

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA**

**ESTUDO DA REAÇÃO DE POLIMERIZAÇÃO DO
CLORETO DE VINILA E SIMULAÇÃO DO
PROCESSO**

Prescilla Mayra Batista e Silva

Trabalho de Graduação apresentado ao
Departamento de Engenharia Química da
Universidade Federal de São Carlos

Orientador: Prof. Dr. João Paulo Silva Queiroz

São Carlos – SP

2020

BANCA EXAMINADORA

Trabalho de Graduação apresentado no dia 14 de dezembro de 2020 perante a seguinte
banca examinadora

Orientador: Dr. João Paulo Silva Queiroz, professor do Departamento de
Engenharia Química da Universidade Federal de São Carlos

Convidada: Dr. Patrícia Moreira Lima, professora do Departamento de
Engenharia Química da Universidade Federal de São Carlos

Professor da Disciplina: Dr. Paulo Waldir Tardioli, DEQ/UFSCar

AGRADECIMENTOS

Agradeço à minha mãe e ao meu pai, por todas as condições que me possibilitaram o término desse trabalho. Agradeço ao meu irmão e à minha irmã pelo suporte. Aos quatro por serem tão maravilhosos. Agradeço ao Fabricio por me ensinar a mexer no Aspen. Agradeço ao professor da disciplina, Paulo Waldir, pelas condições propiciadas para a entrega do trabalho, ao professor João Paulo agradeço pela sugestão do tema, orientação, correções e ajuda e à professora Patrícia por fazer parte da banca. Obrigada.

RESUMO

O policloreto de vinila (PVC), ou policloroeteno (segundo denominação da IUPAC), é o terceiro plástico mais utilizado do mundo, atrás apenas do polietileno e do polipropileno. Sua produção tem início na reação entre o cloro e o etano, aquele originado no sal marinho e este no petróleo, que formam o monômero de cloreto de vinila (MVC). Este, ao passar pela reação de polimerização por adição usando radicais livres como iniciadores, realizada por diferentes processos, forma o PVC. Por poder ser misturado a diferentes aditivos, o PVC pode ter suas características alteradas e assim ser adequado a diferentes aplicações. Para este trabalho, utilizando o software Aspen Plus, foram estudadas as melhores condições da reação de polimerização para a produção de uma resina de PVC adequada para o processo de injeção de conexões de tubos usadas na construção civil. O PVC para essa aplicação deve ser rígido com massa molar numérica média entre aproximadamente 38.000 g/mol e 45.500 g/mol, feito pelo processo de suspensão no reator em batelada. A menor temperatura que produziu um polímero dentro dessa especificação usando o modelo presente no Aspen foi 77,4°C, com conversão no reator de 18,35% e conversão global do monômero, incluindo a purificação, de 100%. Isso garantiu um polímero formado com massa molar numérica média de 45.483,5 g/mol, e menos de 1ppm de monômero, estando assim, dentro dos parâmetros adequados de massa molar numérica média e quantidade de monômero residual presente no polímero, para essa aplicação.

ABSTRACT

Poly vinyl chloride (PVC) is the third polymer in volume sales in the world after polyethylene and polypropylene. Its production is started with the reaction between chloride, which comes from salt and ethane originated from petroleum. Together, they form the vinyl chloride monomer that is transformed in PVC after the polymerization process. Since the polymer can be mixed with a wide range of additives it varies its properties ranging from flexible to rigid. In this work, the software Aspen Plus was used to simulate and reach the best reaction conditions to produce a type of PVC fit for the injection process of pipe fittings used on civil construction. The PVC for this use needs to be rigid with number-average molecular weight ranging from approximately 38.000 g/mol to 45.500 g/mol using the suspension polymerization process in batches. The lowest temperature that guaranteed a result in the range required, using the model present inside Aspen, was 77,4°C, with a reactor's conversion of 18,35% and a global conversion of around 100%, including the purification process. This resulted in a polymer of number-average molecular weight of 45.483,5 g/mol, and less than 1 ppm of monomer, therefore inside the adequate range.

SUMÁRIO

Banca Examinadora.....	ii
Dedicatória.....	iii
Agradecimentos.....	iii
Resumo.....	iv
Abstract.....	v
Lista de Figuras.....	vii
Lista de Quadros.....	viii
Nomenclatura.....	x
1- INTRODUÇÃO E OBJETIVOS.....	1
2- REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	2
2.1- História e Dados Econômicos	2
2.2- Definições Iniciais.....	5
2.3- O MVC.....	7
Reações de Formação do MVC	
Rota do Etano	
Rota do Acetileno	
Rota do Eteno/Cloro	
2.4-Mecanismo de Polimerização do MVC	10
2.5-Aplicações do PVC.....	12
2.6-A Resina Usada para Fabricação de Conexões de Tubos.....	12
2.7-Processos de Polimerização	14
2.7.1-Polimerização pelos Processos Adequados à Resina Objetivo.....	15
2.7.2-Polimerização pelo processo em suspensão.....	16
Composição da mistura reacional	
O processo	
Cinética e formação da morfologia do PVC	
2.8-Variáveis que Influenciam a Resina Produzida.....	23
3- MATERIAIS E MÉTODOS.....	26
3.1- Fabricação do MVC.....	25
3.2- Fabricação do PVC	31
3.3- Purificação do polímero formado.....	38
4- RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	46
4.1- Resultado da fabricação do MVC.....	46
4.2- Resultado da fabricação do PVC.....	48
4.3- Resultado da purificação do polímero formado.....	57
5- CONCLUSÕES	62
5.1- Conclusões.....	
5.2- Sugestões.....	
6- REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	64
ANEXO 1-Toxicologia do Polímero e do monômero	71
ANEXO 1-Reciclagem do PVC.....	72

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1.	Distribuição da demanda de PVC no mundo em 2017, de acordo com Agnelli et al., (2018)	3
Figura 2.2.	Principais aplicações do PVC no mundo em 2017, de acordo com Agnelli et al., (2018)	4
Figura 2.3.	Principais aplicações do PVC na America do Sul em 2017, de acordo com Agnelli et al., (2018)	5
Figura 2.4.	Rota eteno/cloro de obtenção do MVC (MCV) balanceado, de acordo com Ormanji, Nunes & Rodolfo Jr. (2006)	9
Figura 2.5.	Fases do processo de polimerização do MVC por suspensão, de acordo com Arquivo pessoal (2020)	15
Figura 2.6.	Representação do processo de polimerização em suspensão, de acordo com CMAI (2000)	18
Figura 2.7.	Passos da formação da morfologia do PVC, de acordo com Dorobantu (2012)	20
Figura 2.8.	Visão macroscópica e microscópica da polimerização por suspensão, de acordo com Alexopoulos, Kiparissides (2017)	22
Figura 3.1.	Fluxograma de produção do MVC segundo Aspen (2020) e Jana (2012)	26
Figura 3.2.	Representação do processo de produção da resina de PVC de acordo com <i>Aspen Tech</i> (2020).	32
Figura 3.3.	Fluxograma do processo de purificação do PVC segundo Aspen (2020)	39
Figura 4.1	Conversão e pressão da produção de PVC ao longo do tempo para as temperaturas de 60°C e 77,4°C até 330 min, segundo Aspen (2020)	55
Figura 4.2.	Conversão e pressão da produção de PVC ao longo do tempo para as temperaturas de 60°C e 77,4°C até 600 min, segundo Aspen (2020)	56

LISTA DE QUADROS

Quadro 2.1.	Preço de negociação do PVC no mundo em 2017 (Plasticsinsight, 2017)	3
Quadro 2.2.	Mecanismo de polimerização do MVC (Pauwels, 2004)	11
Quadro 2.3.	Resina de PVC adequada para o uso na injeção de conexões de tubos (Titow, 1984)	14
Quadro 2.4.	Temperatura de polimerização usada e as respectivas características (Coelho et al., 2006)	25
Quadro 3.1.	Equipamentos usados para a produção do MVC	27
Quadro 3.2.	Componentes usados na simulação da produção do MVC	27
Quadro 3.3.	Parâmetros de entrada no primeiro equipamento da produção do MVC	28
Quadro 3.4.	Configurações dos equipamentos usados na produção do MVC	29
Quadro 3.5.	Configurações adicionais dos reatores usados na produção do MVC	29
Quadro 3.6.	Configurações a serem inseridas nas colunas de destilação usadas na produção de MVC	30
Quadro 3.7.	Configurações do décimo segundo equipamento usado na produção do MVC	30
Quadro 3.8.	Dimensões e parâmetros do reator usado na polimerização do MVC	32
Quadro 3.9.	Componentes usados na polimerização do MVC no Aspen	33
Quadro 3.10.	Reações usadas na polimerização de MVC no Aspen (Profsite.um.ac.ir, 2020)	35
Quadro 3.11.	Constantes para cada etapa da reação de polimerização de PVC	36
Quadro 3.12.	Componentes inseridos no processo de purificação do PVC	38
Quadro 3.13	Descrição dos equipamentos usados no processo de purificação do PVC	39
Quadro 3.14	Descrição das correntes usadas no processo de purificação do PVC	40
Quadro 3.15	Massa descarregada do reator de polimerização	40

Quadro 3.16	Propriedades da corrente de entrada do processo de purificação	41
Quadro 3.17	Fração de massa de cada um dos componentes usados na entrada do processo de purificação do PVC	42
Quadro 3.18	Configuração do Flash no processo de purificação de PVC	42
Quadro 3.19	Configurações da coluna de stripping RadFrac usada na purificação do PVC	44
Quadro 3.20	Definição das correntes da coluna de stripping RadFrac usada na purificação do PVC	44
Quadro 3.21	Definição da aba specifications do equipamento CFuge (centrifuga) usado na purificação do PVC	45
Quadro 4.1	Resultados da simulação do processo de produção do monômero	47
Quadro 4.2	Descrição dos itens carregados ao processo de polimerização de PVC	48
Quadro 4.3	Resultados da simulação da polimerização para as temperaturas de 50°C, 60°C, 70°C, 74°C e 78°C	49
Quadro 4.4	Resultados da simulação da polimerização para 77,3°C e 77,4°C	51
Quadro 4.5	Resultados da simulação da polimerização para a temperatura escolhida	53
Quadro 4.6	Resultados presentes nas correntes onde há recuperação de monômero	58
Quadro 4.7	Quantidade de monômero recuperada em cada corrente	58
Quadro 4.8	Evolução da quantidade de polímero e monômero em cada corrente com recuperação de polímero	60
Quadro 4.9	Quantidade de MVC, PVC e água recuperada em cada corrente	61
Quadro 8.1.	Comparação dos tipos de reciclagem de PVC (Bakhshandeh, Sadat-Shojai, M., 2011)	73

NOMENCLATURA

A	Área	[m ²]
c	Concentração da solução	[g/L]
D	Diametro	[m]
Ea	Energia de ativação	[J/mol]
fg	Fator do efeito gel	[-]
d_{pn}	Grau médio de polimerização	[-]
In_J.T.	Temperatura de entrada da camisa	[°C]
k₀	Fator pre-exponencial	[-]
k_I	Constante de iniciação da cadeia polimérica	[1/s]
k_d	Constante de decomposição térmica dos iniciadores	[-]
k_p	Constante de propagação da cadeia polimérica	[m ³ s/kmol]
k_{trm}	Constante de transferência de cadeia para o monômero	[-]
k_{tc}	Constante de terminação da cadeia por combinação	[-]
k_x	Constante de terminação por inibição da cadeia	[-]
M_{mc} (i)	Massa de um componente carregado no início da reação	[ton]
M_{mc} (f)	Massa de um componente carregado no final da reação	[ton]
\overline{M}_n	Massa molar numérica média	[g/mol]
\overline{M}_w	Massa molar ponderada média	[g/mol]
M_i	Massa molar das moléculas	[g/mol]
\bar{n}	Grau de polimerização numérico médio	[-]
N	Grau de polimerização da molécula	[-]
N_i	Número de moléculas com massa molar igual a M _i	[g/mol]
T	Temperatura	[°C]
t	Tempo de escoamento	[s]
Out_J.T.	Temperatura de saída da camisa	[°C]
P	Pressão	[atm]
PM_{UR}	Massa molar do mero	[g/mol]
R	Constante universal dos gases	[J·K·Mol]
V	Volume	[m ³]
X	Conversão	[%]

x₁	Fração molar do componente no líquido 1	[kmol/kmol]
x₂	Fração molar do componente no líquido 2	[kmol/kmol]
x_{mA}	Fração de massa do componente na fase aquosa	[kg/kg]
x_{mM}	Fração de massa do componente na monômero	[kg/kg]
x_{mP}	Fração de massa na fase polímero	[kg/kg]
x_p	Fração molar do componente na fase polimérica	[kmol/kmol]
Y	Fração molar do vapor	[kmol/kmol]

Símbolos gregos

ϵ	Eficiência do iniciador	[-]
η_{inh}	Viscosidade inerente	[-]
η_{rel}	Viscosidade relativa	[-]

Números Adimensionais

Valor K	Índice de massa molar de polímeros
pdi	Índice de polidispersão
phi	Fração de volume do polímero na fase polimérica

Abreviações

A e B	Representação de moléculas
I	Iniciador
ID	Decomposição térmica dos iniciadores
CI	Iniciação da cadeia polimérica
CP	Propagação da cadeia polimérica
CM_i	Concentração do monômero do tipo i
CTM	Transferência de cadeia para o monômero
CX	Mecanismo adicional de terminação por inibição da cadeia
D_n	Cadeia polimérica morta
EDC	1,2-dicloroetano
EVA	Copolímero de etileno-acetato de vinila
i	Segmento ativo da cadeia polimérica
j	Concentração do monômero

M	Monômero
MVC	Monômero de Cloreto de Vinila
N	Número de radicais primários produzidos
P_n[i]	Cadeia de polimérica viva
PVAL	Álcool Polivinílico
PVC	Polímero de Cloreto de Vinila
R*	Radical
TC	Terminação da cadeia por combinação

1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

O policloreto de vinila (PVC) é o terceiro polímero sintético mais produzido do mundo atrás do polietileno e do polipropileno segundo Kalendova et al., (2018). De acordo com Agnelli et al., (2018) a aplicação mais representativa deste polímero sintético é a fabricação de tubos e conexões. Tais produtos utilizam a resina de PVC que deve ser originada, segundo a ABNT NBR 5688:2010, pelo processo de polimerização do tipo suspensão. E este é o processo mais comum de polimerização do monômero de cloreto de vinila (MVC) conforme Agnelli et al., (2018).

Há na literatura trabalhos sobre a produção de resinas de PVC adequadas a produção de tubos (massa molar entre 55 e 58 mil g/mol), como Pauwels (2004), e trabalhos que citam a receita adequada a produção de PVC usado para essa aplicação como Emura;Saeki (2001). Ademais existem bibliografias focadas na descrição da morfologia do desenvolvimento do PVC como Gaver (1997), Bao;Brooks (2001), Alexopoulos;Kiparissides (2007); Darvishi et al., (2015).

Além disso, há trabalhos cujo objetivo é obter modelos matemáticos que descrevem a cinética de polimerização do MVC em suspensão como Kiparissides; Sidiropoulou (1990), Achilias et al., (1997), Mejdell et al. (1999), De Roo et al. (2005). Porém, não há na literatura trabalhos focados na simulação de produção do PVC pelo processo de suspensão no Aspen e trabalhos cujo objetivo é produzir uma resina de PVC adequada à produção de conexões feitas com esse polímero.

Com a representatividade comercial dessa resina e dessa aplicação existe a necessidade, não suprida pela bibliografia, de produzir trabalhos com o objetivo de simular a produção de uma resina adequada a produção de conexões no Aspen.

Assim, o objetivo do presente trabalho é estudar a polimerização desse termoplástico e realizar algo inédito simulando, com o uso do software Aspen Plus, a produção de uma resina de PVC que esteja adequada a aplicação desta na fabricação de conexões de tubo injetáveis (aplicação comercialmente significativa do PVC, mas não tão explorada na literatura quanto a produção de tubos).

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Nessa seção serão abordados os seguintes tópicos: história e dados econômicos do policloreto de vinila (PVC), as origens do monômero de cloreto de vinila, os tipos de mecanismo de polimerização, os processos de polimerização, o que são os compostos e suas aplicações. Além disso, serão abordados aspectos específicos da produção da resina de PVC requerida para moldagem do produto escolhido: conexões de tubos de PVC.

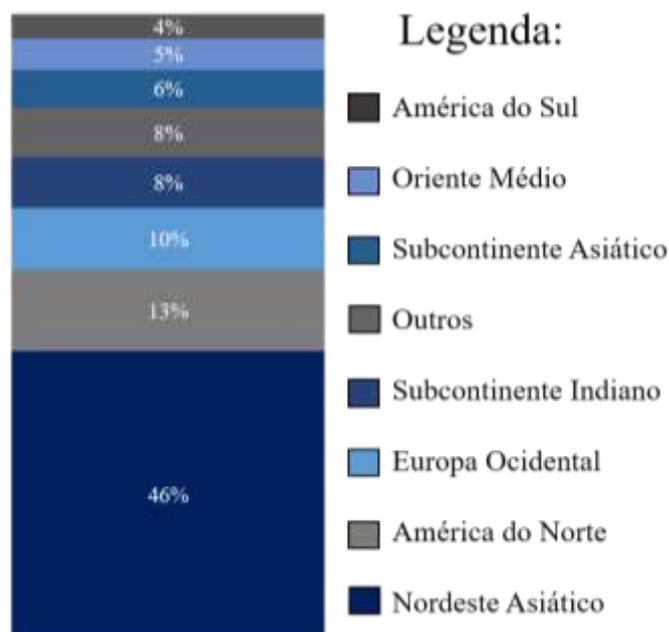
2.1. HISTÓRIA, DADOS ECONÔMICOS

Em 1872 E. Baumann registrou o surgimento de um sólido branco, resistente a ataques de água e de hidróxido de potássio e com degradação térmica acima de 130°C, que ocorreu quando ele expôs o monômero de cloreto de vinila (MVC) ao sol. Foi descoberto assim o PVC. Em 1926, o primeiro elastômetro termoplástico foi inventado na BF Goodrich, quando um pesquisador descobriu que ferver o PVC em dibutilftalato ($C_{16}H_{22}O_4$) ou fosfato de tricresilo ($C_{21}H_{21}O_4P$), ambos plastificantes, fazia com que ele se tornasse elástico (GAVER, 1997).

No Brasil, de acordo com Agnelli et al., (2018) o polímero começou a ser fabricado comercialmente em 1954 e no ano de 2017 sua demanda no mundo foi de 43 milhões de toneladas o que equivale a cerca de 72% da capacidade produtiva.

A Figura 2.1 mostra a distribuição da demanda de PVC por região do planeta, sendo que a maior demanda por esse material se encontra no Nordeste Asiático (46%), e, a menor na América do Sul, (4%) (o Brasil é responsável por cerca de metade da demanda da América do Sul), dentre os mercados nomeados na imagem (os não nomeados juntos representam 8%). A demanda mundial em 2017 foi de 43×10^6 .

Figura 2.1: Distribuição da demanda de 43·10⁶ toneladas de PVC no mundo em 2017



Fonte: Adaptado de Agnelli et al., 2018

O Quadro 2.1 mostra a variação do preço da tonelada do PVC em dólares no ano de 2017 nos países: Alemanha, Brasil, China, EUA, Índia, Japão, e Rússia.

