vfm*(1-fipc);
a = (1 - fip)*exp(fip + PI*fip^2);
Mw = K*data.Ww;
cpw = 4.02*exp(1.99e-04*Y(2)); % Capacidade calorífica da água - kj/kg.K -
Kiparissides
kw = (8.212e-3*log(Y(2)) - 1.0661e-2)/60; %condutividade térmica da água -
kJ/s.m.K
miw = 4.8*exp(-1.5366e-2*Y(2)); %viscosidade da água - kg/m.min
Pmo = 12722*exp(-2411.7/Y(2)); % atm
Dg0 = Pmo*data.Mm/(data.R*Y(2)); % g/L - Densidade do vapor na pressão de
vapor
Wi = (data.Ww/Dw + data.M0/Dm - Dg0*data.Vr/Dm)/(data.Vr*(1-Dg0/Dm));
Mg0 = data.Mm*Pmo/(data.R*Y(2))*((1 - Wi)*data.Vr);
Mg = data.Mm*Pmo/(data.R*Y(2)) * ((1 - Wi)*data.Vr + Y(1)*data.M0*(1/Dm -
1/Dp)*(1 - Dg0/Dm));
MgXf = data.Mm*Pmo/(data.R*Y(2)) * ((1 - Wi)*data.Vr + Xf*data.M0*(1/Dm -
1/Dp)*(1 - Dg0/Dm));
cpm = 4.178*(18.67+0.07580*(Y(2)-273.15))/62.5;

A = 6.64e6*exp(-4986/Y(2));
B = 1.85e3*exp(-2595/Y(2));
Bf = 4.01e4*exp(-3464/Y(2));
C = 477*exp(-2291/Y(2));
Kt1 = 1.3e12*exp(-4200/(1.987*Y(2)));
Kp = sqrt(Kt1)*10.4*exp(-3780/(1.987*Y(2)));

```



```

fipX = Y(1)/(Y(1)*(1-Dp/Dm) + Dp/Dm);
Vf = Vfp*fipX + Vfm*(1-fipX);
aX = (1 - fipX)*exp(fipX + PI*fipX^2);

Et = exp(-A*(1/Vf - 1/Vfcrit));
Ep = exp(-B*(1/Vf - 1/Vfsat));
Ef = exp(-Bf*(1/Vf - 1/Vfsat)); % Referente ao efeito gaiola (Cage Effect)
Ed = exp(-C*(1/Vf - 1/Vfsat));
Kt2 = Kt1*Et;
Mw = aX*K*data.Ww;

Mg = data.Mm*aX*Pmo/(data.R*Y(2))*((1 - Wi)*data.Vr + data.M0*(1/Dm -
1/Dp)*(Y(1) + Xf*(Dg0/(Dm - Dg0))));
M2 = data.M0*(1 - Y(1)) - Mw - Mg; % Model Xie
V2 = M2/Dm + data.M0*Y(1)/Dp;
M1 = 1e-16;
V1 = M1/Dm;
dY(1) = (1/data.M0)*Kp*data.f^0.5*Ef*sqrt((2*Kd*Ed*data.I0*exp(-
Kd*Ed*t1))/(V2))*(M2/(Kt2^0.5));
Rp = dY(1)*(M2)/(data.Mm*V2); % Equação da taxa de reação
rhoD = ((1 - Y(1))./Dm + Y(1)./Dp).^-1;
rhomix = Dw*0.64 + rhoD*(1 - 0.64);
%cpmix = 0.375*data.cpm + 0.375*data.cpp + 0.375*data.cpw; kiparissides
cpmix = (1-fipX)*cpm + fipX*data.cpp + 0.375*cpw;
kmix = (kw*(2*kw + data.kpvc - 2*fipX*(kw - data.kpvc))./(2*kw + data.kpvc
+ fipX*(kw - data.kpvc)));
mimix = miw*(1 + 2.5*fipX + 7.54*fipX.^2);
Re = ((data.Dimpe^2*data.Nimpe*rhomix)./mimix).^(2/3);
Pr = ((cpmix.*mimix)./kmix).^(1/3);
hi = (((kmix*0.54).*(mimix./miw).^0.14).*Re).*Pr;

dY(2) = (data.deltaH*(data.M0/data.Mm/1000)*dY(1) - hi*data.Ai*(Y(2) -
Tmet))/(rhomix*cpmix*3.53e-3); %K/s

dY(3) = Rp - Y(3);
dY(4) = V1 - Y(4);
dY(5) = Mg - Y(5);
dY(6) = M2 - Y(6);
dY(7) = M1 - Y(7);
dY(8) = V2 - Y(8);

dY = dY(:);

end

```