

ANÁLISE E SIMULAÇÃO DE PROCESSOS NO ENSINO DA ENGENHARIA DE MATERIAIS - 438

Leila Figueiredo de Miranda – lfmiranda@sti.com.br; engmateriais@mackenzie.com.br
Universidade Presbiteriana Mackenzie, Departamento de Engenharia de Materiais
Rua da Consolação, 896, prédio 06, Campus Itambé
01302-907 – São Paulo – São Paulo

Terezinha Jocelen Masson – tmasson@mackenzie.com.br; fisica.upm@mackenzie.com.br
Universidade Presbiteriana Mackenzie, Departamento de Física
Rua da Consolação, 896, prédio 11, Campus Itambé
01302-907 – São Paulo – São Paulo

***Resumo:** A qualidade total está presente em todos os campos da atividade produtiva. Na formação de engenheiros, principalmente na formação de engenheiros de materiais, metodologias têm sido desenvolvidas a fim de analisar e otimizar processos de engenharia. Com o objetivo de se obter melhores produtos através de processos mais eficientes os cursos de engenharia têm oferecido excelentes oportunidades para desenvolver habilidades de resolução de problemas e tomadas de decisões através da análise de dados, condições e resultados de exemplos e exercícios relacionados com diferentes aspectos que envolvem um determinado processo, promovendo a familiarização dos estudantes com os diferentes processos industriais com os quais vão se deparar ao desempenhar a sua profissão. Os maiores problemas enfrentados, não estão concentrados somente na obtenção de dados a serem analisados, mas na falta de conceitos sedimentados que implica em conclusão errôneas. Para superar estes problemas de forma eficaz torna-se necessário mostrar as correlações entre os parâmetros destes processos e seus resultados finais pois existe a necessidade de se obter equações matemáticas adequadas para serem inseridas em programas computacionais, que devem representar fidedignamente o processo, pois caso contrário a simulação e a análise estarão comprometidas. Este artigo mostra um exemplo prático deste tipo de abordagem, mais especificamente a obtenção do PVC, onde o professor deve garantir a representatividade e assistência tanto dos modelos matemáticos como dos dados empregados nas simulações matemáticas.*

Palavras-Chave: Análise de Processo, Simulação de Processo, Controle de Processo, Polimerização em emulsão, Poli(cloreto de Vinila - PVC).

Sub-Tema: Ciências Básicas e Engenharia.

1. INTRODUÇÃO

Na escolha de um processo para a abordagem de sua análise e simulação além da necessidade de se basear em um processo real, deve-se também se certificar que o acadêmico possua o embasamento teórico em física, química e matemática, adequado de forma a possibilitar o desenvolvimento das equações e algoritmos dos efetivamente representativos do processo, além do sólido embasamento em fenômenos de transporte, físico-química, termodinâmica, ciência dos materiais (envolvendo o entendimento da estrutura e caracterização dos materiais), a fim de que se possa relacionar a estrutura e as propriedades desejadas do produto, segundo Seider (1999) e outros.

O poli(cloreto de vinila), usualmente conhecido como PVC, está incluído no conjunto de polímeros vinílicos, que possui como composto de partida um monômero vinílico, conforme Guidici (2000) e Fried (1995), apresentando-se em sua forma original, como um pó branco ou como uma emulsão de partículas dispersas em água. O PVC é leve, quimicamente inerte e completamente inócuo, possui elevada transparência e é de fácil transformação.

O produto final corresponde a uma mistura do PVC com outros materiais adicionados ao reator ou após este, tais como estabilizadores de calor, lubrificantes, plastificantes, entre outros aditivos, produtos estes denominados de compostos de PVC.

As características de PVC rígido ou flexível são determinadas principalmente, pela quantidade de plastificante adicionada ao polímero, de acordo com informações do Instituto de PVC (2003).

Entre as principais aplicações para o PVC rígido destacam-se: a produção de lâminas, tubos, conexões, contornos de janelas, entre outros, enquanto que para aplicações como PVC flexível podem-se destacar os filmes, recobrimento de fios e revestimento para piso, entre outros. Outras importantes aplicações encontram-se na área médica, em que o PVC é usado em embalagens para sangue, próteses dentárias e sondas para bebês^[5].