Quadro 2.1: Preço de negociação do PVC no mundo em 2017

País/mês	Preço de negociação (US\$/ton)						
	Alemanha	Brasil	China	EUA	Índia	Japão	Rússia
Janeiro	1.872,00	1.790,00	1.835,00	1.841,00	1.995,00	2.397,00	1.967,00
Fevereiro	1.895,00	1.790,00	1.815,00	1.875,00	2.280,00	2.603,00	2.002,00
Março	1.991,00	1.850,00	1.830,00	1.910,00	2.035,00	2.550,00	1.983,00
Abril	2.048,00	1.910,00	1.840,00	2.000,00	2.630,00	2.223,00	2.020,00
Mai	2.106,00	2.050,00	1.775,00	1.989,00	2.200,00	2.480,00	1.925,00
Junho	2.132,00	1.830,00	1.735,00	1.960,00	2.336,00	2.520,00	1.920,00
Julho	2.129,00	1.790,00	1.750,00	1.950,00	2.325,00	2.440,00	1.940,00
Agosto	2.160,00	1.780,00	1.730,00	1.928,00	2.492,00	2.661,00	2.070,00
Setembro	2.204,00	1.810,00	1.810,00	1.960,00	2.460,00	2.169,00	2.240,00
Outubro	2.272,00	1.820,00	1.850,00	2.010,00	2.398,00	2.890,00	2.321,00
Novembro	2.153,00	1.840,00	---	1.986,00	---	2.573,00	2.031,00
Dezembro	---	1.850,00	---	1.940,00	---	2.362,00	---

Fonte: Adaptado de Plasticsinsight (2017)

No Brasil são consumidos em média cerca de 5 kg anuais de PVC por habitante segundo Agnelli et al.,(2018) E, de acordo com os dados de mercado encontrados no site *Plasticinsight* (2017) a média mundial é de 5,5 kg e a chinesa é de 12 kg/pessoa ano havendo, assim, espaço para crescimento.

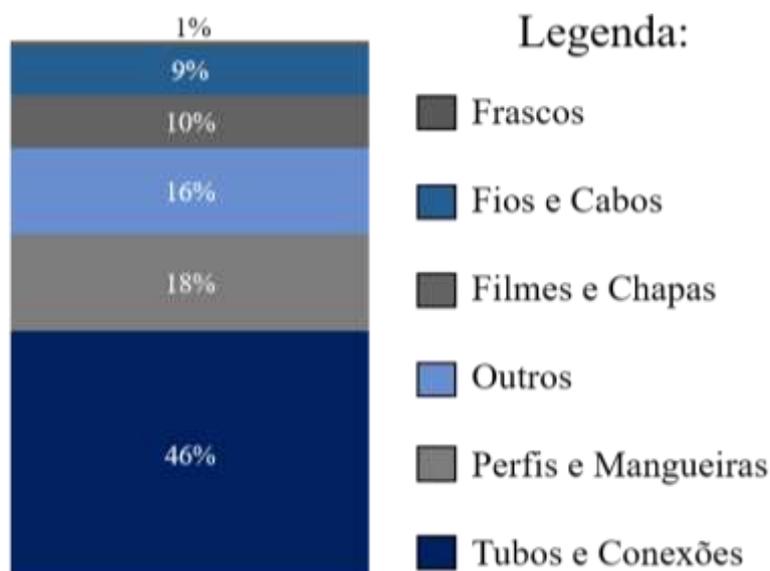
O polímero é 100% reciclável, mas como ele mantém suas propriedades por muitos anos, o tempo entre sua produção e a necessidade de descarte é muito longo. Isso explica sua baixa representatividade nos plásticos reciclados (2%)(AGNELLI et al., 2018). Maiores detalhes sobre a reciclagem da resina são encontrados no Anexo I

Kalendova et al., (2018) cita como principais motivos para a popularidade do PVC sua baixa flamabilidade, sua alta resistência química, seu baixo custo, a capacidade de isolamento elétrico e sua versatilidade de formulação.

Tal versatilidade de formulação é também citada por Gaver (1997). Isso porquê ao PVC podem ser adicionados aditivos que modificam suas propriedades, transformando-o tanto em elastômeros flexíveis quanto em compostos rígidos que são quase inquebráveis quando submetidos a um impacto maior que 0,5J/mm a -40°C.

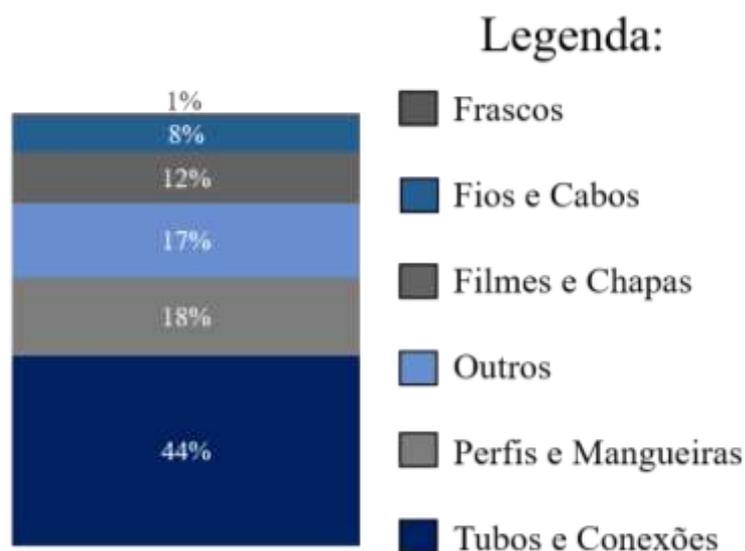
Analisando a Figura 2.2 é possível notar que o maior destino do PVC, a produção de tubos e conexões, representa 46%. Na América do Sul, os tubos e conexões também correspondem a maior aplicação do termoplástico, como pode-se notar na Figura 2.3.

Figura 2.2: Principais aplicações do PVC no mundo em 2017



Fonte: Adaptado de Agnelli et al., 2018

Figura 2.3: Principais aplicações do PVC na América do Sul em 2017



Fonte: Adaptado de Agnelli et al., 2018

2.2. DEFINIÇÕES INICIAIS

Conforme Ormanji, Nunes e Rodolfo Jr (2006), os polímeros são formados pela reação de polimerização entre os monômeros, e, assim, são constituídos por várias (poli) macromoléculas em cuja estrutura interna há repetição de unidades (mero). Segundo Kiparissides (1996), os polímeros podem ser classificados de acordo com quatro critérios, que não são exclusivos pois há outras classificações propostas na literatura:

i) Natureza Química do Monômero

- Com uma ou mais ligações duplas: formam polímeros ao converter a ligação dupla em ligações saturadas;
- Com cadeias cíclicas: são polimerizados pelo rompimento do anel formando polímeros de alta massa molar;
- Bifuncionais ou multifuncionais: polimerizados por condensação;

ii) Estrutura Molecular do Polímero

- Homopolímero: nesse tipo de polímero a macromolécula só possui um mero que se repete (tipo $(-A-A-)_n$), como o PVC;
- Copolímero: nessa macromolécula pelo menos dois tipos de mero se repetem e podem ser aleatórios, alternados, em bloco ou enxertados $(-(A-B-)_n)$ e é o caso do CPVC (Policloreto de vinila clorado);

iii) **Mecanismo de Crescimento da Cadeia Polimérica:** (MOULIJN, 2013)

- Polimerização em etapas ou policondensação:
 - i. feito com reações repetidas de condensação nas quais elimina-se moléculas (como, por exemplo, moléculas de água e HCl) formando polímeros;
 - ii. reação entre grupo funcional (e.g. HO-, HOOC-) e quaisquer duas moléculas (polímero e monômero);
 - iii. produz poliésteres e poliéteres, inclui produção do poliéster nylon 6 (AB)_n usando caprolactama (AB) e produção de polietileno tereftálico (PET ((AABB)_n)) utilizando ácido tereftálico (AA) e eteno glicol (BB);
- Polimerização por adição ou em cadeia:
 - i. ocorre por sucessivas adições de monômeros ao radical presente na cadeia de um polímero em crescimento e requer um iniciador, cujo tipo define a classificação da polimerização;
 - ii. os tipos de iniciadores são: catiônico, aniônico, coordenação (ligação coordenativa entre composto orgânico e metal de transição, polietileno de alta densidade é um exemplo), radical livre (requer a presença de três etapas: formação do radical (iniciação), propagação da cadeia e terminação, um exemplo é o PVC);

iv) **Processo de Polimerização** (SARKI, EMURA, 2002)

- Há quatro processos principais utilizados na polimerização por adição, categoria da qual faz parte o PVC (mais detalhes na seção 2.6):
 - i. polimerização em massa;
 - ii. polimerização por suspensão;
 - iii. polimerização por emulsão;
 - iv. polimerização por solução;

Ademais, de acordo com Ormanji, Nunes e Rodolfo Jr, (2006), o polímero pode ser classificado por sua origem que pode ser sintética, natural ou artificial (natural modificado). Quanto a sua utilização eles podem ser divididos em tintas, adesivos, borrachas, espumas, fibras poliméricas ou plásticos.

2.3. O MONÔMERO CLORETO DE VINILA

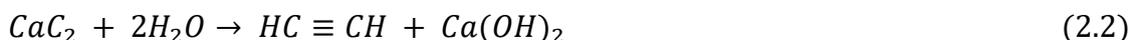
Segundo Agnelli et al., (2018) e Bohnet (2003), o MVC pode ser produzido por três rotas: a partir do etano (em fase de testes promissores pois é um insumo mais barato), partindo do acetileno (predominante em 1960 na Europa Ocidental pelo baixo custo de instalação da planta e produção, não tão usado hoje pois a matéria prima do processo atual é mais barata) e pela rota do eteno e do cloro que faz 90% dos monômeros hoje.

O cloro é originado pela eletrólise mostrada na Equação 2.1. do cloreto de sódio (NaCl) na forma de salmoura muito saturada e assim produz-se no cátodo o hidróxido de sódio (NaOH) e o gás hidrogênio (H₂) e no ânodo o gás de cloro. Comercialmente isso pode ser feito pelo processo de diafragma de amianto, amalgama de mercúrio e processo de membrana, sendo esse o mais ambientalmente correto (ORMANJI, NUNES, & RODOLFO JR, 2006).



Já o etano, assim como o propano e o butano, é feito pela geração de hidrocarbonetos leves decorrente do fracionamento do gás natural, etanol ou petróleo. Ao serem craqueados (desidrogenação e quebra de moléculas de hidrocarbonetos saturados) tais hidrocarbonetos formam eteno e propeno (ORMANJI, NUNES, & RODOLFO JR, 2006).

Por fim, acetileno C₂H₂ (HC≡CH) é produzido a partir da reação entre água e carbeto de cálcio, CaC₂ (produzido pela reação de cal e carvão a 2000°C), e tem como outro produto o hidróxido de cálcio, conforme ilustrado na Equação 2.2 (AGNELLI et al., 2018).

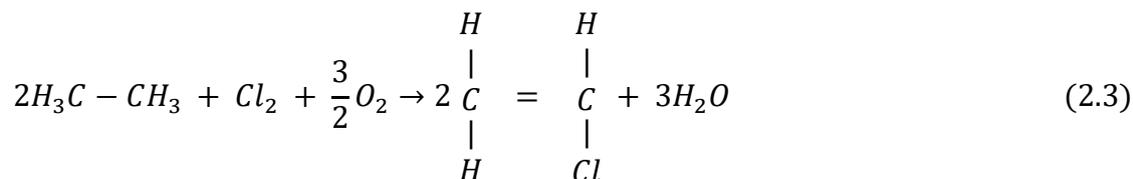


2.3.1. REAÇÕES DE FORMAÇÃO DE MONOCLORETO DE VINILA

2.3.1.1. ROTA DO ETANO

Segundo Ormanji, Nunes e Rodolfo Jr (2006), para a rota do etano (H₃C-CH₃) é usado também o cloro (Cl₂) e o oxigênio (O₂). À temperatura de 500°C e com a presença de catalisadores, as moléculas reagem entre si como mostrado na Equação 2.3 e geram, com conversão de 90%, água e o MVC, com baixa corrosão do equipamento e baixa perda dos

catalisadores.



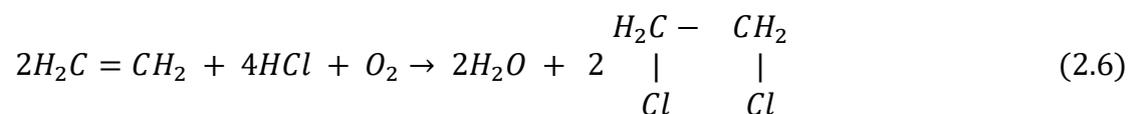
2.3.1.2. ROTA DO ACETILENO

De acordo com Ormanji, Nunes e Rodolfo Jr (2006), na rota do acetileno ocorre a reação entre ele e o cloreto de hidrogênio (HCl) na presença do catalisador cloreto de mercúrio (Hg₂Cl₂) gerando o MVC, como demonstrado na Equação 2.4.

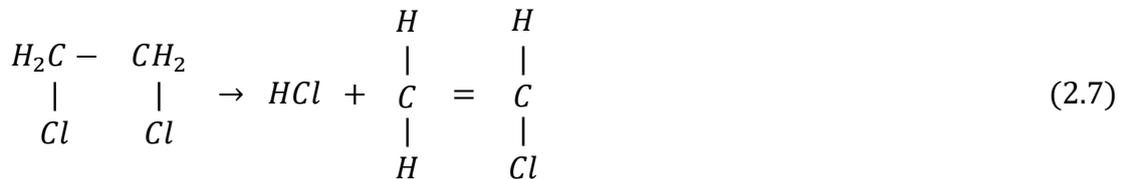


2.3.1.3. ROTA DO ETENO/CLORO

Segundo Ormanji, Nunes e Rodolfo Jr (2006), a rota do eteno/cloro consiste primeiro na formação da molécula intermediária chamada de 1,2-dicloroetano (EDC). Ela pode ser produzida por duas reações. A primeira é a cloração direta (que ocorre na fase gasosa de 90 a 130°C e pressões de 7 a 10 atm, e na fase líquida de 50 a 70°C e de 4 a 5 atm) representada na Equação 2.5. A segunda é a oxicloração do etileno (catalisada pelo cloreto de cobre, acontece de 250 a 350°C, e pode ter sua conversão aumentada com a adição de oxigênio o que leva a maior pressão parcial) representada pela Equação 2.6.



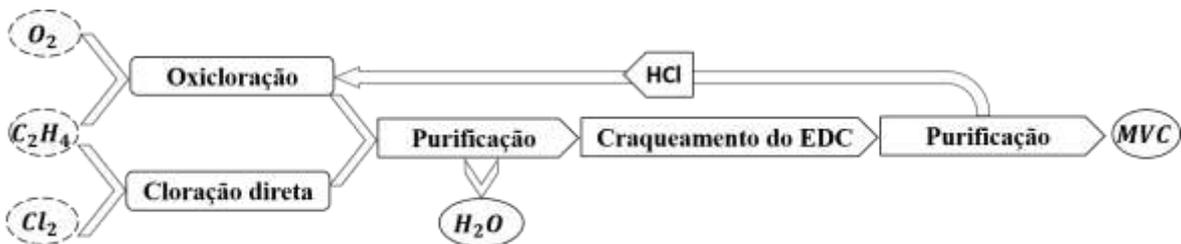
O EDC formado pelas duas rotas é então colocado em fornalhas cujas temperaturas variam de 470 a 540°C, as pressões para carga líquida são de 24 a 26 atm e para carga vaporizada de 7 a 10 atm. Lá, o EDC é craqueado termicamente formando o MVC e cloreto de hidrogênio, como na Equação 2.7 (ORMANJI, NUNES, & RODOLFO JR, 2006).



O craqueamento térmico do EDC, conforme Kahsnitz, Schirmeister, Trager (2009) deve ser conduzido até que se atinja conversões que variam entre 55-63% (que correspondem a seletividade de MVC entre 98 e 99%), para que se evite o expressivo aumento da produção de subprodutos (como acetileno e benzeno) que ocorre à conversões maiores. Já Ormanji, Nunes e Rodolfo Jr (2006) cita conversões de 60 a 70% justificando que essa faixa é estabelecida para maximizar o fluxo de saída e minimizar o custo.

Segundo Ormanji, Nunes e Rodolfo Jr (2006), unindo as Equações 2.6 e 2.7, tem-se a oxicloração balanceada representada pela Figura 2.4.

Figura 2.4 Rota eteno/cloro de obtenção do MCV pelo processo balanceado



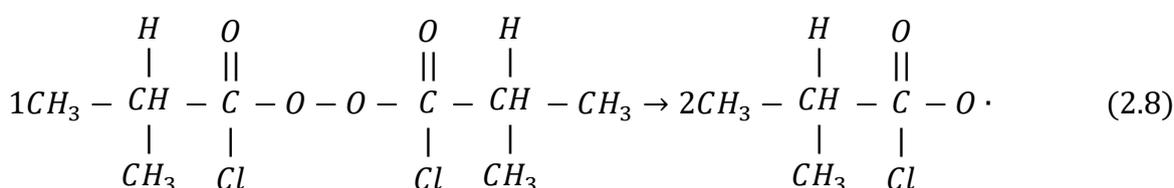
Fonte: Adaptado de Ormanji, Nunes & Rodolfo Jr, 2006

Para a fabricação de PVC, por essa rota balanceada, 57% do peso é obtido do sal marinho e o restante é de origem não renovável (gás natural e petróleo) mas existe tecnologia disponível para substituir a origem do eteno atual pela cana-de-açúcar. Da demanda mundial de sal marinho, a produção de PVC corresponde a 38%, mas como o cloro é o décimo primeiro elemento mais disponível no mundo, seria necessário o consumo por 200 milhões de anos para sua extinção. (AGNELLI, et.al. 2018).

2.4. MECANISMO DE POLIMERIZAÇÃO DO MVC

Segundo Bohnet (2003), o PVC é formado pelo mecanismo de crescimento de cadeia por radical livre. De acordo com Darvishi, et al (2019), iniciadores para tal reação de polimerização são parte dos grupos de éster de peróxido e peroxicarbonato, sendo exemplos específicos o dimiristil peroxicarbonato ($C_{30}H_{58}O_6$), e o peróxido de disobutiril. ($C_8H_{14}O_4$).

Ao serem termicamente decompostos eles produzem moléculas energizadas que podem interagir com a dupla ligação do monômero formando os radicais livres (essa é a etapa de iniciação). A Equação 2.8 demonstra a transformação da molécula de peróxido de disobutiril ($C_8H_{14}O_4$) em duas moléculas iniciadoras, sendo o radical nessa equação representado por um ponto.



De acordo com Moulijn (2003), a próxima etapa é a propagação, que ocorre com a adição de moléculas de monômeros a este radical, criando simultaneamente um novo radical livre e longas cadeias, rapidamente. O término da reação ocorre quando um átomo de hidrogênio de um dos radicais é transferido para o outro levando à insaturação e pode ser do tipo desproporcionamento (forma dois polímeros com o mesmo tamanho que a cadeia tem naquele momento) ou recombinação (forma um polímero medindo o dobro da cadeia).

Conforme Agnelli et al., (2018) a polidiversidade, calculada pela Equação 2.9 mede a diversidade dos tamanhos das macromoléculas presentes no polímero. Assim, quando o valor desse parâmetro é 1 (um) isso significa que as macromoléculas tem o mesmo tamanho. Quando ele é maior que a unidade (>1) esse tamanho é variável.

$$\text{Polidiversidade} = \frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n} = \frac{\text{Massa molar ponderada média}}{\text{Massa molar numérica média}} \quad (2.9)$$

De acordo com Kiparissides, Sidiropoulou (1990), a terminação preferencial para as resinas de PVC comerciais é o desproporcionamento o que é suportado pelo fato do índice de polidiversidade do PVC ser próximo a 2. Isso pois, segundo Mitchell et al.,(1996), esse

índice é 2 para a terminação por desproporcionamento e 1,5 para terminação por recombinação.

A massa molar ponderada média (\overline{M}_w), presente no numerador da polidiversidade, é calculada pela Equação 2.10 sendo N_i o número de moléculas com massa molar M_i :

$$\overline{M}_w = \frac{\sum_i N_i M_i^2}{\sum_i N_i M_i} \quad (2.10)$$

Já a massa molar numérica média, (\overline{M}_n), pode ser calculada pela Equação 2.11:

$$\overline{M}_n = \frac{\sum_i N_i M_i}{\sum_i N_i} \quad (2.11)$$

Conforme Kiparissides (1996), como o MVC é insolúvel no PVC (de acordo com Gaver (1997) isso ocorre a partir da aglomeração de 10 monômeros), a polimerização é sempre heterogênea, assim, além das três etapas requeridas do mecanismo há a etapa de transferência de cadeia. O Quadro 2.2. demonstra o esquema da polimerização do MVC.

Quadro 2.2 Mecanismo de polimerização do MVC

Reações	Reagentes	Produtos
Decomposição do iniciador	$I \longrightarrow$	$2R \cdot$
Iniciação do monômero	$R \cdot + H_2C=CHCl \longrightarrow$	$R-CH_2-CHCl \cdot$
Propagação	$R-CH_2-CHCl + nH_2C=CHCl \longrightarrow$	$R-(CH_2-CHCl)_n-CH_2-CHCl \cdot$
Transferência de cadeia para o monômero	$\sim CH_2-CHCl \cdot + H_2C=CHCl \longrightarrow$	$\sim CH_2-CH_2Cl + H_2C=C\dot{C}l \cdot$
		$\sim CH=CHCl + H_3C-CHCl \cdot$
Terminação	$2 \sim CH_2-CHCl \cdot \longrightarrow$	$\sim CH_2-CHCl-ClHC-CH_2\sim$ combinação de radicais
		$\sim CH_2-CH_2Cl \cdot + \sim CH=CHCl$ desproporcionamento
	$\sim CH_2-CHCl \cdot + R \cdot \longrightarrow$	$\sim CH_2-CHCl-R$ combinação com radical primário

Fonte: Adaptado de Pauwels (2004)

Segundo Bohnet (2003), o MVC na temperatura e pressão ambiente está no estado gasoso, e, nas temperatura típicas da polimerização (50 a 70°C), sua pressão de vapor varia entre 800 a 1250 kPa. Por esse motivo, para todas as operações de polimerização ele é manuseado na forma de um líquido volátil comprimido em reatores compostos por vasos de aço com paredes grossas e encamisadas com pressão de 1725 kPa.

2.5. APLICAÇÕES DO POLICLORETO DE VINILA

De acordo com um estudo do Instituto Brasileiro do PVC (Plástico, 2019), em 2018, o consumo aparente de resina de PVC no país foi de cerca de 4,3 kg/pessoa (896,9 mil toneladas consumidas e 209,5 milhões de habitantes). Desse valor, 73,7% foi destinado a moldagem por extrusão (formando tubos, perfis, filmes, fios e cabos e mangueiras). A moldagem por injeção (por meio da qual se formam conexões de tubos, acabamento de perfil, solado de calçado, entre outros) representou 11,9% (6,3% rígidos e 5,6% flexíveis). O processo de calandragem, que forma filmes e chapas, totalizou 11,1% (8,7 flexíveis e 2,4 rígidos). Ademais 2,8% foram destinados a espalmagem (formando pastas, lonas, papéis de parede, pisos, couros sintéticos) e os outros tipos de moldagem totalizaram 0,5%.

Segundo Gaver (1997), o tipo de moldagem à qual a resina pode ser submetida depende do processo usado para produzi-la, como suspensão e emulsão, e dos componentes adicionados a resina (aditivos). Os aditivos, segundo Bohnet (2003), dão versatilidade e possibilidade de moldagem ao PVC e, conforme Pauwels (2004), levam o PVC de substituto de madeira e tecido até cerâmicas e vidros. O conjunto resina de PVC e aditivos necessários a sua moldagem é chamado de composto.

2.6. A RESINA USADA PARA A FABRICAÇÃO DE CONEXÕES DE TUBOS

No Brasil, segundo Vallette (2018), há duas empresas produtoras de PVC: a Braskem e a Unipar Carbocloro (que em 2016 adquiriu a Solvay Indupa de acordo com Vallette (2018)). Essas, a Shin-Etsu Chemical (maior produtora de PVC no mundo), a Inovyn (terceira maior do mundo) e a Westlake Chemical (empatada como quinta maior com a Mechichem) (PlasticInsight, 2016) indicam em seus respectivos sites as melhores resinas de PVC para cada finalidade, categorizando-as de acordo com seu valor K.

Esse valor K foi originado, segundo Agnelli et al., (2018) por H. Fikentscher para identificar polímeros celulósicos por meio de sua massa molar e é usado comercialmente, no

caso do PVC, como forma de identificar as resinas. A relação entre o valor K e a massa molar numérica média (M_n) não é direta, e há um gráfico mostrando essa relação em Titow (1984) e uma tabela em Agnelli et al., (2018).

O valor K, que é originado pelo sistema europeu, pode ser calculado pela Equação 2.12 na qual η_{rel} é a viscosidade relativa, c é a concentração da solução avaliada expressa em g/L (que no caso das normas ISO 174 (corrigida pela ISO 1628-2), DIN 53726 e NBR 13610 é a ciclohexanona (100 mL) onde se encontra dissolvido 0,5 g de PVC a 25°C).

$$K = 1000 \cdot \frac{1,5 \cdot \log \eta_{rel} - 1 + (1 + (2/c + 2 + 1,5 \cdot \log \eta_{rel}) \cdot 1,5 \cdot \log \eta_{rel})^{\frac{1}{2}}}{150 + 300 \cdot c} \quad (2.12)$$

A viscosidade relativa pode ser calculada pela Equação 2.13. De acordo com Agnelli et al., (2018) t e t_0 são os tempos de eluição da solução de PVC na ciclohexanona (2g/L) (t) e do solvente puro (t_0) em um viscosímetro padronizado. Na NBR 13610 a Equação 2.13 é descrita como “relação entre o tempo de escoamento de uma solução conhecida (t) e o tempo de escoamento de um solvente puro (t_0)” usando um viscosímetro capilar. E conforme a ISO 1628-2 calcula-se a viscosidade relativa e o valor K a partir dos “*efflux times for the solvent (t_0) and the solution (t) in a capillary tuber viscometer*” isto é, o tempo de escoamento do solvente (t_0) e da solução (t) em um viscosímetro capilar.

$$\eta_{rel} = \frac{t}{t_0} \quad (2.13)$$

Conforme Gaver (1997), nos Estados Unidos a preferência de especificação das resinas é por meio da viscosidade inerente, calculada pela Equação 2.14.

$$\eta_{inerente} = \frac{1}{c} \cdot \ln \left(\frac{t}{t_0} \right) = \frac{\ln (\eta_{rel})}{c} \quad (2.14)$$

Para injeção de conexões de tubos as empresas Braskem, Unipar Carbocloro, Shin-Etsu Chemical, Inovyn e Westlake Chemical indicam a resina produzida por suspensão com valores K entre 52 e 60 como a adequada. Além disso, de acordo com Bohnet (2003) as faixas de valores K baixos (55 a 60) são adequadas em formulações para moldagem por injeção de conexões para tubos, o que é corroborado por Titow (1984).

Por fim, segundo a ABNT NBR 5688:2010: “A resina de PVC utilizada na fabricação das conexões de PVC deve ser do tipo suspensão e apresentar valor K maior ou igual a 55, quando determinado de acordo com a ABNT NBR 13610”.

De acordo com Manrich, (2005), o PVC com massa molar numérica média (M_n) entre 30.000 e 50.000 (g/mol) é considerado como rígido, o que segundo Agnelli et al., (2018) equivale aos valores K de 50,5 a 61,9. Isso confirma a informação de Titow (1987) de que para a fabricação de conexões para tubos é usada a resina rígida.

O intervalo de valor K de 55 a 59,5 (adequado à fabricação de conexões) corresponde, de acordo com Agnelli et al., (2018) aproximadamente, aos valores de M_n de 38 a 45,5 mil g/mol. O Quadro 2.3 mostra as características de uma resina de PVC a ser usada na formação do composto que formará uma conexão de tubo por injeção.

Quadro 2.3. Resina de PVC adequada para uso na injeção de conexões de tubos

Característica	Norma do cálculo	Moldagem por injeção
Natureza do polímero	---	Homopolímero
Tipo de Polímero	---	Suspensão ou massa
Valor K	DIN 53726	57
Densidade aparente (g/L)	ISO60	580
Tamanho de partícula (%) < 250 μm	ASTM D 1705	100
Tamanho de partícula (%) < 75 μm	ASTM D 1705	9
Perda de calor após 30 min a 135°C (%)	---	0,2
Porosidade (cm^3/g)	ASTM D 2873	0,15

Fonte: Adaptado de Titow 1984

2.7. PROCESSOS DE POLIMERIZAÇÃO

Segundo Agnelli et al., (2018) 92,1% da capacidade de produção do PVC é baseada no processo de suspensão com mais de 90% do PVC consumido sendo feito por esse processo. Do restante, 5,7% é produzido pela polimerização em emulsão ou micro suspensão, 1,8% por massa e 0,4% fica a cargo dos PVC's que não são homopolímeros (os copolímeros), como os produzidos por polimerização por solvente.

Conforme Bohnet (2003), independente do método, a polimerização do monômero de cloreto de vinila é muito exotérmica, com calor específico de 1352 J/ kgK e calor de

evaporação de 20,6 kJ/mol, por isso, em todos os processos há necessidade de uso de um equipamento para controle de temperatura, como um condensador ou a camisa no reator.

De acordo com Titow (1984) ambos os processos de polimerização por suspensão e em massa podem produzir resinas do tipo requerido para conexões de PVC. Porém, comercialmente usa-se a suspensão e no Brasil apenas este processo é permitido pela norma (ABNT NBR 5688:2010), e garante um maior controle da resina formada.

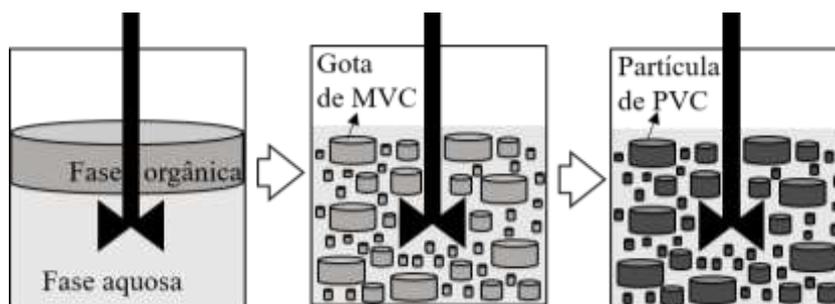
2.7.1. POLIMERIZAÇÃO PELOS PROCESSOS ADEQUADOS A RESINA OBJETIVO

Conforme Gaver (1997), a polimerização pelo processo por massa resulta em um PVC com morfologia similar a gerada pelo processo por suspensão. O processamento da polimerização por massa ocorre com basicamente a presença de monômero e do iniciador, e sem a adição de solventes e água. Isso leva a uma diferença nas partículas formadas por esse processo: elas não tem a membrana característica do outro (suspensão).

O resultado é o PVC mais puro possível, porém, como a medida que o polímero cresce o meio reacional se torna mais viscoso, a remoção de calor nesse processo se torna progressivamente mais difícil. Assim, o controle de temperatura é um problema desse processo que gera impactos na morfologia do polímero formado (como formação de polímeros muito grandes e dificuldade na remoção do monômero residual) (GAVER, 1997)

De acordo com Bohnet (2003), essa semelhança entre a morfologia dos dois processos ocorre porque a polimerização por suspensão é essencialmente uma polimerização em massa ocorrendo dentro de milhões de pequenos reatores (as gotas de monômero), portanto ambas obedecem a mesma cinética, apesar de terem diferenças na mecânica operacional do processo. A Figura 2.5 ilustra os macro-passos da polimerização em suspensão.

Figura 2.5 Fases do processo de polimerização do MVC por suspensão



Fonte: Arquivo pessoal (2020)

Na Figura 2.5. primeiro tem-se o monômero não solúvel no meio onde está disperso, depois, com a agitação e o sistema dispersante ele é desmembrado em gotas. Estas, após a polimerização se transformarão em partículas de PVC com tamanho e massa molar distribuídas. O processo é melhor descrito no item 2.7.2

2.7.2. POLIMERIZAÇÃO PELO PROCESSO EM SUSPENSÃO

2.7.2.1. COMPOSIÇÃO DA MISTURA REACIONAL

Macroscopicamente o processo de polimerização por suspensão do PVC começa com a adição dos reagentes e da água. Bohnet (2003); Emura, Saeki (2001) fornecem possíveis receitas, assim chamadas pela literatura, nas quais utiliza-se o monômero, o iniciador, um sistema dispersor e água desmineralizada (para que os minerais não interferiram no sistema dispersante). A água não participa da reação e é usada apenas como meio para suspensão. A quantidade de cada item varia de acordo com o grau de PVC desejado.

Na receita da polimerização a proporção entre a quantidade de monômero adicionada e a quantidade de água é importante. Se for usada uma proporção inadequada entre os dois itens, podem ser geradas partículas de PVC de tamanhos muito variados. A adição de muito monômero e pouca água causa instabilidade no meio reacional, o que afeta a porosidade e a densidade aparente. (BOHNET, 2003; AGNELLI et al., 2018).

O sistema dispersante pode ser constituído por um ou dois agentes e sua função principal, segundo Darvishi, Esfahany, Bagheri (2015), é diminuir a tensão interfacial. Assim, junto com a agitação, ele tornar possível a dispersão do monômero na água e o controle da morfologia do grão formado (coalescência e porosidade). Há duas categorias desse item: polímeros parcialmente solúveis em água (como derivados de celulose e acetato de polivinila hidrolisado) ou álcool polivinílico (PVAL, também abreviado como PVOH).

O dispersante primário define o tamanho do grão. No caso do PVAL, a redução do seu grau de hidrólise resulta na maior porosidade dos grãos de PVC. Porém, como esse agente primário é o que leva a formação da membrana polimérica, agindo externamente, ele precisa ser solúvel tanto no polímero quanto no monômero, e requer hidrólise mínima de 70% em mol e máxima de 90%, sua viscosidade a 20°C e 4% deve ir de 5 a 60cP (ALEXOPOULOS, KIPARISSIDES, 2007).

Já o agente secundário foi desenvolvido para controlar melhor a morfologia do PVC, evitar a formação de espuma, não atrapalhar as propriedades elétricas e a estabilidade térmica

da resina gerada, além de garantir uma porosidade uniforme, menor coalescência e maior dessorção de MVC não reagido. Por isso, no caso dos PVAL's eles tem menor grau de hidrólise (20 a 60%) e penetram mais no grão (DARVISHI, ESFAHANY, BAGHERI, 2015; BOHNET, 2003; AGNELLI et al., 2018).

Os iniciadores provocam a falta de elétrons o que desencadeia o agrupamento de monômeros. A escolha deles e definição de sua concentração é baseada na sua solubilidade (a maior implica em distribuição igual entre os grãos graças a hidrólise), na temperatura do processo, na meia-vida 2 horas após o início da polimerização, na velocidade desta e do PVC desejado. Normalmente utiliza-se um iniciador no início da reação (mais reativo) e um mais lento que agirá quando o primeiro perder sua atividade. A má distribuição do iniciador pode levar a formação de grãos de PVC não porosos, chamados de *fish eyes*, que prejudicam a qualidade da resina formada (BOHNET, 2003; DOROBANTU, 2012).

Conforme Dorobantu (2012), para as temperaturas de polimerização de 60°C e de 70°C, usou-se diferentes %massa/massa de iniciador C₂₂H₃₈O₆ (4-tert-butilciclohexi peroxidicarbonato, de acordo com a IUPAC) predissolvido no MVC (0,15, 0,28 e 0,48). Para cada temperatura, a maior quantidade de iniciador em porcentagem massa/massa levou a formação de partículas primárias menores. Além disso, para uma mesma concentração de iniciador, a maior temperatura levou a um maior diâmetro da partícula primária formada.

2.7.2.2.O PROCESSO

Após a adição dos reagentes e da água ao reator batelada, este é aquecido a temperatura de 45 a 75 °C. O controle da temperatura é crucial ao processo, pois é por meio dela que se determina a massa molar do PVC formado, sendo que à temperaturas mais baixas produz-se PVC com maior massa molar. Tal controle é feito com uma jaqueta (a temperatura da água de circulação é constantemente diminuída) ou condensador (por meio do qual o monômero condensado volta ao reator). Como a reação é muito exotérmica (1540 kJ/kg) e ocorre em reatores de alto volume (até 200 m³, acima de 50 m³), o acúmulo de calor implica em longas bateladas (BOHNET, 2003; AGNELLI,et. al., 2018).

Conforme Emura, Saeki (2001), o tempo da reação no reator feito de aço inoxidável é de 8 horas para a produção de uma resina de massa molar de 55.000 g/mol a 57°C, conversão de 85 a 90% e pressão final de 5 kgf/cm².

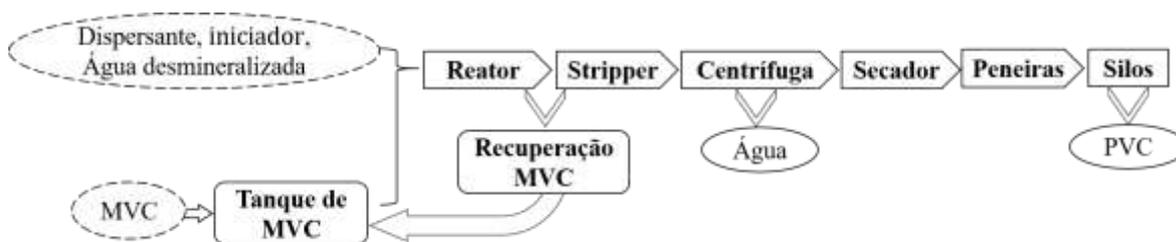
De acordo com Bohnet (2003), conforme a conversão aumenta indo em direção a 70% acompanhada do aumento da velocidade de reação (pois a fase de monômeros livres

desapareceu e a falta de mobilidade da fase de polímeros impede o término da cadeia), a pressão começa a abaixar devagar. Depois, a diminuição de pressão passa a ser rápida quando os últimos monômeros líquidos são consumidos e a velocidade de reação cai. A conversão final para resinas rígidas vai de 85 a 90% segundo Emura, Saeki (2001).

Conforme Agnelli et al., (2018) o polímero formado se encontra em uma lama na qual a concentração máxima de MVC, de acordo com Bohnet (2003), vai de 2 a 3%. Saindo do reator, segundo Agnelli et al., (2018), essa lama passa por uma coluna de stripping onde os monômeros são extraídos (com a utilização da diminuição de pressão e aumento de temperatura). Segundo Gaver (1997), após o stripping a resina deve conter até 10 ppm, antes de passar pela centrífuga. A lama passa pela centrífuga, a torta passa por um secador de leito fluidizado e a resina é peneirada e armazenada em silos.

Produz-se resinas de diâmetro na faixa de 50 a 200 μm . A distribuição gaussiana normal fina é preferível para aumentar a produtividade, facilitar a dispersão e evitar que grãos muito finos gerem problemas de escoamento. Já a concentração máxima de monômero residual na resina é de 1ppm, medido pela norma ASTM D3749, segundo o Instituto Adolfo Lutz, pois concentrações superiores são cancerígenas (AGNELLI et al., 2018; FADDA et al., 2003). Maiores detalhes sobre a toxicologia da resina são encontrados no Anexo I. A Figura 2.6 mostra um esquema do processo.

Figura 2.6. Representação do processo de polimerização em suspensão



Fonte: Adaptado de Agnelli et al., (2018)

O processo, assim, inclui ao final, a purificação do PVC com remoção do MVC. Para recuperar o monômero não reagido, pelo processo demonstrado na Figura 2.6, primeiro é feita a recuperação do monômero naturalmente por meio da separação do monômero na fase gasosa que sai do reator. Depois ele é recuperado pela separação forçada para a qual submete-se a lama a um stripping que extrai o MVC com aplicação de vácuo e temperatura, e é feito tanto em reatores comuns como em torres. Dentro do equipamento, o vapor sob pressão é inserido em contra-corrente (AGNELLI et al., 2018).