Segundo Rodriguez (1996), industrialmente o PVC pode ser obtido pelos processos de polimerização em massa, emulsão e suspensão, podendo a polimerização ser efetuada em reatores contínuos ou em batelada.

O presente trabalho tem por objetivo propor um modelo para o reator de polimerização do PVC, em emulsão e, a partir deste modelo efetuar estudos de simulação em que o efeito das variáveis operacionais na conversão e distribuição de massa molar possa ser avaliado.

Este modelo foi estabelecido tomando como base um modelo de polimerização proposto conforme Casella e Capek (1995), e, direcionando-o para o PVC, baseando-se no estudo de cinética da reação proposto por Capek (1995) e Remp (2000)^[10].

2. METODOLOGIA

O processo de polimerização do cloreto de vinila em emulsão por batelada ocorre em uma autoclave, operada a uma pressão entre 6,4 e 10bar. A polimerização é altamente exotérmica, sendo necessária a remoção de calor utilizando-se serpentinas com água de refrigeração e condensadores externos.

Neste sistema de polimerização em emulsão, além do monômero, adiciona-se água, emulsificante e um iniciador solúvel na fase aquosa, segundo Casella e Rempp (2000).

O sistema forma uma emulsão e o início da reação se dá pela decomposição do iniciador formando radicais livres, os quais são responsáveis pelo ataque inicial ao monômero. O monômero e o polímero apresentam baixa solubilidade em água ocasionando o inchamento na micela, à medida que o polímero é formado, ocasionando a formação de uma dispersão coloidal de polímero na fase aquosa, denominada de látex.

O iniciador solúvel em água se decompõe termicamente, gerando radicais livres, decomposição esta dependente do pH, da temperatura do meio, da natureza química do iniciador e da presença de inibidores. O emulsificante, também denominado de estabilizante

ou surfactante é utilizado para estabilizar as partículas de polímero mantendo a emulsão em água.

2.1 - Etapas da Polimerização em Emulsão

A polimerização em emulsão do cloreto de vinila - MVC pode ser dividida em três estágios:

1º Estágio: O início da reação ocorre com a conversão do monômero entre 0 e 0,1%, com mistura reacional consistindo principalmente em monômero puro. Neste estágio ocorre a nucleação do monômero nas micelas.

2º Estágio: Inicia o aparecimento do polímero, sendo que a conversão ocorre aproximadamente entre 7 e 8% e, o monômero puro, praticamente, desaparece. Durante este estágio a mistura reacional consiste em um monômero, polímero rico nas fases das micelas e nas gotas de monômero. Isto faz com que a polimerização prossiga em ambas as fases, a diferentes taxas de polimerização, acompanhadas pela transferência de monômero dentro da gota para as micelas.

O desaparecimento das gotas está associado à pressão da gota no reator, com conversão variando entre a conversão crítica a e conversão total ($X_c < X < 10$), obtendo-se apenas um sistema homogêneo que consiste em uma fase de polímero inchado com monômero.

Durante este estágio a fração em massa do monômero decresce na fase do polímero e o total de monômero se aproxima de um valor final limite.

3º Estágio: Com o desaparecimento das gotas, estando todo o monômero dentro das partículas e, um pouco dissolvido em água, a característica deste estágio é o número constante de partículas e o decréscimo da concentração do monômero, em razão da qual, a taxa de polimerização é reduzida. A reação prossegue até o consumo total do monômero, onde a polimerização é finalizada. Tem-se evidentemente um sistema bifásico.

2.2 – Reações Químicas Envolvidas no Processo

A Polimerização do PVC pode ser descrita em três etapas: iniciação, propagação e terminação.