Segundo Borrelli; De La Cruz; Paradis (2005), o primeiro caso relacionando exposição ao MVC ao câncer aconteceu em 1974. Isso gerou a necessidade de se regular a quantidade de monômero que o PVC pode conter, e, conseqüentemente, à introdução do processo de purificação da resina. Para atender às novas especificações de segurança, na maior parte das indústrias de fabricação da resina pelo método da suspensão foi implementada a tecnologia de colunas contínuas de stripping do MVC. Também por esse motivo, o carregamento do reator batelada passou a ser majoritariamente feito com ele fechado.

De acordo com Bijhanmanesh; Etesami (2016), como a conversão do monômero não atinge 100% e não pode atingir, em um contexto industrial por ser economicamente inviável, dentro dos grãos de PVC existe o monômero inchado que necessita ser retirado. Para grãos com alta porosidade, a aplicação de temperaturas baixas é o suficiente para a remoção do MVC residual. Além disso, pode-se diminuir a necessidade de purificação, após o processo, se for feita uma dosagem contínua de iniciador ao longo da reação. Isso garante uma resina com tamanho primário menor o que leva a menor quantidade de monômero inchado dentro dos grãos formados.

Conforme De Góis, Silva (2013), até o início da década de 1970, a aplicação de baixas pressões era a única técnica utilizada para remoção do monômero residual o que resultava em concentrações de MVC de 2 a 5 mil ppm. Para que o produto estivesse dentro das novas especificações, a indústria incluiu o aquecimento da lama logo após a reação (no máximo 120°C), mas essa etapa sozinha não garante a remoção necessária, pois não se pode usar temperaturas tão altas e tempos muito longos, pois isso causa degradação do PVC.

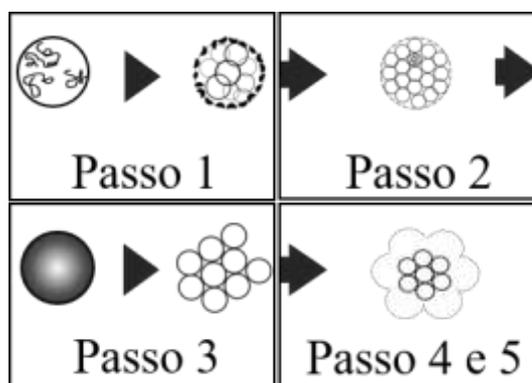
Ao longo dos anos foram criados outros métodos de remoção que hoje formam duas categorias: a remoção química (leva o monômero a reagir e formar compostos mais fáceis de serem removidos) e a física (que envolve uso de extração de solvente, resina de troca iônica ou volatilização). (DE GÓIS, SILVA, 2013).

Segundo De Góis, Silva (2013), essa última inclui a opção de *stripping* que consegue teores de MVC menores que 1 ppm na resina produzida, pode ser completamente automático e graças às décadas de desenvolvimento (desde de 1970) e *know-how* acumulado pode ser feito sem degradação do PVC. Por isso, é a opção mais atrativa nas plantas existentes e aliada a uma resina com alta porosidade, o uso de temperatura adequada na lama e vazão de vapor adequada, é eficiente. Conforme Gilbert, Patrick (2017) que descreve o mesmo processo de purificação que o da Figura 2.6, todo o monômero é recuperado nesse processo e após ser purificado é reinserido como reagente da polimerização. Assim, conversão global do MVC poderia chegar a 100%.

2.7.2.3. CINÉTICA E FORMAÇÃO DA MORFOLOGIA DO PVC

Na polimerização por suspensão do PVC há fatores macroscópicos e microscópicos atuando ao mesmo tempo. Microscopicamente, conforme Alexopoulos, Kiparissides (2007), no início tem-se as gotas de MVC dispersas na água e envoltas por uma membrana copolimérica (PVAL e PVC), formada graças ao sistema dispersante. Os dois lados da membrana recebem a deposição de partículas de polímero até que tais gotas transformem-se em grãos de PVC. Esse desenvolvimento de morfologia tem cinco passos, separados pelas faixas de conversão: (0 a 0,01%), (0,01% a 1%), (1% a 20%), (20% a cerca de 70 a 75%) e (70 a 75% até cerca de 90 a 95%) cuja evolução é mostrada na Figura 2.7.

Figura 2.7: Passos da formação da morfologia do PVC



Fonte: Adaptado de Dorobantu (2012)

Já a descrição da cinética da reação, segundo Kiparissides, Sidiropoulou (1990), ocorre em três etapas durante as quais os monômeros e polímeros estão suspensos em água, mas esta não participa da reação:

- a primeira etapa ocorre até que o equilíbrio de solubilidade entre MVC e PVC seja atingido. Assim, a reação ocorre em unifase (monômeros livres);
- a segunda etapa ocorre em duas fases. Ela começa no fim da anterior, com a formação da fase de polímeros inchados com monômero e termina quando a fase de monômeros livres desaparece, marcada pela conversão crítica (X_c);
- a terceira etapa também ocorre em unifase (polímeros inchados com monômeros) e vai da queda de pressão concomitante ao desaparecimento da fase de monômeros até o atingimento da conversão escolhida pela empresa.

Segundo Bohnet (2003), a taxa cinética típica da polimerização por suspensão está descrita na Equação 2.15 na qual $[M]$, $[I]$, k_p , k_d e k_t são respectivamente: concentração de monômeros de cloreto de vinila, concentração do iniciador, constante de propagação, constante da decomposição do iniciador e constante de término.

$$-\frac{d[M]}{dt} = \frac{k_p[M]k_d[I]^{1/2}}{k_t} = \frac{k_p[M]k_d\sqrt{[I]}}{k_t} \quad (2.15)$$

O término da reação ocorre pela difusão e colisão de dois microrradicais volumosos. Por isso, é mais fácil que ela ocorra na fase de monômero livres (moléculas menores em fase menos viscosa) do que na fase de polímeros inchados com monômeros (mais viscosa). A Equação 2.15 deve sofrer alterações para descrever a velocidade de polimerização de acordo com a etapa em questão (BOHNET, 2003).

Dessa forma, é possível observar a correlação entre a cinética e o desenvolvimento da morfologia. O primeiro passo de desenvolvimento ocorre na primeira etapa cinética, o segundo, o terceiro e o quarto passo ocorrem na segunda etapa cinética e a terceira etapa coincide com o quinto passo. Os passos da formação da morfologia do PVC são destrinchados abaixo e seguem o modelo de Alexopoulos, Kiparissides (2007).

O primeiro começa com a decomposição térmica do iniciador e formação dos radicais que reagem com monômeros gerando polímeros, isto é, com a etapa de iniciação do mecanismo de adição polimérica. As cadeias de polímero se precipitam da fase monômero quando atingem de cerca de 10 a 30 unidades de monômero. Essas cadeias de polímeros são então combinadas em conjuntos de 10 a 50 cadeias, formando partículas básicas ou nano domínios (de diâmetro inicial de 10 a 20 nm), dentro dos quais há monômeros.

De 0,01 a 1% de conversão, os nano domínios coagulam devido a sua instabilidade. Surgem e crescem até a aglomeração de mil nano domínios, assim, partículas primárias também chamadas de núcleos, cujo diâmetro inicial vai de 80 a 100 nm. As cargas eletrostáticas negativas destas partículas são suficientes para levar à formação de uma dispersão coloidal estável na fase de monômeros livres.

No passo seguinte, até 5 a 10% de conversão, as partículas primárias são produzidas, crescem, se agregam, e se tornam estérica e eletrostaticamente menos estáveis. No início, isso acontece primariamente com a captura de nanodomínios, depois, pela absorção do monômero. Tal instabilidade, entre 7 e 20% de conversão, leva as partículas primárias a se

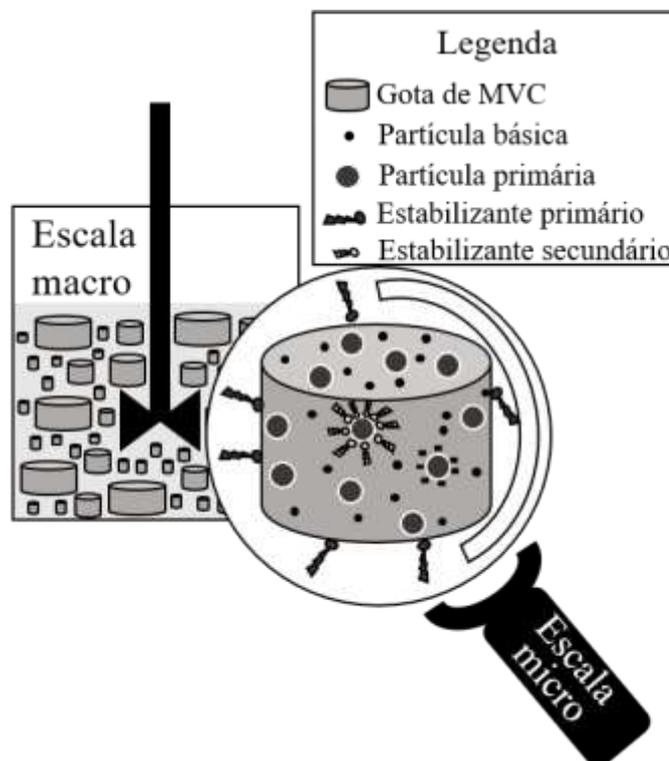
agregarem e formarem uma rede tridimensional cuja porosidade inicial e força mecânica são determinadas pela temperatura e pela conformação dos núcleos.

No quarto passo, de 20 a cerca de 70% de conversão, as partículas primárias ainda instáveis começam a se fundir (coalescer) e se sobrepõem gerando grãos multicelulares com tamanhos e porosidades menores, criando uma pequena queda de pressão no reator. Com o aumento da conversão, a taxa de coalescência diminui, mas até que a fase de monômeros livres desapareça (conversão crítica, x_c), as partículas primárias continuam crescendo.

No último passo só há a fase de polímeros inchados com monômeros, que é viscosa, e a mobilidade dificultada gera decaimento da velocidade de polimerização. Ao mesmo tempo, a pressão de vapor diminui pois há transferência de MVC da fase gás para a de polímero. Formam-se partículas primárias de 1 a 1,5 μm de tamanho e agregadas de 3 a 10 μm .

A porosidade dos grãos de PVC, portanto, é determinada pela conversão crítica. Já a extensão da contração da rede tridimensional de partículas primárias é determinada pela taxa de fusão/coalescência. Tanto a estrutura quanto a força dessa rede são influenciadas pelo tamanho, número total e forças de interação entre as partículas primárias. Essas, por sua vez, dependem da temperatura de polimerização, agitação, tipo e concentração de estabilizante. A Figura 2.8. compara as duas visões da polimerização.

Figura 2.8 Visão macroscópica e microscópica da polimerização por suspensão



Fonte: Adaptado de Alexopoulos, Kiparissides (2007)

2.8. VARIÁVEIS QUE INFLUENCIAM A RESINA PRODUZIDA

Segundo Ormanji, Nunes, Rodolfo Jr (2006), além da mudança da quantidade de reagentes e água, as características da resina mudam com a alteração de algumas variáveis do processo: quantidade de oxigênio e íons metálicos presentes no meio reacional, a conversão, a agitação empregada e a temperatura da reação.

Oxigênio e íons metálicos: segundo Dorobantu (2012), a presença de oxigênio na reação causa um período de baixa velocidade pois este reage com o monômero formando um copolímero. Isso leva a formação de um PVC menor e menos poroso. Já o excesso de íons metálicos gera instabilidade térmica e diminuição das propriedades dielétricas.

Conversão: com o aumento da conversão, conforme Darvish (2015) apud Cebollada et al., (1989) há diminuição da porosidade, área superficial e média do diâmetro dos poros (usando a razão água/monômero de 0,59), o que segundo Agnelli et al., (2018) é explicado pela evolução da morfologia do polímero. As partículas primárias coalescem e se agrupam, assim, sua área superficial, porosidade e tamanho diminuem.

Agitação: segundo Agnelli et al., (2018) há três fenômenos influenciados pela agitação que por sua vez determinam a estabilidade das gotas de monômero na água.

- **Fragmentação:** as gotas se subdividem na presença de maior agitação o que diminui o tamanho máximo e mantem a estabilidade;
- **Coalescência:** para cada velocidade de mistura há um diâmetro mínimo a partir do qual as gotas se tornam estáveis e deixam de se aglomerar;
- **Estabilidade:** a agitação diminui a diferença de densidade, e, assim, mantem a estabilidade das gotas que se separariam caso contrário.

Quando a reação está sob baixa agitação e tensão interfacial moderada, os grãos produzidos são mais densos, menos porosos (portanto, houve mais coalescência) e mais finos (50 μm); há assim dificuldade de remover o MVC não reagido e má gelificação. Já quando se usa uma agitação intensa, tem-se baixa tensão e forma-se grãos multicelulares (100 a 150 μm), com porosidade intracelular em cada grão individual e também macroporos formados entre as gotas aglomeradas (porosidade intercelular) (ALEXOPOULOS, KIPARISSIDES, 2007; BOHNET, 2003).

Pauwels (2004) cita que a agitação é um fator limitado inferiormente e superiormente, pois ambos os extremos levam a partículas maiores. A curva entre agitação e tamanho dos grãos, assim, tem formato parabólico e o vértice é a agitação que gera o menor tamanho para

aquela temperatura e agente suspensor. O motivo da formação de partículas grandes para a baixa agitação é a escassez de quebra, para a alta agitação é que após muita quebra, as gotas se tornam instáveis e coalescem (se juntam).

Temperatura: segundo Agnelli et al., (2018) o aumento da temperatura leva a maior colisão entre as moléculas. Dentro da reação de polimerização isso significa que os monômeros com radicais não reagidos colidem mais, aumentando a probabilidade de choques que levam a terminação da polimerização. Por esse motivo, a altas temperaturas, as moléculas de polímero produzidas são menores, conseqüentemente, a baixas temperaturas, a resina tem maior massa molar.

A temperatura da polimerização é diretamente proporcional a conversão, assim, para produzir um PVC com alta massa molar (baixa temperatura) pode-se compensar a menor conversão com maior concentração de iniciador. Essa proporção explica também a formação de estrutura interna mais compacta (menos porosa) a altas conversões pois altas temperaturas levam a instabilidade de partículas (maior agitação de moléculas) que se fundem para se estabilizar (COELHO, 2006; DARVISHI, 2015).

Coelho et al., (2006) realizaram sete polimerizações padrões da indústria de PVC, conduzidas até a conversão crítica, com PVAL e hidroxipropil-metil-celulose como dispersantes. A única diferença entre elas foi a temperatura de reação e para cada uma calculou-se o valor K de cada resina produzida. A viscosidade relativa foi calculada com a Equação 2.13 e com a Equação 2.12 (Equação de Fikentscher) e a norma DIN 53726 determinou-se o valor K. O resultado, que pode ser visto no Quadro 2.4, mostra aumento do valor K (massa molar) com a diminuição da temperatura e que para produzir uma resina com valor K de 55 usa-se 63°C.

Pauwels (2004) usou a temperatura de 57,5°C para produzir um PVC com valor K 66,9 e no trabalho de Emura;Saeki (2013) é citado 57°C para fabricação de uma resina com valor K de 66, que são valores congruentes com os encontrados por Coelho et al., (2006).

Quadro 2.4. Temperatura usada na polimerização do MVC e características do PVC resultante

Amostra	Temperatura da polimerização (°C)	Valor K	M _n experimental (Da)	M _n teórico*
PVC 75	75		28.204	24800
PVC 63	63	55	37.473	40000
PVC 57	57	66	48.095	50000
PVC 56	56	66	62.350	50000
PVC51	51	72	59.286	54000
PVC44	44	79	91.041	65000
PVC21	21	85	91.215	155.000

*M_n teórico calculado considerando a temperatura utilizada

Fonte: Adaptado de Coelho (2006)

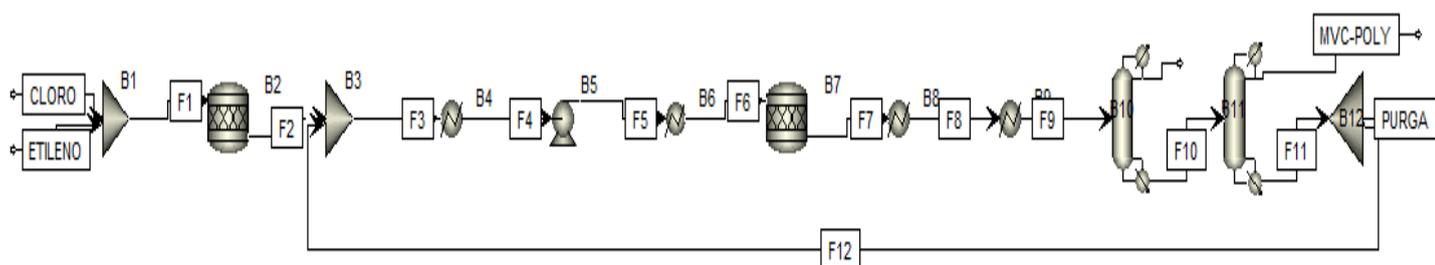
3. MATERIAIS E MÉTODOS

O presente trabalho foi desenvolvido com o objetivo de analisar a produção de um PVC que seja adequado aos critérios da literatura e das normas para a produção de conexões de tubos indo desde a formação do MVC até a purificação do polímero produzido. Para atender essa meta e facilitar a descrição, a simulação foi dividida em três partes: a formação do MVC que é um processo contínuo, a polimerização desse monômero resultando no PVC, que ocorre em batelada, e por fim, a purificação desse PVC para atender as normas de produto, o que consiste em um processo contínuo. A capacidade produtiva da planta simulada é de 0,865 ton/hora de PVC.

3.1. Fabricação do MVC

Para a simulação da produção de monômero a referência utilizada foi o livro *Process simulation and control using AspenTM* (JANA, 2012) e utilizou-se o Software AspenTech Aspen Plus 8.8 com a configuração “polímero” e o método de cálculo das propriedades POLYNTRL. Assim, foi construído o processo demonstrado na Figura 3.1 e explicado em seguida, cujos equipamentos são descritos no Quadro 3.1.

Figura 3.1 Fluxograma de produção do MVC



Fonte: Arquivo pessoal, Aspen (2020)

Quadro 3.1 Equipamentos usados para a produção do MVC

Tipo	Quantidade	Nome
Bomba	1	B5
Destiladores do tipo DSTWU	2	B10 e B11
Divisor do tipo Fsplit	1	B12
Misturadores	2	B1 e B3
Reator Rstoic	2	B2 e B7
Trocador de calor	4	B4, B6, B8 e B9

Fonte: Arquivo pessoal, Aspen (2020)

Para a produção do monômero de vinila usando o processo da Figura 3.1 são colocados no Aspen os componentes mostrados no Quadro 3.2.

Quadro 3.2 Componentes usados na simulação da produção do MVC

Fórmula molecular	Denominação
C_2H_4	Eteno/etileno
Cl_2	Cloro
$C_2H_4Cl_2$	1,2-dicloroetano (EDC)
C_2H_3Cl	Monômero de cloreto de vinila
HCl	Ácido clorídrico

Fonte: Arquivo pessoal, Aspen (2020)

Logo após o desenho do processo e a definição dos componentes que existirão ao longo dele são definidas as correntes e configurações de cada um dos equipamentos. Na entrada do primeiro equipamento (B1), o mixer, é adicionado eteno e cloro com as especificações mostradas no Quadro 3.3.

As vazões mássicas de entrada do cloro e do etileno foram escolhidas de forma a garantir que a corrente MVC-POLY que alimentará o segundo processo (polimerização por meio do reator batelada) produza a vazão complementar à vazão de MVC recuperada na simulação três. Já os parâmetros de temperatura e pressão foram baseados em Jana (2012).

Quadro 3.3 Parâmetros de entrada do primeiro equipamento usado na produção do MVC

Item	Fase	Temperatura (K)	Pressão (Pa)	Vazão de entrada (ton/h)
C_2H_4	Gás puro	294,26	$6,90 \cdot 10^6$	0,398
Cl_2	Líquido puro	294,26	$1,03 \cdot 10^6$	1,007

Fonte: Arquivo pessoal, Aspen (2020)

As correntes descritas no Quadro 3.3 são adicionadas ao misturador que opera a $2,02 \times 10^5$ Pa. No misturador, tais correntes são miscigenadas e resultam em um fluido que é então dirigido ao segundo equipamento do processo (B2) o reator do tipo Rstoic. Esse tipo é escolhido quando a estequiometria é conhecida e a cinética ou não está disponível ou não é importante. Para a simulação no Aspen com esse reator é necessário fornecer a temperatura (363K), a pressão ($1,52 \cdot 10^5$ Pa), a reação (mostrada na Equação 3.1) e a conversão (98% do eteno).

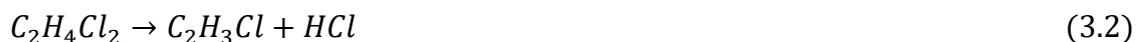


Usando o reator B2, as correntes do Quadro 3.1 se transformam no produto 1,2-dicloroetano (EDC) que é direcionado ao terceiro equipamento do processo (B3), um mixer, operado a $1,42 \cdot 10^5$ Pa (com fase vapor-líquido). A esse misturador também é adicionada a corrente F12 vinda do reciclo do processo (que contém EDC). As correntes misturadas são então direcionadas ao quarto equipamento (B4) que é um condensador onde a corrente é totalmente transformada em líquido a 298K (fração de vapor 0).

Em seguida, esse líquido por meio da bomba (B5), com pressão de saída de $2,63 \cdot 10^6$ Pa, é levado ao trocador de calor (B6) operado a 515 K e fração de vapor 0. Do B6, sai assim um líquido, em direção ao segundo reator (B7) do modelo Rstoic, no qual ocorre espontaneamente a reação de pirólise mostrada na Equação 3.2, a 773K e $2,53 \cdot 10^6$ Pa com conversão do EDC de 65%.

Essa conversão foi escolhida pois, segundo a literatura descrita no item 2.3, está dentro da faixa que garante o menor custo de produção do MVC. Isso porque dentro dessa faixa, a seletividade do MVC em relação aos subprodutos é maior. Ao passo que, a conversões

maiores a taxa de produção dos subprodutos aumenta e a seletividade do MVC diminui aumentando o custo.



O produto da reação 3.2 é levado para o equipamento B8, operado a 443K com fração de vapor 1, no qual se transforma em um vapor saturado. A saída desse equipamento é levada para o condensador B9, operado a 279K com fração de vapor 0. O Quadro 3.4 resume as configurações dos equipamentos B1 a B9 e o Quadro 3.5 resume a configuração adicional dos dois reatores (B2 e B7).

Quadro 3.4 Configurações dos equipamentos usados na produção do MVC

Equipamento	Pressão (Pa)	Temperatura (K)	Fração de vapor
B1	$2,03 \cdot 10^5$	---	---
B2	$1,52 \cdot 10^5$	363	---
B3	$1,42 \cdot 10^5$	---	---
B4	---	298	0
B5	$2,63 \cdot 10^6$	---	---
B6	---	515	0
B7	$2,53 \cdot 10^6$	773	---
B8	---	443	1
B9	---	279	0

Fonte: Arquivo pessoal, Aspen (2020)

Quadro 3.5 Configurações adicionais dos reatores usados na produção do MVC

Reator	Reagente (<i>Reactants</i>)		Produtos (<i>Products</i>)		<i>Product generation</i>	
	Componente	Coeficiente	Componente	Coeficiente	Conversão	Item
B2	C_2H_4	-1	$C_2H_4Cl_2$	1	0,98	C_2H_4
	Cl_2	-1	---	---		
B7	$C_2H_4Cl_2$	-1	C_2H_3Cl	1	0,65	$C_2H_4Cl_2$
	---	---	HCl	1		

Fonte: Arquivo pessoal, Aspen (2020)

O décimo equipamento é uma coluna de destilação do tipo DSTWU. Nela é alimentada uma corrente que vem do nono e há duas resultantes: uma composta por principalmente HCl (que sai do processo) e uma com majoritariamente MVC. O décimo primeiro equipamento é outra coluna de destilação DSTWU que recebe o fluido da coluna anterior, e divide-o entre EDC (volta ao processo) e MVC (será polimerizado na simulação 2). Ambas as colunas possuem 10 estágios teóricos (incluindo o condensador e o reboiler) e operam com condensação total. O Quadro 3.6 mostra suas configurações.

Quadro 3.6 Configurações a serem inseridas nas colunas de destilação usadas na produção de MVC

DSTWU	N° estágios	% recuperada na destilação				Pressão (Pa)		<i>Condenser specifications</i>
		<i>Light key</i>		<i>Heavy key</i>		<i>Condenser</i>	<i>Reboiler</i>	
		<i>Comp</i>	<i>Recov</i>	<i>Comp</i>	<i>Recov</i>			
B10	10	HCl	0,999	MVC	0,001	$2,03 \cdot 10^6$	$2,23 \cdot 10^6$	<i>Total condenser</i>
B11	10	MVC	0,999	EDC	0,001	$7,6 \cdot 10^5$	$8,1 \cdot 10^5$	<i>Total condenser</i>

Fonte: Arquivo pessoal, Aspen (2020)

Da segunda coluna de destilação, o fluido composto principalmente por EDC passa pelo separador (B12) que o divide em duas correntes. Uma alimenta o misturador B3 com 99,999% de reciclo e a outra é uma corrente de purga, introduzida para evitar o acúmulo de componentes não reagidos (como no Aspen não há impurezas essa corrente tem valor próximo a zero, mas em um processo real ela seria mais representativa e necessária). A configuração desse último equipamento segue o Quadro 3.7.

Quadro 3.7 Configuração do décimo segundo equipamento usado na produção do MVC

Corrente (<i>Stream</i>)	Especificação (<i>Specification</i>)	Valor (<i>Value</i>)
F12	Fração segmentada (<i>Split fraction</i>)	0,99999
Purga (<i>Purge</i>)	---	

Fonte: Arquivo pessoal, Aspen (2020)

A simulação realizada no Aspen com as especificações dos Quadros 3.1 a 3.7 traz como resultado os valores de vazão, fração de vapor, fração de líquido, temperatura e pressão do processo e a partir dela obtém-se o MVC que será polimerizado.

3.2. Fabricação do PVC

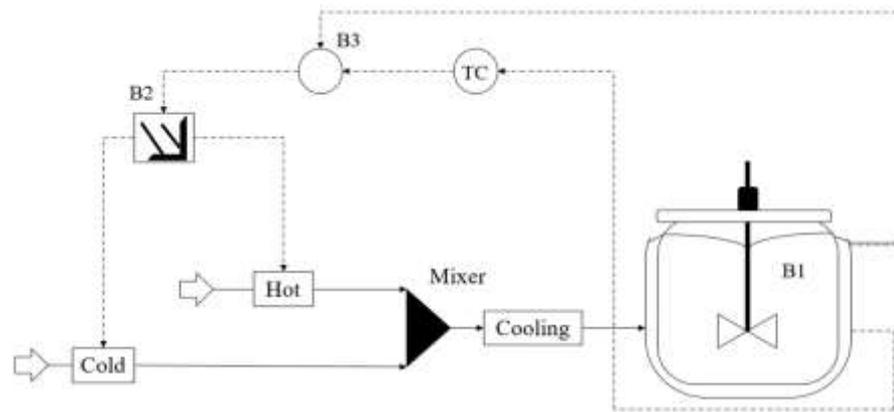
Para a fabricação do PVC foi utilizado um programa descarregado do centro de suporte da AspenTech para simulação do processo de suspensão chamado *PVC batch Model-8.8*. A descrição desse capítulo foi baseada na apresentação que acompanha o programa, no manual do Aspen, nas páginas de código encontradas dentro do programa e no site Profsite, (2020). O programa *PVC batch Model-8.8* usa para sua construção os seguintes itens:

- dados disponíveis na literatura;
- configurações do Aspen para prever as concentrações e propriedades das 4 fases do meio reacional (água, monômero, polímero insolúvel no monômero e fase vapor);
- o programa Polymers Plus com o método POLYNTRL para descrever as propriedades dos polímeros e a cinética de radical livre que acontece em várias fases (a reação de polimerização ocorre na fase monômero e na fase polímero);
- o *Aspen Custom Modeler* para simulação dinâmica, estimação de parâmetros, otimização dinâmica e customização do reator e das reações cinéticas;
- *workbook* de simulação do aspen para criar uma interface para um usuário sem experiência em simulação.

Equipamentos dentro do programa

Tal programa contém um processo representado pela Figura 3.2, na qual B1 é o reator batelada, envolto por uma jaqueta, onde ocorre a polimerização. Sua temperatura é controlada pelo controlador master (TC) que manipula a temperatura no ponto especificado (*set point*) pelo controlador servo (*slave controller*, B3) que por sua vez controla a temperatura de saída da jaqueta. A saída do B3 determina a razão apropriada entre água quente e fria que o B2 irá direcionar ao reator. O Quadro 3.8 mostra as dimensões e propriedades do reator.

Figura 3.2 Representação do processo de produção da resina de PVC



Fonte: Adaptado de Aspen Plus 8.8 (2020)

Quadro 3.8 Dimensões e parâmetros do reator usado na polimerização do MVC

Dimensões e parâmetros	Valor
Volume (m ³)	68,14
Diâmetro do tanque (m)	2,7432
Velocidade de rotação (rps)	1,45
Diâmetro do impelidor (m)	1,524
Área máxima de transferência de calor da jaqueta (m ²)	100
Coefficiente a da equação de Nusselt	0,67
Coefficiente b da equação de Nusselt	0,33
Coefficiente F da equação de Nusselt	0,33
Diâmetro do tubo da jaqueta (m)	0,1016
Comprimento do tubo da jaqueta (m)	1
Espessura da parede da jaqueta (m)	1,43·10 ²
Condutividade térmica da parede da jaqueta (W/m/K)	51,922
Incrustação na jaqueta (kW/m ² /K)	667

Fonte: Aspen(2020)

Dentro do reator

Ao sistema representado na Figura 3.2 são carregados o MVC, em inglês representado pela sigla VCM, água e um iniciador solúvel em óleo. Para o caso dessa simulação, o Quadro 3.9 sintetiza os componentes adicionados.

Quadro 3.9 Componentes usados na polimerização do MVC no Aspen

Fórmula molecular	Denominação	Função
H ₂ O	Água	Meio para dispersão
C ₂ H ₃ Cl	MVC	Monômero
C ₂₀ H ₁₆	T267N50	Iniciador 1
C ₂₀ H ₁₆	T423C70	Iniciador 2

Fonte: Aspen Plus 8.8 (2020)

O reator é coberto por uma jaqueta e mantido sob vigorosa agitação. Na simulação essa mistura é aquecida até 60°C e a reação ocorre em quatro etapas. A 60°C a pressão é de cerca de 10 bar e é determinada pela pressão de vapor do monômero. Na primeira etapa, há três fases separadas: a fase contínua de água que serve apenas para dispersão, as gotas de monômero e a fase vapor. Dentro das gotas de monômero existe o iniciador que se decompõe em radicais livres que por sua vez levam à polimerização do monômero.

Como o polímero é insolúvel no monômero, a quarta fase, a fase de polímero, surge quase imediatamente após o início da reação e contém o iniciador e cerca de 30% massa/massa de monômero. Há, assim, a etapa polimerizante, na qual a polimerização ocorre tanto na fase monômero quanto na fase polímero, mas graças a limitação da terminação por causa da difusão (efeito gel), a polimerização na fase polímero possui uma velocidade maior. Enquanto existem essas duas fases (polímero e monômero), a fase polímero continua saturada de monômeros e a pressão do reator se mantém constante.

Na etapa três, conforme a reação progride, o trabalho de resfriamento aumenta para que a temperatura permaneça constante e o resfriamento máximo acontece quando a conversão crítica ocorre concomitantemente com a diminuição da pressão e da fase monômero. A última etapa acontece com o desaparecimento de uma das fases (a monômero), o que ocorre logo após a conversão crítica. A reação pode acabar nesse ponto, mas se ela continuar, a polimerização passa a ocorrer apenas na fase de polímero e a fração de massa

do polímero aumenta. As consequências desse fato são a limitação da velocidade de reação pela difusão tanto na fase de propagação quanto na decomposição do iniciador.

Equações encontradas no modelo do Aspen

Dentro desse programa do Aspen estão inseridas equações de um modelo da categoria “modelo de terminação”, no qual, considera-se que a reatividade de uma cadeia polimérica viva (cadeia em crescimento que possui radicais livres) depende apenas dos segmentos ativos que contêm radical e é independente do tamanho da cadeia polimérica e outras propriedades de estrutura. (Profsite, 2020)

Por exemplo, na reação de propagação a taxa de propagação R_{pij} é independente do comprimento da cadeia polimérica, só depende da concentração do monômero e da concentração de cadeias poliméricas vivas com segmentos ativos do tipo i . (Profsite, 2020). As funções implementadas pelo programa utilizado nesse trabalho são vindas da cinética de radical livre, resumidas no Quadro 3.10.

Quadro 3.10 Reações usadas na polimerização de MVC por suspensão no Aspen

Constantes	Descrição da reação e reação	Fase polímero	Fase monômero
k_d	Decomposição térmica dos iniciadores (ID) $I \xrightarrow{k_d} \varepsilon NR^* + aA + bB, R_d = k_d C_I$ (3.3)	Sim	Sim
k_i	Iniciação da cadeia polimérica (CI) $R^* + M_i \xrightarrow{k_{I,i}} P_1[i], R_I[i] = k_{I,i} R^* C_{M_i}$ (3.4)	Sim	Sim
k_p	Propagação da cadeia polimérica (CP) $P_n[i] + M_j \xrightarrow{k_{p,ij}} P_{n+1}[j], R_{P,ij} = k_{p,ij} C_{M_j} P_n[i]$ (3.5)	Sim	Sim
k_{tm}	Transferência de cadeia para o monômero (CTM) $P_n[i] + M_j \xrightarrow{k_{tm,ij}} D_n + (1 - \Phi_{ij})P_1[i] + \Phi_{ij}P_1[i^-], R_{TM,ij} = k_{TM,ij} C_{M_j} P_n[i]$ (3.6)	Sim	Sim
k_{tc}	Terminação da cadeia por combinação (TC) $P_n[i] + P_m[j] \xrightarrow{k_{TC,ij}} D_{n+m}, R_{TC,ij} = k_{TC,ij} P_n[i] P_m[j]$ (3.7)	Sim	Sim
k_x	Mecanismo adicional de terminação por inibição da cadeia (CX) $P_n[i] + X_k \xrightarrow{k_{x,ik}} D_n, R_{x,ik} = k_{x,ik} C_{X_k} P_n[i]$ (3.8)	Não	Sim

Fonte: Adaptado de profsite.um.ac.ir (2020)

No Quadro 3.10, temos as reações, nas quais CI é a concentração do iniciador, k_d a constante de decomposição do iniciador, ε a eficiência do iniciador, N o número de radicais primários produzidos (1 ou 2), A e B são as moléculas produzidas, (R^*) radicais primários formados, C_{M_i} a concentração de monômero do tipo i, $k_{I,i}$ a constante de velocidade de iniciação de cadeia, j o monômero que está sendo adicionado a cadeia e ϕ é usado para especificar a fração de transferência de cadeia para monômero que gera uma ligação dupla (Profsite, 2020).

Ademais, $P_n[i]$ refere-se a cadeias poliméricas em crescimento que contem uma quantidade (n) de segmentos com um radical acoplado a um segmento do tipo i, que é formado pelo monômero i e D_n é a cadeia polimérica morta (cadeias de polímero terminadas que não possuem radicais e são em sua maioria inertes) (Profsite, 2020).

Para a fase polímero, como observado no Quadro 3.10, as reações usadas são as mesmas com excessão da reação de inibição que não está presente nessa fase e a ocorrência

do efeito gel.

Cada uma dessas reações obedece a uma taxa determinada por uma equação de Arrhenius modificada, usando a temperatura e pressão do reator e a Equação 3.9. Nela tem-se k_0 que é o fator pre-exponencial, E_a é a energia de ativação, ΔV é a ativação de volume, P é a pressão, R é a constante universal dos gases, T_{ref} é a temperatura de referência e f_g é o fator de efeito gel (que só ocorre na fase polímero) (Profsite, 2020). O Quadro 3.11 apresenta as constantes da reação para cada uma das fases da reação.

$$k = k_0 \cdot \exp \left[\left(\frac{-E_a}{R} - \frac{\Delta VP}{R} \right) \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{ref}} \right) \right] f_g \quad (3.9)$$

Quadro 3.11 Constantes para cada etapa da reação de polimerização de MVC por suspensão

Reação	k_0	E_a (GJ/kmol)
Iniciação de decomposição (T267N50)	$1,99 \cdot 10^{14}$	$1,09 \cdot 10^{-1}$
Iniciação de decomposição (T423C70)	$3,98 \cdot 10^{14}$	$1,16 \cdot 10^{-1}$
Iniciação de cadeia (VCM)	$1,19 \cdot 10^7$	$2,46 \cdot 10^{-2}$
Propagação	$1,19 \cdot 10^7$	$2,46 \cdot 10^{-2}$
Transferência de cadeia para o monômero	$1,90 \cdot 10^5$	$3,27 \cdot 10^{-2}$
Terminação da cadeia por combinação	$1,30 \cdot 10^{12}$	$1,76 \cdot 10^{-2}$

Fonte: Aspen (2020)

O modelo do Aspen para polimerização por suspensão do PVC já possui todas as configurações necessárias incluindo a quantidade de componentes carregados. O tempo da simulação está fixo em 330 minutos (19.800 s ou 5,5h), mas há possibilidade de alterá-lo. Dessa forma, só é necessário modificar a temperatura (a pressão é decorrente dela pois depende da pressão de vapor do monômero, e não pode ser alterada dentro do modelo) para que diferentes especificações de resina sejam encontradas. Assim, a alteração deste parâmetro leva a modificação das principais características da resina como massa molar numérica média (M_n), massa molar ponderal média (M_w) e grau de polimerização (dp_n).

Porém, antes de modificar a temperatura, para que o programa aceite seu estabelecimento, pode ser necessário mudar as especificações do TC e do B3. Isso pode ser feito acessando a janela de configuração (*Configure*) de ambos os equipamentos (O caminho é Exploring>All Items>Simulation>Flowsheet>Blocks>B3/TC).

Na janela da configuração, acessa-se então a aba *Ranges* e dentro de *Process variable and setpoint* digita-se as temperaturas de range máximo e mínimo necessárias e clica-se em “*Initialize values*”. Em seguida, na aba *Tuning* digita-se no espaço designado como *Operator set point* a temperatura na qual ocorrerá a batelada e novamente clica-se em *Initialize values*. O próximo passo é iniciar a simulação.

Neste trabalho, na aba *range*, e dentro de *Process variable and setpoint* os valores de range mínimo não foram alterados (manteve-se 30°C para o B3 e 40°C para o TC), mas os de range máximo foram fixados em 80°C para o B3 e 90°C para o TC, pois esses foram os menores valores que permitiram que as bateladas ocorressem nas temperaturas desejadas (entre 50°C e 78°C).

3.3. Purificação do polímero

Após a polimerização, o lodo produzido pelo reator do modelo *Aspen 8.8. Batch* foi direcionado ao processo de separação que foi conduzido usando o Software AspenTech Aspen Plus 8.8. Utilizou-se a configuração “polímero” e o método de cálculo das propriedades POLYNTRL para garantir a consistência entre as três simulações.

Como ao final da polimerização tem-se não só fluidos, mas também uma fase sólida (polímeros), e o Aspen necessita de separação entre fluidos e sólidos para realizar os cálculos, é necessário modificar o *setup* trocando o modelo de *Conventional* para *Mixcisd*. O modelo usado para a polimerização não fornece as especificações sobre os sólidos formados que os outros modelos de sólidos requerem por isso *Mixcisd* foi escolhido. Após as definições de método, foram selecionados os componentes e seus tipos foram definidos, como representado no Quadro 3.12.