2.2.1 - 1ª Etapa: Iniciação



)



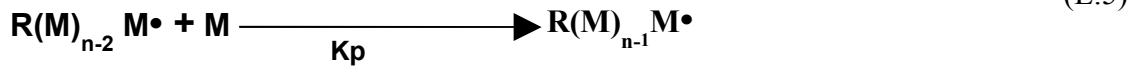
2)

2.2.2 - 2ª Etapa: Propagação

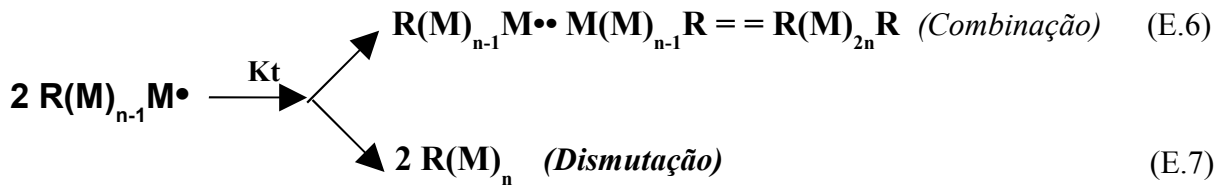


K_p se mantém constante, pois a reação de propagação é sempre a mesma

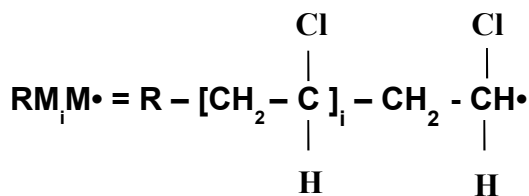
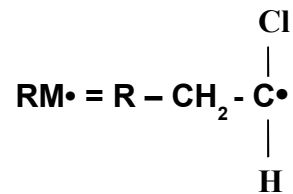
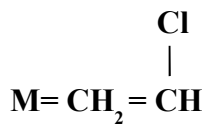
.....



2.2.3 - 3ª Etapa: Terminação



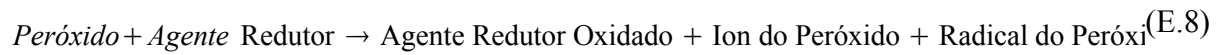
Sendo **I** o iniciador e **R** o radical livre obtido pela decomposição do iniciador.



2.3 – Iniciadores

Os iniciadores de oxi-redução são particularmente usados em polimerização por emulsão, pois eles podem produzir altas razões de geração de radicais a níveis moderados de temperaturas.

Estes iniciadores precisam ser insolúveis tanto na fase de gotas monoméricas quanto nas partículas poliméricas, ou seja, precisam ser altamente solúveis em água. O sistema redox: peróxido/agente redutor pode ser representado pela relação (E.8).



A razão de produção de radicais por iniciador redox, $\frac{d[R \cdot]}{dt}$, cuja unidade no Sistema Internacional é $[\text{mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}]$, é dada pela relação (E.9).

$$\frac{d[R \cdot]}{dt} = K_{d,r} \cdot [X] \cdot [Y] \quad (\text{E.9})$$

Sendo: $[X]$, a concentração molar de peróxido; $[Y]$, a concentração molar do agente redutor e $K_{d,r}$, a constante de dissociação para o par redox.

A constante 2 e o fator de eficiência (f), encontrados na expressão (E.10) para a dissociação homolítica de um simples iniciador I , estão ausentes na iniciação redox (E.9).

$$\frac{d[R \cdot]}{dt} = 2f \cdot k_i \cdot [I] \quad (\text{E.10})$$

Como em cada passo é produzido somente um radical, a recombinação para esta espécie de radicais não é favorecida.

Na polimerização em emulsão a fração volumétrica da fase orgânica é ϕ , e a da fase aquosa é $(1-\phi)$, e a razão ρ de produção de radicais iniciadores (número de radicais por centímetros cúbicos e por segundo) é expressa por (E.11).

$$\rho = \frac{NA}{10^3(1-\phi) \cdot k_{d,r} \cdot [X] \cdot [Y]} \quad (\text{E.11})$$

Sendo: $[X]$, a concentração molar de peróxido; $[Y]$, a concentração molar do agente redutor, calculados em mol/L na fase aquosa e NA o número de Avogrado.

2.4 – Cinética da Polimerização em Emulsão

Para ser estabelecida a cinética da polimerização em emulsão deve-se partir de quatro premissas, de acordo com a teoria de Smith-Ewart:

1. Todos os radicais gerados na fase aquosa vão para as superfícies das micelas ou para as partículas derivadas delas;
2. Quando um radical migra para a micela ou para a superfície da partícula, é instantaneamente iniciada uma simples propagação de cadeia, se ainda não há atividade de um radical dentro dela;
3. Quando já existe uma propagação de uma cadeia anterior, o radical que chega termina instantaneamente a reação por mútua terminação;
4. O monômero está homogeneamente dissolvido em água a uma pequena concentração desprezível, não polimerizável, na fase aquosa.