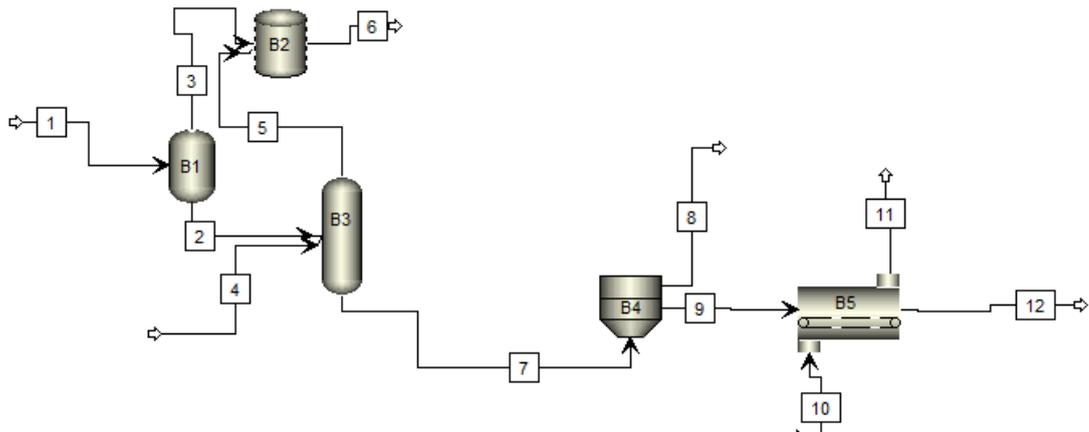
Quadro 3.12. Componentes inseridos no processo de purificação do PVC

Fórmula molecular	Denominação	Tipo
---	Ar	<i>Conventional</i>
H ₂ O	Água	<i>Conventional</i>
C ₂ H ₃ CL	Monômero de cloreto de vinila	<i>Conventional</i>
C ₂₀ H ₁₆	Trifenil etileno	<i>Conventional</i>
PVC	Policloreto de vinila	<i>Solid</i>

Fonte: Arquivo pessoal, Aspen (2020)

Após as definições dos componentes, foi criado o fluxograma do processo demonstrado na Figura 3.3, cujos equipamentos estão descritos no Quadro 3.13 e as correntes no Quadro 3.14.

Figura 3.3. Fluxograma do processo de purificação do PVC



Fonte: Arquivo pessoal, Aspen (2020)

Quadro 3.13. Descrição dos equipamentos usados no processo de purificação do PVC

Identificação	Equipamento	Descrição
B1	Flash2	Separador Flash
B2	Mixer	armazenamento do monômero em fase vapor
B3	RFrac	Coluna Stripping
B4	CFuge	Centrífuga
B5	Dryer	Secador

Fonte: Arquivo pessoal, Aspen (2020)

Quadro 3.14. Descrição das correntes usadas no processo de purificação do PVC

Identificação	Origem	Destino	Descrição da corrente
1	Reator	Flash2	Saída do reator a ser purificada
2	Flash2	RFrac	PVC, água e MVC a passar pelo stripping
3	Flash2	Mixer	Vapor de MVC a ser armazenado
4	'---	RFrac	Corrente de vapor para stripping
5	RFrac	Mixer	Vapor de monômero e água
6	Mixer	Reator	Saída de vapor de água e MVC
7	RFrac	CFuge	PVC, MVC e água a ser centrifugada
8	CFuge	'---	Corrente de água e monômero
9	CFuge	Dryer	PVC, MVC e água a ser secado
10	'---	Dryer	Corrente de ar que entra no secador
11	Dryer	'---	Corrente de ar que sai do secador
12	Dryer	Silos	Polímero purificado e seco a ser armazenado

Fonte: Arquivo pessoal, Aspen (2020)

Com o fluxograma criado, o próximo passo realizado foi a determinação da corrente de entrada no separador Flash, que consiste no que foi descarregado do reator onde ocorreu a polimerização. O Quadro 3.15 mostra a quantidade de massa produzida por cada componente e descarregada do reator, a porcentagem do total e a divisão entre a parte não sólida e sólida.

Quadro 3.15. Massa descarregada do reator de polimerização

Componente	Massa (ton) descarregada em 330 min (5,5h)	% massa (Total)	Não solido MIXED (ton)	Sólido CISOLID (ton)
H ₂ O	32,184	0,551473612	32,18	---
C ₂ H ₃ CL	21,3717	0,366204	21,37	
C ₂₀ H ₁₆	$7,65 \cdot 10^{-14}$	$2,62 \cdot 10^{-17}$	$7,65 \cdot 10^{-14}$	
PVC	4,8043	0,0823218	---	4,8043
Total	58,36	1	53,55	4,8043

Fonte: Arquivo pessoal, Aspen (2020)

Com base nas informações do Quadro 3.16, foi feita uma aproximação simples e assim foi calculada a vazão de entrada da corrente 1 do Flash. Com esse objetivo, pegou-se a massa descarregada após cada batelada e considerando o tempo de descarga como praticamente nulo, usou-se o tempo da batelada para calcular a vazão, como demonstrado na Equação 3.10.

$$\frac{58,36}{330} \cdot \frac{\text{ton}}{\text{min}} \cdot \frac{60 \text{ min}}{1 \text{ h}} = 10,61 \text{ ton/h} \quad (3.10)$$

Como para os cálculos do Aspen é necessária a divisão entre sólidos e fluidos, fez-se assim um cálculo das vazões da parte sólida (Equação 3.11) e da parte fluida (Equação 3.12). Para isso multiplicou-se a vazão total a ser carregada pela porcentagem em massa que os componentes de cada fase representam em massa/massa. Os parâmetros de temperatura, pressão e vazão da corrente são apresentados no Quadro 3.16.

$$\text{Vazão do polímero na parte sólida} = 10,61 \cdot 0,0823218 \cong 0,8735 \frac{\text{ton}}{\text{h}} \quad (3.11)$$

$$\text{Vazão da parte fluida} = 10,61 - 0,8735 \cong 9,7365 \frac{\text{ton}}{\text{h}} \quad (3.12)$$

Quadro 3.16. Propriedades da corrente de entrada do processo de purificação do PVC

Temperatura (K)	Pressão (Pa)	Vazão (Mixed) (ton/h)	Vazão (CI SOLID) (ton/h)
350,55	$1,465 \cdot 10^6$	9,736	$8,735 \cdot 10^{-1}$

Fonte: Arquivo pessoal, Aspen (2020)

Além dos valores de vazão da corrente, é necessário definir a quantidade de entrada dos componentes e para isso usou-se o cálculo de fração de massa (mass frac) de cada um deles. Para esse cálculo, na corrente de fluidos usou-se a Equação 3.13. Como o polímero é o único componente sólido, a fração mássica dele é 1. O Quadro 3.13 mostra as frações de massa da corrente dividido em mixed (fluido) e cisolid (sólido).

Mass frac do componente

$$= \frac{\text{Massa produzida do componente em uma batelada}}{\text{Massa total de fluido produzida em uma batelada}} \quad (3.13)$$

Quadro 3.17. Fração de massa de cada um dos componentes usados na entrada do processo de purificação do PVC

Componente	% massa (não sólido) MIXED	% massa (sólido) CISOLID
H ₂ O	0,600944	---
C ₂ H ₃ CL	0,399056	
C ₂₀ H ₁₆	2,856 · 10 ⁻¹⁷	
PVC	---	1
Total	1	1

Fonte: Arquivo pessoal, Aspen (2020)

Para a configuração do equipamento Flash foi usada a operação adiabática (Duty=0) e pressão atmosférica. Dessa forma tem-se uma queda de pressão que garante que os equipamentos não precisem ter as paredes reforçadas e que assim, os equipamentos possam ser mais baratos.

Quadro 3.18. Configuração do Flash no processo de purificação de PVC

Duty (J/s)	Pressão (Pa)
0	1,01325 · 10 ⁵

Fonte: Arquivo pessoal, Aspen (2020)

Do Flash, saem duas correntes, fase vapor rica em monômero e a fase líquida rica em polímero. A fase rica em monômero é direcionada a um *mixer* onde é armazenada e a fase líquida é direcionada a coluna de stripping (*RadFrac*) para continuar a purificação. A coluna foi dimensionada com 18 estágios devido a disponibilidade na literatura de uma patente (CA1278639C) que descreve uma coluna com esse número de estágios para a purificação de PVC, com o objetivo de eliminar o monômero.

Para o dimensionamento da coluna *Radfrac*, além da entrada, pela parte superior (que no Aspen corresponde ao estágio 1) da corrente líquida que sai do Flash (rico em polímero e contendo água e monômero), foi adicionada uma corrente de vapor entrando pela parte de baixo da coluna (que no Aspen é o estágio 18). Essa corrente de vapor foi especificada como contendo fração molar de água 1 (*Mole-frac*), fração de vapor 1 (*Vapor Fraction*) e pressão de $1,01325 \cdot 10^5$ Pa. Para determinar a vazão de vapor de água que entra na coluna foi utilizado o *design specification*, dentro do equipamento.

O *design specification* permite a definição de um objetivo, que no caso é a quantidade máxima de monômero em relação ao polímero dentro da corrente líquida que sai da coluna de stripping. Como visto na revisão da literatura no item 2.7.2.2, a quantidade de MVC deve ser de até 1 ppm em relação à quantidade de PVC ($8,73 \cdot 10^{-7}$ ton/h), portanto esse é o objetivo definido. Para atingir tal meta, o software faz alterações em um parâmetro que deve ser especificado. No caso este parâmetro é a vazão da corrente de vapor que entra na coluna de stripping. Portanto, o Aspen alterará a quantidade de vapor que entra na coluna de forma a garantir que haja no máximo 1 ppm de MVC em relação ao PVC na corrente líquida de saída.

Configuração da coluna de stripping

Após a definição das configurações do *design specification* para determinar a vazão da corrente de vapor, foi feita a definição das configurações da coluna. Como a coluna é do tipo stripping não há *reboiler* nem condensador e são usados, como mencionado, 18 estágios. O polímero é alimentado no estágio 1, por cima, e a corrente com o vapor é introduzida no estágio 18, por baixo. Na saída da coluna, sai por cima (estágio 1) o vapor contendo monômero e água, principalmente, e, por baixo (estágio 18) o líquido com a maior parte do polímero que vai então passar pelos outros equipamentos. Os Quadros 3.19 e 3.20 mostram as configurações.

Quadro 3.19. Configurações da coluna de stripping *RadFrac* usada na purificação do PVC

Item	Definição
<i>Calculation type</i>	<i>Equilibrium</i>
<i>Stages</i>	<i>18</i>
<i>Condenser</i>	<i>None</i>
<i>Reboiler</i>	<i>None</i>
<i>Valid phases</i>	<i>Vapor-liquid</i>
<i>Convergence</i>	<i>Standard</i>

Fonte: Arquivo pessoal, Aspen (2020)

Quadro 3.20. Definição das correntes da coluna de stripping *RadFrac* usada na purificação do PVC

Corrente de alimentação (<i>Feed stream</i>)			Corrente de produto (<i>Product stream</i>)		
Nome	Estágio	Convenção	Nome	Estágio	Fase
2	1	<i>On-Stage</i>	5	1	Vapor
4	18	<i>On-Stage</i>	7	18	Líquido

Fonte: Arquivo pessoal, Aspen (2020)

A corrente que sai da coluna stripping pelo topo contém a maior parte do monômero e é direcionada ao *mixer*, onde o monômero recuperado é armazenado. Já a corrente que sai por baixo do equipamento é direcionada à centrífuga como demonstrado na Figura 3.4. O modelo da centrífuga escolhido foi *solids separator* que pede a especificação da separação das fases. O Quadro 3.21 mostra as especificações dela.

Quadro 3.21. Definição da aba *specifications* do equipamento CFuge (centrifuga) usado na purificação do PVC

Parte	Item	Especificação	
	<i>Model</i>	<i>Solids separator</i>	
<i>Separation</i>	<i>Specify phase separation</i>	<i>Liquid load of solid outlet</i>	<i>Fraction of solids to solid outlet</i>
		0,3	0,99
	<i>Classification characteristic</i>	<i>Particle settling velocity</i>	
	<i>Separation sharpness</i>	0	
	<i>Offset of fines</i>	0	
<i>Outlet Flash Specification</i>	<i>Pressure (Pa)</i>	$1,01325 \cdot 10^5$	
	<i>Duty (J/s)</i>	0	
	<i>Valid phases</i>	<i>Vapor-Liquid</i>	

Fonte: Arquivo pessoal, Aspen (2020)

Da centrífuga saem duas correntes, uma com a parte líquida contendo majoritariamente água, e, uma com a parte sólida, onde está a maior parte do polímero (99% como especificado nas configurações mostradas no Quadro 3.21). A parte sólida é direcionada ao secador que é do tipo *shortcut* e opera sem perda de carga (pressão de 0 atm) e adiabaticamente (*heat duty* de 0 J/s). O secador também recebe uma corrente de ar alimentada a 1 atm com temperatura de 298K, vazão de 1 kg/hora e fração mássica de apenas ar. Do secador sai uma corrente de ar com a humidade retirada e uma corrente com o polímero seco. Dessa forma, o processo de purificação do polímero tem fim.

4. RESULTADOS

4.1. Fabricação do MVC

Na fabricação do MVC usando a simulação 1 descrita no item 3.1 e baseada em Jana (2012), a primeira reação simulada foi a formação do composto intermediário, EDC. Para isso, utilizou-se a cloração direta sem adição da rota de oxicloração. Ao contrário da rota de cloração descrita no item 2.3.1.3 não foi feita uma reação exclusivamente em fase líquida ou somente em fase gasosa, e sim, uma reação usando como fases válidas ambos vapor e líquido.

A temperatura usada no reator da simulação foi a indicada no item 2.3.1.3 para a reação na fase gasosa, 90°C. A pressão da reação na simulação que não foi feita em fase exclusivamente gasosa ou líquida (1,5 atm) e foi baseada em Jana (2012), foi menor que a indicada na literatura para as fases separadas (7 a 10 atm para fase gasosa e 4 a 5 atm para a fase líquida).

A segunda reação simulada nesse processo, baseado em Jana (2012), foi a pirólise espontânea do EDC em fase líquida levando a sua decomposição em cloreto de hidrogênio e MVC ambos na fase vapor. Essa reação na simulação ocorreu com conversão de 65% do EDC, a 773 K(500°C) e a pressão de 25 atm. Os dados de Ormanji, Nunes e Rodolfo Jr (2006), presentes no item 2.3.1.3 descrevem conversões de 60 a 70%, temperatura de 470 e 540°C e pressões para carga líquida de 24 a 26 atm. Assim, a temperatura, pressão e conversão estão dentro da faixa esperada.

O restante do processo que ocorre nessa simulação objetiva recuperar os reagentes e purificar o produto. São produzidas assim 0,86745 toneladas por hora de MVC que posteriormente passará pelo processo de polimerização para se transformar em PVC. O Quadro 4.1 mostra os resultados produzidos por essa simulação saindo da corrente MVC-Poly que é a que servirá de base para carregar o reator de polimerização.

Quadro 4.1 Resultados da simulação do processo de produção do monômero

Propriedade	
Vazão mássica (toneladas/h)	
Etileno	$1,29 \cdot 10^{-5}$
Cloro	$2,05 \cdot 10^{-2}$
EDC	$7,40 \cdot 10^{-4}$
MVC	0,86745
Água	$5,07 \cdot 10^{-4}$
Total	0,89
Vazão molar (kmol/h)	
Etileno	$4,59 \cdot 10^{-4}$
Cloro	$2,89 \cdot 10^{-1}$
EDC	$7,48 \cdot 10^{-3}$
MVC	13,88
Água	$1,39 \cdot 10^{-2}$
Total	14,19
Outras Propriedades	
Vazão volumétrica (L/s)	0,28
Temperatura (K)	321,23
Temperatura (°C)	47,97
Pressão (Pa)	$7,60 \cdot 10^5$
Densidade mássica (g/cm ³)	0,87

Fonte: Arquivo pessoal, Aspen (2020)

4.2. Fabricação do PVC

Com o MVC produzido, pode-se utilizar o modelo do Aspen descrito no item 3.2 para fabricar a resina de PVC. Tal modelo tem a quantidade de MVC, assim como a quantidade dos outros componentes carregados, fixada e descrita no Quadro 4.2.

Quadro 4.2 Descrição dos itens carregados ao processo de polimerização de PVC

Componente carregado antes do início da batelada	Quantidade (ton)
Mmc (i) ("H2O") (ton)	32,184
Mmc (i) ("PVC") (ton)	0
Mmc (i) ("T267N50") (ton)	0,01
Mmc (i) ("T423C70") (ton)	0
Mmc (i) ("VCM") (ton)	26,166

Fonte: Arquivo pessoal, Aspen (2020)

Como pode-se observar no Quadro 4.2 são carregadas 26,166 toneladas de MVC ao reator, antes da batelada, independente da temperatura. Como a batelada leva 330 minutos (5,5h) para ser concluída, precisa-se de 4,757 ton/h de MVC. Porém, não é necessário produzir a totalidade do monômero carregado na simulação 2 pela simulação 1, pois, na simulação 3 o monômero é recuperado e este pode ser usado para complementar a quantidade de MVC necessária.

Como nesse modelo do Aspen é necessário inserir (apenas) a temperatura para que seja feita a simulação e tal parâmetro de acordo com a literatura citado no item 2.7.2 varia entre 45 e 75°C, foram inseridos primeiramente os valores de 50°C, 60°C, 70°C, 74°C e, para analisar o resultado, 78°C. Assim, foram obtidos os resultados mostrados no Quadro 4.3.

**Quadro 4.3 Resultados da simulação da polimerização para as temperaturas de
50°C, 60°C, 70°C, 74°C e 78°C**

Descrição	Abreviação	50°C	60°C	70°C	74°C	78°C
Pressão	P (Pa)	$7,88 \cdot 10^5$	$9,88 \cdot 10^5$	$1,25 \cdot 10^6$	$1,36 \cdot 10^6$	$1,48 \cdot 10^6$
	P (bar)	7,88	9,88	12,51	13,64	14,84
Temperatura	T (°C)	50,09	59,83	70,00	74,00	78,00
	T (K)	323,24	332,98	343,15	347,15	351,15
Conversão	X (%)	42,4	70,4	29,8	22,2	17,8
Massa molar média numérica	M_n (kg/kmol)	66.575	63.719	52.550	48.369	45.041
Massa molar média ponderada	M_w (kg/kmol)	135.189	130.167	109.692	101.323	94.218
Grau médio de polimerização	d _{pn}	1065,2	1019,5	840,8	773,9	720,7
Fração molar do componente na fase polímero (kmol/kmol)	x _p ("H2O")	$3,44 \cdot 10^{-14}$	$3,44 \cdot 10^{-14}$	$3,44 \cdot 10^{-14}$	$3,44 \cdot 10^{-14}$	$3,44 \cdot 10^{-14}$
	x _p ("PVC")	$7,66 \cdot 10^{-1}$	$7,19 \cdot 10^{-1}$	$6,29 \cdot 10^{-1}$	$5,96 \cdot 10^{-1}$	$5,64 \cdot 10^{-1}$
	x _p ("T267N50")	$3,69 \cdot 10^{-23}$	$1,80 \cdot 10^{-28}$	$6,68 \cdot 10^{-23}$	$4,17 \cdot 10^{-22}$	$2,94 \cdot 10^{-23}$
	x _p ("T423C70")	$1,39 \cdot 10^{-5}$	$3,27 \cdot 10^{-7}$	$2,23 \cdot 10^{-12}$	$2,85 \cdot 10^{-16}$	$8,45 \cdot 10^{-22}$
	x _p ("VCM")	$2,34 \cdot 10^{-1}$	$2,81 \cdot 10^{-1}$	$3,71 \cdot 10^{-1}$	$4,04 \cdot 10^{-1}$	$4,36 \cdot 10^{-1}$
Temperatura na entrada da camisa	In_J. T (°C)	35,6	49,2	70,0	74,0	78,0
Temperatura na saída da camisa	Out_J.T (°C)	35,6	49,2	70,0	74,0	78,0
Massa do polímero gerado na fase polimérica	Mass_pol_Pol (kg)	7797	15350	5164	3387	2395
Massa do polímero gerado na fase monômero	Mass_pol_Mon (kg)	3297	3070	2637	2434	2272
Índice de polidispersão	P _{di}	2,03	2,04	2,09	2,09	2,09
Fração de volume do polímero na fase polimérica	Phi _p	0,67	0,61	0,50	0,46	0,43
Massa do componente descarregada após a reação (ton)	M _{mc} (f) ("H2O")	32,18	32,18	32,18	32,18	32,18
	M _{mc} (f) ("PVC")	11,09	18,42	7,80	5,82	4,67
	M _{mc} (f) ("T267N50")	$6,04 \cdot 10^{-22}$	$3,03 \cdot 10^{-26}$	$7,61 \cdot 10^{-21}$	$1,56E \cdot 10^{-19}$	$1,67 \cdot 10^{-20}$
	M _{mc} (f) ("T423C70")	$2,07 \cdot 10^{-3}$	$4,09 \cdot 10^{-5}$	$3,4 \cdot 10^{-10}$	$4,5 \cdot 10^{-14}$	$1,11 \cdot 10^{-19}$
	M _{mc} (f) ("VCM")	15,08	7,76	18,37	20,35	21,51

Fonte: Aspen (2020)

Em relação a resina de PVC produzida, o resultado apresentado no Quadro 4.3 mostra que as massas molares médias produzidas à 50°C (66.575 g/mol) e à 74°C (48.369 g/mol) são inadequadas à moldagem de conexões de tubo e que a 78°C (45.041 g/mol) ela é adequada.

Essa conclusão é feita, pois, para essa função é requerido, como apresentado no item 2 da revisão bibliográfica, um valor K entre 55 e 60. Além disso, também pelo item 2, sabe-se que as massas molares entre aproximadamente 38.000 e 45.500 g/mol equivalem aos valores K entre 55 e 59,5.

Assim, esses valores de massa molar (38.000 a 45.500 g/mol) foram tomados como referência para este trabalho e pelo Quadro 4.3 apenas a temperatura de 78°C produz PVC dentro dessa faixa. Com o aumento da temperatura, como esperado e descrito na literatura, há uma diminuição da massa molar, como observa-se no Quadro 4.3. Por outro lado, percebe-se que a maior temperatura, a partir de 60°C representa também uma menor conversão. Dessa forma, a melhor escolha é a menor temperatura (e maior conversão) na qual a resina está dentro dos valores adequados. Para descobrir esse valor foram feitas simulações usando 77,3°C e a 77,4°C, cujos resultados estão no Quadro 4.4.

Vale destacar que a maior conversão é atingida a 60°C e valores de temperatura ambos menores e maiores significam menores conversões. Assim, é possível que os parâmetros do modelo tenham sido otimizados para 60°C.

Quadro 4.4 Resultados da simulação da polimerização para 77,3°C e 77,4°C

Descrição	Abreviação	77,3°C	77,4°C
Pressão	P (Pa)	$1,46 \cdot 10^6$	$1,46 \cdot 10^6$
	P (bar)	$1,46 \cdot 10^1$	$1,46 \cdot 10^{-1}$
Temperatura	T (°C)	77,3	77,4
	T (K)	350,45	350,55
Conversão	X (%)	18,44	18,35
Massa molar média numérica	M_n (kg/kmol)	45.559,2	45.483,5
Massa molar média ponderada	M_w (kg/kmol)	95.353,9	95.188,8
Grau médio de polimerização	d _{pn}	$7,29 \cdot 10^2$	$7,28 \cdot 10^2$
Fração molar do componente na fase polímero (kmol/kmol)	xp("H2O")	$3,44 \cdot 10^{-14}$	$3,44 \cdot 10^{-14}$
	xp("PVC")	$5,69 \cdot 10^{-1}$	$5,69 \cdot 10^{-1}$
	xp("T267N50")	$1,68 \cdot 10^{-22}$	$1,9 \cdot 10^{-21}$
	xp("T423C70")	$1,30 \cdot 10^{-20}$	$9,4 \cdot 10^{-21}$
	xp("VCM")	$4,30 \cdot 10^{-1}$	$4,31 \cdot 10^{-1}$
Temperatura na entrada da camisa	In_J. T (°C)	77,3	77,4
Temperatura na saída da camisa	Out_J. T (°C)	77,3	77,4
Massa do polímero gerado na fase polimérica	Mass_pol_Pol (kg)	$2,53 \cdot 10^3$	$2,51 \cdot 10^3$
Massa do polímero gerado na fase monômero	Mass_pol_Mon (kg)	$2,298 \cdot 10^3$	$2,294 \cdot 10^3$
Índice de polidispersão	P _{di}	2,09	2,09
Fração de volume do polímero na fase polimérica	P _{hip}	$4,34 \cdot 10^{-1}$	$4,30 \cdot 10^{-1}$
Massa do componente descarregada após a reação (ton)	M _{mc} (f) ("H2O")	$3,218 \cdot 10^1$	$3,218 \cdot 10^1$
	M _{mc} (f) ("PVC")	4,830	4,804
	M _{mc} (f) ("T267N50")	$1,45 \cdot 10^{-16}$	$1,25 \cdot 10^{-16}$
	M _{mc} (f) ("T423C70")	$1,88 \cdot 10^{-15}$	$1,40 \cdot 10^{-15}$
	M _{mc} (f) ("VCM")	$2,135 \cdot 10^1$	$2,137 \cdot 10^1$

Fonte: Aspen (2020)

O resultado apresentado no Quadro 4.4 mostra que à temperatura de 77,3°C a resina produzida tem M_n ligeiramente fora da faixa equivalente aos valores K de 55 e 59,5. Já à 77,4°C ela tem M_n dentro do intervalo (45.483 g/mol, que equivale a um valor K um pouco abaixo de 59,5).

Em um processo real, um controle de temperatura na primeira casa decimal não seria praticável. Assim, tal processo seria operado dentro de uma faixa de temperatura que teria como valor mínimo 77,4°C e valor máximo a temperatura que gerasse uma resina com M_n equivalente ao valor K de 55. Porém, para este trabalho é necessário escolher uma

temperatura para dar origem aos dados que passarão pela terceira e última simulação. Por isso, 77,4°C foi a escolhida já que é a temperatura que gera a maior conversão dentre as que produzem uma resina com M_n adequado.

Analisando-se o Quadro 4.4 nota-se também que a massa molar esperada é atingida a 77,4°C apesar da baixa conversão (18%). Isso ocorre porque, como explicado no item 2.7.2.2, o fator que determina a massa molar do PVC formado é a temperatura da reação, não a conversão. Assim, apesar de a maioria dos monômeros não ter sido convertido em polímeros (baixa conversão), os monômeros que converteram atingiram a massa molar adequada e tal fato explica esse aparente paradoxo.

No Quadro 4.5 são mostrados todos os resultados da produção de PVC pela polimerização por suspensão de MVC à temperatura de 77,4°C.

Quadro 4.5 Resultados da simulação da polimerização para a temperatura escolhida

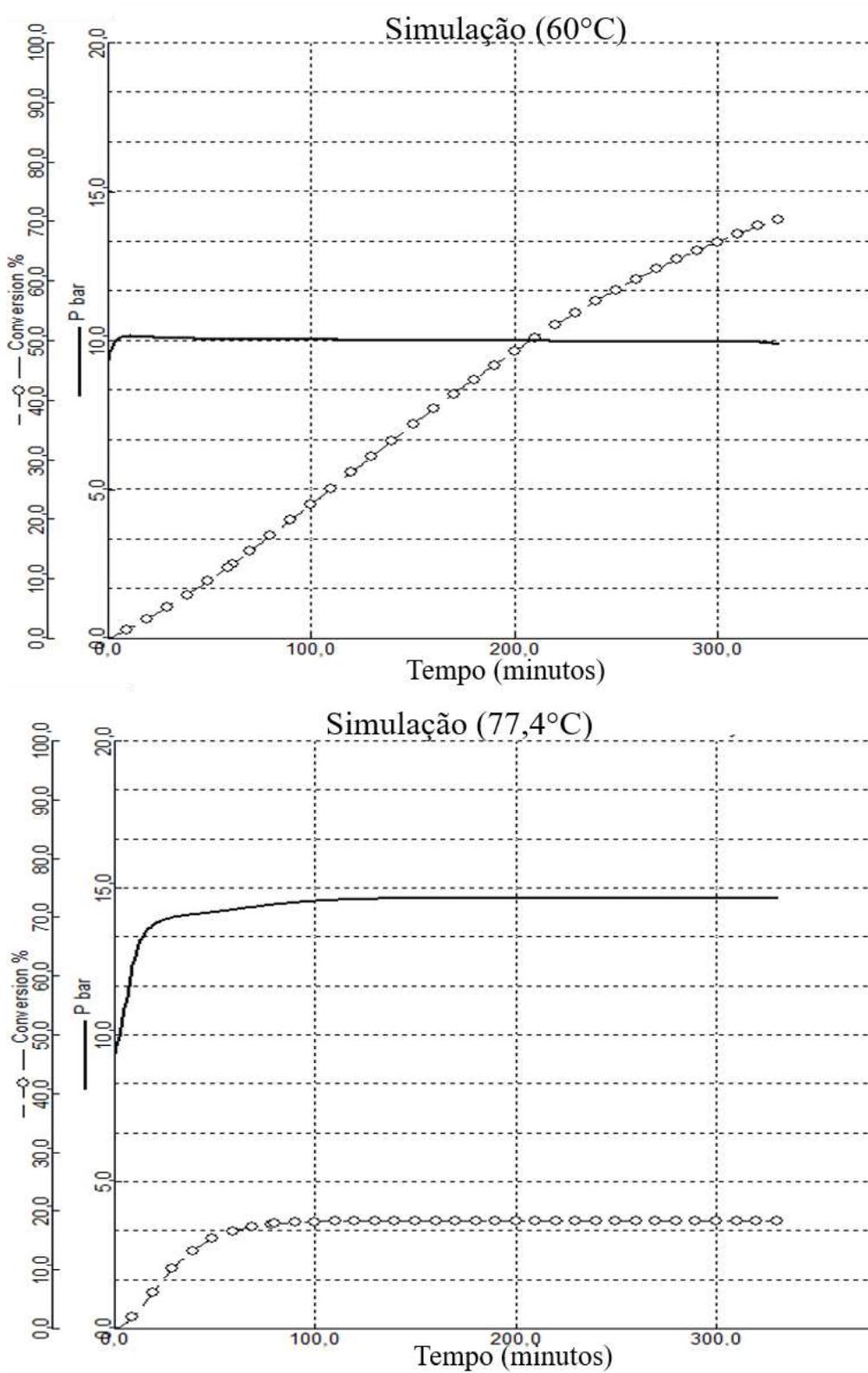
Descrição	Abreviação	77,4°C
Fração de vapor no flash	VF (kmol/kmol)	$8,40 \cdot 10^{-4}$
Fração do líquido 1 no flash	Lf1(kmol/kmol)	$1,36 \cdot 10^{-1}$
Fração do líquido 2 no flash	Lf2(kmol/kmol)	$8,63 \cdot 10^{-1}$
Volume total do reator	V (gal.)	$1,80 \cdot 10^4$
Volume do vapor	Vv (m ³)	3,45
Volume do líquido 1	VI1 (m ³)	$2,22 \cdot 10^1$
Volume do líquido 2	VI2 (m ³)	$3,44 \cdot 10^1$
Volume da fase polímero	Vp (m ³)	8,09
Fração de volume do polímero na fase polimérica	Phip	$4,33 \cdot 10^{-1}$
Fração de massa na fase polímero	xmP("H2O") (kg/kg)	$9,90 \cdot 10^{-15}$
Fração de massa na fase polímero	xmP("PVC") (kg/kg)	$5,70 \cdot 10^{-1}$
Fração de massa na fase polímero	xmP("T267N50") (kg/kg)	$1,1 \cdot 10^{-20}$
Fração de massa na fase polímero	xmP("T423C70") (kg/kg)	$4,5 \cdot 10^{-20}$
Fração de massa na fase polímero	xmP("VCM") (kg/kg)	$4,31 \cdot 10^{-1}$
Fração de massa na fase monômero	xmM("H2O")	$4,19 \cdot 10^{-3}$
Fração de massa na fase monômero	xmM("PVC")	0
Fração de massa na fase monômero	xmM("T267N50") (kg/kg)	$1,7 \cdot 10^{-21}$
Fração de massa na fase monômero	xmM("T423C70") (kg/kg)	$5,8 \cdot 10^{-20}$
Fração de massa na fase monômero	xmMP("VCM") (kg/kg)	$9,96 \cdot 10^{-1}$
Fração de massa na fase aquosa	xmA("H2O") (kg/kg)	$9,90 \cdot 10^{-1}$
Fração de massa na fase aquosa	xmA("PVC") (kg/kg)	0
Fração de massa na fase aquosa	xmA("T267N50") (kg/kg)	$9,65 \cdot 10^{-23}$
Fração de massa na fase aquosa	xmA("T423C70") (kg/kg)	$6,15 \cdot 10^{-22}$
Fração de massa na fase aquosa	xmA("VCM") (kg/kg)	$9,62 \cdot 10^{-3}$
Fração molar líquido 1	x1("H2O") (kmol/kmol)	$1,44 \cdot 10^{-2}$
Fração molar líquido 1	x1("PVC") (kmol/kmol)	0
Fração molar líquido 1	x1("T267N50") (kmol/kmol)	$2,9 \cdot 10^{-22}$
Fração molar líquido 1	x1("T423C70") (kmol/kmol)	$1,2 \cdot 10^{-20}$
Fração molar líquido 1	x1("VCM") (kmol/kmol)	$9,86 \cdot 10^{-1}$
Fração molar líquido 2	x2("H2O") (kmol/kmol)	$9,97 \cdot 10^{-1}$
Fração molar líquido 2	x2("PVC") (kmol/kmol)	0
Fração molar líquido 2	x2("T267N50") (kmol/kmol)	$4,9 \cdot 10^{-24}$
Fração molar líquido 2	x2("T423C70") (kmol/kmol)	$3,71 \cdot 10^{-23}$
Fração molar líquido 2	x2("VCM") (kmol/kmol)	$2,79 \cdot 10^{-3}$
Fração molar da fase polímero	xp("H2O") (kmol/kmol)	$3,44 \cdot 10^{-14}$
Fração molar da fase polímero	xp("PVC") (kmol/kmol)	$5,69 \cdot 10^{-1}$
Fração molar da fase polímero	xp("T267N50") (kmol/kmol)	$1,9 \cdot 10^{-21}$
Fração molar da fase polímero	xp("T423C70") (kmol/kmol)	$9,41 \cdot 10^{-21}$
Fração molar da fase polímero	xp("VCM") (kmol/kmol)	$4,31 \cdot 10^{-1}$
Fração molar do vapor	y("H2O") (kmol/kmol)	$2,90 \cdot 10^{-2}$
Fração molar do vapor	y("PVC") (kmol/kmol)	0
Fração molar do vapor	y("T267N50") (kmol/kmol)	$4,64 \cdot 10^{-29}$
Fração molar do vapor	y("T423C70") (kmol/kmol)	$2,09 \cdot 10^{-27}$
Fração molar do vapor	y("VCM") (kmol/kmol)	$9,71 \cdot 10^{-1}$

Fonte: Arquivo pessoal, Aspen (2020)

Analisando o Quadro 4.5 é possível perceber que a única fase que contém PVC é a fase do polímero. Pode-se observar também que a quantidade de monômero no polímero é maior que a permitida pela legislação. Assim, é crucial a etapa de purificação para se produzir uma resina adequada.

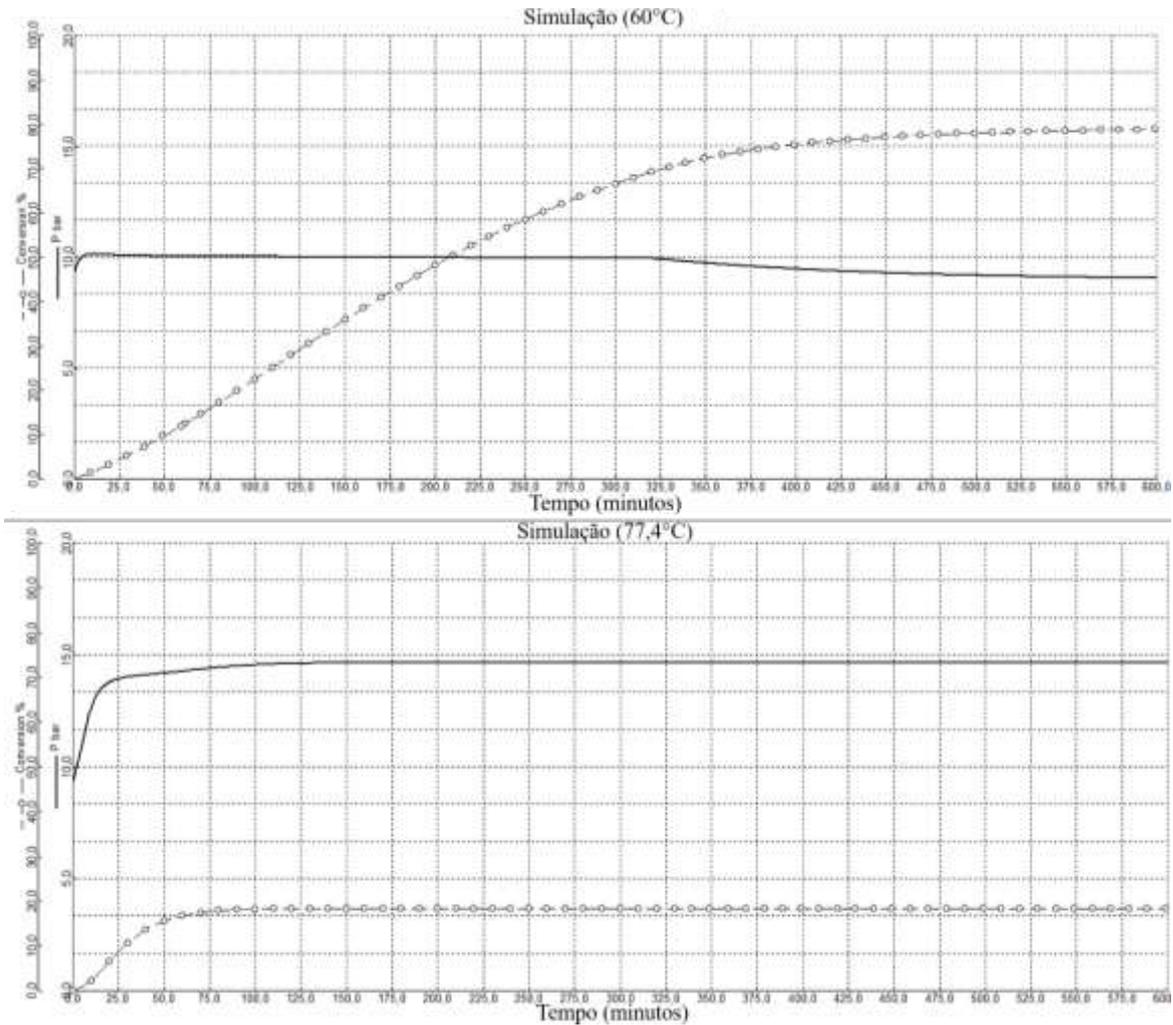
A Figura 4.1 mostra o gráfico com os resultados da pressão e conversão em relação ao tempo para duas temperaturas 77,4°C e 60°C até o tempo de 330 minutos (tempo padrão do programa). E a Figura 4.2 o faz até o tempo de 600 minutos. A temperatura de 60°C foi escolhida para ser comparada com a temperatura mínima necessária para se obter a massa molar requerida (77,4°C) pois é a que leva a maior conversão usando esse modelo do Aspen (o que pode ser observado no Quadro 4.3).