Estas premissas estão baseadas nas considerações dos valores típicos para a constante de equilíbrio da reação de terminação, onde a constante de equilíbrio, K_t , para a polimerização em massa, assume valores entre 10^6 a 10^8 ($L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$) e o tempo calculado para que dois radicais coexistam, em uma típica partícula de 1000 \AA de diâmetro, está estimado entre 10^{-2} e $10^{-3} s$.

Na fase aquosa, a média de tempo entre a formação de radicais do iniciador e a chegada à micela ou partícula polimérica é muito menor que a média de tempo requerida para a terminação com outro radical na fase aquosa.

Portanto, no processo de polimerização em emulsão após uma pequena percentagem de conversão, o sistema consiste em:

1. Partículas poliméricas estabilizadas, inchadas de monômeros, preferencialmente às micelas;
2. Monômero, que está mantido, principalmente em gotas, embora migrando por meio de um processo de difusão constante, reabastece as partículas inchadas, onde a polimerização continua.

Quando o monômero é completamente insolúvel a velocidade de polimerização é expressa por (E.12), sendo $[M]$ a concentração do monômero na partícula polimérica inchada.

$$R_p = K_p \frac{M \cdot \dot{i}}{[M] \cdot \dot{i}} \quad (E.12)$$

A concentração das partículas inchadas, em mol/L, geralmente permanece constante para baixas conversões. Entretanto, para conversões acima de 70% a velocidade de polimerização (R_p) pode ser independente da concentração total do monômero^[6], indicando que a razão da reação superficial é de ordem "pseudo zero" em relação ao monômero.

Cada partícula polimérica não pode permitir mais de uma cadeia em crescimento ao mesmo tempo, pois dois radicais na mesma partícula terminam-se mútua e rapidamente, embora, na média, pela lei da probabilidade, metade das partículas contenham radicais a qualquer instante.

Então a concentração do polímero em crescimento, $[M \bullet]$, é simplesmente a metade do número de partículas por unidade de volume de emulsão, conforme a expressão (E.13).

$$R_p = K_p \cdot [M] \cdot \frac{N_p}{2}$$

(E.13)

Analogamente, desconsiderando que haja transferência de cadeia, e assumindo a reação de terminação por acoplamento, tem-se que o grau de polimerização X_n é expresso por (E.14), sendo que $d[M\bullet]/dt$ é a razão de formação de radicais (não a razão líquida) e pode ser proporcional a raiz quadrada da concentração do iniciador na fase aquosa.

$$X_n = \frac{\left[2 \cdot K_p \cdot [M] \cdot \frac{N_p}{2} \right]}{\frac{d(M \cdot)}{dt}} = \frac{K_p \cdot [M] \cdot N_p}{\frac{d(M \cdot)}{dt}} \quad (\text{E.14})$$

O número de partículas por unidade de volume N_p , pode ser relacionado com as concentrações do surfactante e do iniciador. A derivação pode ser complexa, mas a aproximação de Smith-Ewart, assume um número de simplificações.

O processo integral de estabilização de N_p ocorre durante a primeira parte da polimerização, quando o surfactante presente está inativo, na forma de micela. Cada radical efetivo gerado do iniciador converte uma micela em uma partícula inchada, que então cresce a uma razão constante, conforme a relação (E.15).

$$\mu = \frac{dR_p}{dt}$$

(E.15)

A captura de radicais por partículas na competição com micelas é ignorada por um momento. Todas as partículas formadas crescem em área e também em volume.

Cada aumento de área requer um recobrimento superficial de surfactante, que é obtido das micelas não reagidas. Assim as micelas desaparecem por duas razões: uma pelas partículas convertidas em polímeros e a outra pelo suplemento de surfactante para o suplemento das partículas.

Num certo tempo t , todo o surfactante no sistema está recobrimo a superfície das partículas, não havendo mais nenhuma micela. Neste ponto, N_p não aumenta e a razão de polimerização é dada pela relação E.13.

Se os radicais efetivos estão sendo gerados constantemente a uma razão ρ , e cada um dá início a uma partícula, então no tempo t_1 , N_p pode ser obtido pela relação (E.16).

$$N_p = \rho \cdot t_1$$

(E.16)

Desta forma pode-se determinar t_1 para a área superficial de partículas sendo formadas:

1. Uma simples partícula é formada no tempo τ , e então cresce até o tempo t_1 . O volume (v) desta partícula, desconsiderando o volume inicial da micela, neste tempo o volume é obtido pela expressão (E.17).

$$v(t_1, \tau) = \mu(t_1, \tau)$$

(E.17)

A área superficial da partícula (a) é dada pela relação (E.18).

$$a(t_1, \tau) = \sqrt[3]{36 \cdot \pi \cdot [\mu(t_1, \tau)]^2 \cdot \dot{i}} \quad (E.18)$$

(E.18)

2. O número de partículas gerado no intervalo de tempo $d\tau$ é $\rho_r \cdot d\tau$ e, portanto, a área superficial total das partículas (A_t) em t_1 é obtida pela expressão (E.19).

$$A_t = \int a(t_1, \tau) \cdot \rho_r \cdot d\tau = 0,6 \cdot \rho_r \cdot \sqrt[3]{(36 \cdot \pi) \cdot \mu^2 \cdot (t_1)^5} \quad (E.19)$$

A área total em t_1 é dada pela relação (E.20), sendo a_s é a área superficial ocupada por um mol de surfactante e $[S]$ é a concentração de surfactante (mol/L).

$$A_t = a_s \cdot [S] \quad (E.20)$$

Combinando-se as expressões (E.11), (E.14) e (E.15), eliminando-se A_t e t_1 , obtém-se o número total das partículas por litro (N_p) conforme a expressão (E.21).

$$N_p = 0,53 \cdot \left(\frac{\rho_r}{\mu}\right)^{0,4} \cdot (a_s \cdot [S])^{0,6} \quad (E.21)$$

O número total de partículas por litro pode variar com a concentração de surfactante elevada a potência 0,6 e com a concentração do iniciador elevada à potência 0,4.

No tempo t_1 , correspondendo a uma fração de tempo muito pequena da conversão, N_p não aumenta e a razão de polimerização se comporta de acordo com a equação (E.13).

Esta derivação pode ser modificada considerando a entrada de partículas de radicais em competição com as micelas. A mudança é somente no fator da expressão (E.21), que passa do valor 0,53 para 0,37.

A maior diferença ocorre quando as partículas são grandes e a decomposição do iniciador é muito lenta, ou quando o monômero é parcialmente insolúvel em água ou insolúvel no polímero.

Embora a expressão (E.17) frequentemente seja mantida, o fator de proporcionalidade precisa ser determinado experimentalmente, e, ocorrendo um aumento na concentração de surfactante, há um aumento no número de partículas (N_p), na velocidade da reação, R_p , bem como no grau de polimerização, X_n .

Altas massas molares são possíveis na polimerização em emulsão devido a iniciação ser em fase aquosa e a terminação em outra fase (monômero/polímero).

2.5 - Separação do Polímero Resultante

O látex resultante da polimerização em emulsão pode ser desejado para a sua utilização final, como é o caso das tintas e adesivos. Todavia, neste caso, somente a massa polimérica é desejada, a recuperação do polímero pode envolver coagulação por aquecimento, resfriamento (congelamento), adição de ácido ou sal, "spray drying" ou turbulência mecânica. surfactantes, coagulantes e fragmentos de iniciador frequentemente permanecem como impurezas no produto final.

2.6 – Parâmetros Determinados Experimentalmente

Experimentalmente alguns parâmetros podem ser fixados, tais como concentrações do monômero, do iniciador e do surfactante utilizados, bem como a temperatura e a velocidade de agitação do meio reacional, com o objetivo da determinação experimental das constantes de equilíbrio (K_p , K_i e K_t), a partir da determinação da conversão do monômero em polímero em diferentes tempos de reação.

Após esta determinação se pode então variar os demais parâmetros verificando-se o efeito dos diferentes fatores técnicos e operacionais na obtenção do polímero formado.

Desta forma pode-se determinar e analisar várias informações técnicas muito úteis e interessantes para os alunos.

Cabe ao professor orientar sobre quais os parâmetros que devem ser alterados e como esta modificação pode ser executada, como num verdadeiro trabalho de diagnóstico técnico.

3. CONCLUSÃO

Pode-se concluir que o processo de polimerização do PVC em emulsão é um processo complexo, onde existem várias etapas.

Foi estudado todo processo de polimerização em emulsão, verificando-se todas as etapas que compõem este processo, identificando as características de cada uma delas, observando-se a influência de cada variável operacional do processo.

Foi proposto um modelo matemático para este tipo de polimerização baseando-se nas teorias atuais, mas sobretudo para se verificar se este modelo é viável, há a necessidade de validá-lo com dados experimentais por meio da simulação, com o objetivo de aproximar a teoria das situações reais.

A proposta de elaboração de um modelo matemático não só para a produção do PVC, mas de outros polímeros em emulsão é altamente recomendado, visto a extensa utilização deste tipo de processo na indústria.

Este tipo de desenvolvimento de práticas laboratoriais e de exercícios permite que o acadêmico entenda melhor a correlação entre os parâmetros, o processo aplicado e os resultados finais obtidos, vindo a adquirir as habilidades e as competências necessárias para um perfeito entendimento do controle do processo.

Por outro lado, para que esta prática efetivamente alcance os objetivos propostos, cabe ao professor fornecer os meios para que as conclusões sejam obtidas, além de fazer uma ampla discussão para verificar se as mesmas são representativas para a atual realidade industrial.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

SEIDER, W.D.; SEADER, J.D.; LEWIN, D.R. **Process Design Principles**. 1st Ed. New, York: John Wiley & Sons, Inc, Vol 1, 1999.

KIPARISSIDES, C. **Polymerization Reactor Modeling**. Greece: University of Thessalouild, 1996.

GIUDICI, R. **Polymerization Reaction Engineering**. São Paulo: Universidade de São Paulo, nº 30, 2000.

FRIED, J. **Polymer Science and Technology**. 1st Ed. Englewood Cliffs: Prentice- Hall PTR, 1995.

www.institutodopvc.org. Instituto do PVC, 2003. 20/09/2003.

- RODRIGUEZ, F. **Principles of Polymer System.** 4th Ed. Washington: Taylor & Francis, 1996.
- CASELLA, E. **Modelagem Matemática e Estudo Experimental de Sistemas de Polimerização em Emulsão.** Tese de Doutorado. São Paulo: Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.
- CAPEK, I. **Kinetics of the Free-Radical Emulsion, Polymerization of Vinyl Chloride.** Bratislava, Slovakia: Polmer Institute, Slovak Academy of Science n° 84236, 137-205p., 1995.
- GILBERT, R.G. **Emulsion Polymerization. A Mechanistic Approach.** Academic Press, San Diego, 1995.
- REMPPEL, P.; MERRILL, E. W. **Polymer Synthesis.** 1st Ed. New York: John Wiley & Sons, Inc, 2000.

ABSTRACT

The total quality is present in all fields of the productive activities. In the engineers' formation, mainly materials engineers, new technologies have been developed to analyze and optimizer the engineering process. With the objective of obtaining better products through more efficient processes, the Engineering courses have offer excellent opportunities in the development of the abilities to problem solution and taking of decision through examples and exercises' of application of the data analyzes, of the conditions and of the results related to different aspects that involve one certain process, promoting students' familiarization with the different industrial process which they will face in their profession.

The greatest problems they will find, aren't concentrated only in the data acquisition to be analyzed, but in equivocates conclusions that are occasioned by lack of deeply rooted concepts.

To overcome these problems in an efficient way it is necessary to show the correlation between the parameters of these processes and their final results as it is necessary to obtain suitable mathematics equations models to be inserted in computer programs, that have to represent the program trustworthily; otherwise the simulation and the analyzes will be endangered.

This article show a practical example this kind of the approach, more specifically the obtainment of poly(vinyl chloride) -PVC, where the professor has to guarantee the representatively and assistance both of the mathematics models and the data used in the mathematics simulations.

Key words: *Process Analyzes, Process Simulation, Process Control, Emulsion Polymerization, Poly(vinyl chloride) -PVC*

Sub-Tema: *Basic sciences and Engineering.*