Figura 4.1 Conversão e pressão da produção de PVC ao longo do tempo para as temperaturas de 60°C e 77,4°C até 330 minutos



Fonte: Arquivo pessoal, Aspen (2020)

Figura 4.2 Conversão e pressão da produção de PVC ao longo do tempo para as temperaturas de 60°C e 77,4°C até 600 minutos



Fonte: Arquivo pessoal, Aspen (2020)

Como pode-se observar pelas figuras, para a temperatura de 60°C, a conversão e a pressão se comportaram como esperado e descrito no item 2.7.2.2. Isto é, quando a conversão atinge 70%, há queda de pressão, o que é condizente com o desaparecimento da fase monômero livre que ocorre nesse ponto (há transferência de monômero da fase vapor para a fase polímero para que a polimerização continue, o que diminui a pressão de vapor).

Por outro lado, no gráfico da temperatura de 77,4°C, a conversão não ultrapassa 18,35%. Assim, a reação não chega no ponto de total consumo da fase monômero livre que equivale ao ponto no qual há queda de pressão. A Figura 4.2. mostra que mesmo com maior tempo de reação, a conversão a 77,4°C não aumenta. Dessa maneira, pode-se inferir que o

modelo descarregado do Aspen possui limitações para a descrição da polimerização de PVC e está provavelmente otimizado para a temperatura de 60°C.

Outro ponto que indica a limitação do modelo é o fato da temperatura necessária para atingir a massa molar média requerida para a resina usada na moldagem de conexões de tubos no modelo (77,4°C) ser maior que a esperada e mostrada na literatura e no Quadro 2.4 (entre 57 e 63°C).

4.3. Purificação do PVC

O lodo produzido pelo reator onde ocorre a polimerização é direcionado ao processo de purificação. Esse processo começa com a separação de fases no Flash. Na saída do equipamento, o MVC e água na fase vapor são direcionados ao mixer, e, MVC, a água na fase líquida e o polímero sólido são direcionados à coluna. Depois, ocorre a purificação na coluna de stripping. O conteúdo separado por ela é, então, direcionado em parte para o mixer (MVC e água na fase vapor) e em parte para a centrífuga (polímero e água líquida). Por fim, o polímero é seco no secador.

O Quadro 4.6 apresenta as quantidades presentes nas correntes 1, 3, 5 e 6. A corrente 1 é a de entrada do processo, a 3 é a corrente de vapor que sai do Flash e vai para o mixer, a 5 é a corrente de vapor que sai da coluna de stripping e vai para o mixer e a 6 é a corrente que sai do mixer após a mistura das correntes 3 e 5. Esta corrente 6 representa o total de monômero recuperado na fase vapor. O Quadro 4.7 mostra a porcentagem de monômero recuperada em cada fase.

Quadro 4.6 Resultados presentes nas correntes onde há recuperação de monômero

Corrente	1	3	5	6
Temperatura (K)	350,55	330,65	336,42	334,35
Pressão (Pa)	$1,47 \cdot 10^6$	$1,01 \cdot 10^5$	$1,01 \cdot 10^5$	$1,01 \cdot 10^5$
Vazão mássica total (ton/h)	10,61	1,63	2,52	4,15
Vazão mássica de fluido total (ton/h):	9,74	1,63	2,52	4,15
Vazão mássica de água (ton/h)	5,85	0,08	0,18	0,26
Vazão mássica de iniciador (ton/h)	$2,78 \cdot 10^{-16}$	0	0	0
Vazão mássica de MVC (ton/h)	3,89	1,55	2,34	3,89
Vazão mássica de polímero (ton/h)	0	0	0	0
Vazão volumétrica de fluido (L/s)	2,89	218,77	359,02	577,93
Fração de vapor	0	1	1	0,9997742
Fração de líquido	1	0	0	0,000225769
Densidade da corrente de fluido (g/cm ³)	0,93	0,00	0,00	0,00
Massa molar média da corrente de fluido	25,16	55,46	53,15	54,04
Vazão mássica total da corrente de sólido (ton/h)	0,87	0	0	0
Vazão mássica de água (ton/h)	0	0	0	0
Vazão mássica de iniciador (ton/h)	0	0	0	0
Vazão mássica de MVC (ton/h)	0	0	0	0
Vazão mássica de polímero (ton/h)	0,87	0	0	0
Vazão volumétrica de sólido (L/s)	0,10	0	0	0
Densidade da corrente de sólido (g/cm ³)	2,31	0	0	0
Massa molar média da corrente de sólido	62,50	0	0	0

Fonte: Arquivo pessoal, Aspen (2020)

Quadro 4.7 Quantidade de monômero recuperada em cada corrente

% recuperada	No Flash em relação a entrada (indo para o mixer)	Na coluna em relação a entrada (indo para o mixer)	Final em relação a inicial (saindo do mixer)
MVC	0,3980602	0,6019395	0,9999997

Fonte: Arquivo pessoal, Aspen (2020)

Pode-se observar pelo Quadro 4.7 que praticamente todo o monômero é recuperado no processo de purificação e, pode assim, retornar ao processo. Ele é inserido no carregamento do reator e completa a vazão que sai da simulação 1, como mostra a Equação 4.1.

$$\begin{aligned}
 MVC_{entrada\ reator} &= 0,86745 \frac{ton}{h} (simulação1) + 3,89 \frac{ton}{h} (simulação3) \\
 &= 4,757 \frac{ton}{h} \quad (4.1)
 \end{aligned}$$

Dessa forma, temos que no processo global, incluindo as simulações 2 e 3, entram 0,86745 ton/h de monômero, e, praticamente todo ele é reciclado. Assim, com a equação 4.2, calcula-se a conversão global do monômero que se aproxima de 100%.

$$X_{globalMVC} = \frac{0,86745 - 3,89 \cdot (100\% - 99,99997\%)}{0,86745} = 99,99988\% \quad (4.2)$$

As correntes nas quais o polímero é recuperado tem sua evolução descrita no Quadro 4.8. Neste tem-se a corrente 1 como a de entrada, a 2 como a que sai do Flash e é direcionada a coluna de Stripping, a 7 como a que sai do stripping e vai para a centrífuga, a 9 é a que sai da centrífuga para o secador e a 12 é a corrente final, com as condições finais do polímero produzido no processo.

Quadro 4.8 Evolução da quantidade de polímero e monômero em cada corrente com recuperação de polímero

Corrente	1	2	7	9	12
Temperatura (K)	350,55	330,65	372,25	372,25	368,39
Pressão (Pa)	$1,47 \cdot 10^6$	$1,01 \cdot 10^5$	$1,01 \cdot 10^5$	$1,01 \cdot 10^5$	$1,01 \cdot 10^5$
Vazão mássica total (ton/s)	10,610	8,980	7,419	1,124	0,865
Vazão mássica de fluido total (ton/h):	9,736	8,106	6,545	0,259	0
Vazão mássica de água (ton/h)	5,851	5,767	6,545	0,259	0
Vazão mássica de iniciador (ton/h)	$2,78 \cdot 10^{-16}$	0	0	0	0
Vazão mássica de MVC (ton/h)	3,885	2,339	$8,74 \cdot 10^{-7}$	$3,46 \cdot 10^{-8}$	0
Vazão mássica de polímero (ton/h)	0	0	0	0	0
Vazão volumétrica de fluido (L/s)	2,893	2,331	1,978	0,078	0
Densidade da corrente de fluido (g/cm ³)	0,935	0,966	0,919	0,919	0
Massa molar média da corrente de fluido	25,162	22,671	18,015	18,015	0
Vazão mássica total da corrente de sólido (ton/h)	0,874	0,874	0,874	0,865	0,865
Vazão mássica de água (ton/h)	0	0	0	0	0
Vazão mássica de iniciador (ton/h)	0	0	0	0	0
Vazão mássica de MVC (ton/h)	0	0	0	0	0
Vazão mássica de polímero (ton/h)	0,874	0,874	0,874	0,865	0,865
Vazão volumétrica de sólido (L/s)	0,105	0,105	0,105	0,104	0,104
Densidade da corrente de sólido (g/cm ³)	2,31	2,31	2,31	2,31	2,31
Massa molar média da corrente de sólido	62,50	62,50	62,50	62,50	62,50

Fonte: Arquivo pessoal, Aspen (2020)

No Quadro 4.8 pode-se observar que na corrente 7, que representa o que sai da coluna de stripping e é direcionada a centrífuga, saem $8,74 \cdot 10^{-7}$ toneladas por hora de MVC e 0,874 ton/h de polímero. Assim, como se vê na Equação 4.3 isso significa que a resina, na saída da coluna, tem 1 ppm de monômero, o que está de acordo com a literatura descrita no item 2.7.2.

$$\frac{MVC}{PVC} (\%) = \frac{8,74 \cdot 10^{-7}}{8,74 \cdot 10^{-1}} = \frac{1}{1.000.000} = 1ppm \quad (4.3)$$

O Quadro 4.9 mostra a porcentagem recuperada de polímero, monômero e água em cada uma dessas correntes, sendo que a porcentagem de água recuperada aumenta após a coluna de stripping graças a introdução do vapor de água na coluna.

Quadro 4.9 Quantidade de MVC, PVC e água recuperada em cada corrente

% recuperada	No Flash em relação a entrada (indo para a coluna)	Na coluna em relação a entrada (indo para a centrífuga)	Na centrífuga em relação a entrada (indo para o secador)	No secador/ final em relação a entrada
PVC	1	1	0,99	0,99
MVC	0,6019	0,0000002	0,000000009	0
Água	0,9857	1,1186	0,0443	0

Fonte: Arquivo pessoal, Aspen (2020)

Como visto nos quadros 4.8 e 4.9, ao final do processo de purificação tem-se uma resina de PVC com quantidades adequadas de monômero (menor que 1 ppm) e com massa molar média 45.483,5 dentro do intervalo permitido para a produção de conexões de tubos (38.000 e 45.500 g/mol), o que segundo a literatura equivale a um valor K um pouco menor que 59,5. Assim produz-se 0,865 ton/h de polímero usando para isso 0,86745 ton/h de monômero cuja conversão global é de 100%, porém, por causa das limitações do modelo, a conversão no reator é bem menor que a da literatura (18% < 75-95%).

5. CONCLUSÃO

5.1. CONCLUSÕES

Neste trabalho foi simulada a produção de uma resina de PVC adequada a produção de conexões de tubo usando o software Aspen. Esta adequação é determinada por se ter atingido a conversão global descrita na literatura, ter-se obtido uma quantidade de MVC residual no polímero de acordo com as normas e ter-se produzido uma resina com massa molar média dentro da faixa estabelecida para essa aplicação (segundo as normas e o mercado). Assim, cumpriu-se o objetivo do trabalho.

Porém, por causa das limitações do modelo do software foi necessário utilizar uma temperatura cerca de 15°C maior que a esperada para atingir a massa molar requerida. Outro fator que resultou de tal limitação foi a baixa conversão do reator, cerca de 55% menor que a esperada (provavelmente porquê os parâmetros foram otimizados para a temperatura de 60°C). Isso fez com que a polimerização não passasse por todos os estágios apresentados na descrição do item 2.7.2 e com que o processo de purificação fosse complexo.

Ademais, o modelo descarregado do Aspen não permite a modificação da quantidade dos reagentes, e, assim, não foi possível realizar o estudo da influência entre o resultado do processo e a proporção entre monômero e água carregados. Também não é possível mudar o grau de agitação e observar sua influência na resina formada.

5.2. SUGESTÕES

Como sugestões para os futuros trabalhos sobre esse tema tem-se a inserção de melhorias no modelo de polimerização descarregado do Aspen. Uma dessas melhorias pode ser possibilitar a fabricação de um PVC com as especificações adequadas a produção de conexões de tubo usando temperaturas mais próximas às descritas na literatura do que 77,4°C (maiores que 57°C e menores que 63°C como demonstrado no Quadro 2.4).

Outra sugestão é reajustar as constantes do modelo do Aspen, que no programa estão ajustadas à 60°C, para 77,4°C, temperatura necessária para obter a massa molar requerida para conexões. Dessa forma, é provável que seja possível atingir pelo menos entre 70 e 75% de conversão no reator e, assim, possivelmente a polimerização poderá englobar todos os estágios descritos no item 2.7.2. Poderia-se, então, comparar o processo de purificação utilizado neste trabalho e o novo processo de purificação que seria requerido com essa nova

conversão. Como ainda outra melhoria poderia-se incluir a possibilidade de mudar a quantidade de reagentes e alterar a agitação do reator para analisar a dependência entre a resina formada e esses parâmetros.

Além de melhorias no modelo usado para a polimerização outras possíveis sugestões são o cálculo do custo do processo e retorno de investimento e a produção de resinas de PVC, usando esse modelo, adequadas à produção de outros produtos além de conexões de tubos.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

A CONVERSATION WITH MICHAEL BRAUNGART: ON SCIENCE, CREATIVITY, PRIDE AND PVC.HEALTHYBUILDING. Disponível em: < <https://healthybuilding.net/blog/148-a-conversation-with-michael-braungart-on-science-creativity-pride-pvc>> Acesso em 7 Abril 2020

ABNT NBR 13610:1996 Disponível em:
< <https://www.abntcatalogo.com.br/norma.aspx?ID=4294>> Acesso em: 04 Jan. 2021

ABNT NBR 5688:2018. Disponível em:
< <https://www.abntcatalogo.com.br/norma.aspx?ID=409768>> Acesso em: 04 Jan. 2021

ACHILIAS, D. S., et al. Dynamic simulation of industrial poly (vinyl chloride) batch suspension polymerization reactors. *Industrial & engineering chemistry research*, (1997) p. 1253-1267.

AGNELLI, J.A.M. et.al. *Tecnologia do PVC. 3ª Edição.* 2018

ALEXOPOULOS, A. H.; KIPARISSIDES, C. On the prediction of internal particle morphology in suspension polymerization of vinyl chloride. Part. I: The effect of primary particle size distribution. *Chemical engineering science*, v. 62, n. 15, p. 3970-3983, 2007.

ALLAM, H.. et al. "Health disorders among workers in a plastic factory in Egypt." *Menoufia Medical Journal*, vol. 30, no. 1, 2017, p. 81

BAILEY, M.P. (2014) : *Advanced Polymer recycling.* Disponível em:
<www.che.com> Acesso em 8 Abril, 2020.

BAKHSHANDEH, G. R., SADAT-SHOJAI, M. Recycling of PVC wastes *Polymer Degradation and Stability* p. 404-415, 2011

BAO, Y. Z.; BROOKS, B. W. Influences of some polymerization conditions on particle properties of suspension poly (vinyl chloride) resin. *Journal of applied polymer science*, v. 85, n. 7, p. 1544-1552, 2002.

Batch_PVC_ASW (C) 2015 Aspen Technology Inc. All rights reserved

BIJHANMANESH, M. J.; ETESAMI, N. Continuous dosing of fast initiator during vinyl chloride suspension polymerization: Polymerization rate and PVC properties. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 133, n. 41, 2016.

BIODEGRADABLE. BANREPCULTURAL. Disponível em:
< <http://www.banrepcultural.org/blaavirtual/ayudadetareas/ciencias/biodegradable> >
Acesso em 9 Abril 2020

BOHNET, M. Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry. 6th, completely rev. ed. Weinheim, Germany: Wiley-VCH, 2003.

BORRELLI, F. E., DE LA CRUZ, P. L., & PARADIS, R. A. (2005). Residual vinyl chloride levels in US PVC resins and products: Historical perspective and update. *Journal of Vinyl and Additive Technology*, 11(2), 65-69.

BOTHE, D.; PIERRE, M. Quasi-steady-state approximation for a reaction–diffusion system with fast intermediate. *Journal of mathematical analysis and applications*, v. 368, n. 1, p. 120-132, 2010.

BRAUNGART , M.. MCDONOUGH, W. A World of Abundance. *Interfaces*. P. 55-65, 2000.

BRASIL AVANÇA NA ELIMINAÇÃO DO CHUMBO NOS PRODUTOS DE PVC. PLÁSTICO. Disponível em:
<www.plastico.com.br/brasil-avanca-na-eliminacao-do-chumbo-nos-produtos-de-pvc>.
Acesso em 20 mar. 2020.

CARNIE, S.; WHITE, L. PVC autoclave model. 1995.

CATÁLOGO DE PRODUTOS. BRASKEM. Disponível em: <<https://www.braskem.com.br/catalogo-de-produtos->> Plástico -> PVC> Acesso em: 2 Fev. 2020

CHEN, P.C., et al. "An increased standardised mortality ratio for liver cancer among polyvinyl chloride workers in Taiwan. (Original Article)." *Occupational and Environmental Medicine*, vol. 59, no. 6, June 2002, p. 405

COELHO, J. F.J. et al. Characterization of suspension poly (vinyl chloride) resins and narrow polystyrene standards by size exclusion chromatography with multiple detectors: Online right angle laser-light scattering and differential viscometric detectors. *European polymer journal*, v. 42, n. 4, p. 751-763, 2006.

Data from University of Padova Provide New Insights into Liver Cirrhosis (Occupational exposure to vinyl chloride and liver diseases)." *Obesity, Fitness & Wellness Week*, 12 Oct. 2019, p. 459.

DARVISHI, R. et.al. S-PVC grain morphology: a review. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 54, n. 44, p. 10953-10963, 2015.

DARVISHI, R. et al. The effects of initiators mixture on suspension polymerization of vinyl chloride and its comparison with other productivity-enhancing procedures. *International Journal of Plastics Technology*, v. 23, n. 2, p. 146-156, 2019.

DE GÓIS, L. M. N., SILVA, R. F., NELSON, L. M. Tecnologias para a produção e purificação do PVC. *Revista CIATEC–UPF*, v. 5, n. 1, p. 12-26, 2013.

DE ROO, T., et al. "Estimation of intrinsic rate coefficients in vinyl chloride suspension polymerization." *Polymer* 46.19 (2005): 8340-8354.

DOROBANTU, I. M. Vinyl chloride polymerization in microdroplet reactor. Ph.D. Dissertation, Universite' de toulouse, Toulouse, France, 2012

FADDA, E., et al. "Lung cancer risk in workers exposed to poly(vinyl chloride) dust: a nested case-referent study. (Original Article)." *Occupational and Environmental Medicine*, vol. 60, no. 6, June 2003, p. 423

FREE RADICAL POLYMERIZATION. Disponível em:
<http://profsite.um.ac.ir/~fanaei/_private/Free%20radical%20polymerization.pdf>
Acesso em: 6 Jun. 2020

GAVER C.C. *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, Vol. 24. 1997

Gilbert, M.; Patrick, S. (2017). Poly (vinyl chloride). In *Brydson's Plastics Materials* (pp. 329-388). Butterworth-Heinemann.

ISO 1628 -2:1998 Disponível em: <www.sis.se> Acesso em: 15 Mar. 2020

JANA, A.K. *Process simulation and control using AspenTM* PHI Learning Pvt. Ltd., 2012.

KAHSNITZ, J. SCHIRMEISTER, R., TRÄGER, M.; Influence of EDC cracking severity on the marginal costs of vinyl chloride production. *Industrial & engineering chemistry research*, v. 48, n. 6, p. 2801-2809, 2009.

KALENDOVA, A. et. al. Changes of PVC Nanocomposite Properties Connected with Clay Content. *Annals of DAAAM & Proceedings*, 2018.

KIPARISSIDES, C. Polymerization reactor modeling: a review of recent developments and future directions. *Chemical Engineering Science*, v. 51, n. 10, p. 1637-1659, 1996.

KIPARISSIDES, C.; SIDIROPOULOU, E. Mathematical modeling of PVC suspension polymerization: A unifying approach and some new results. *Journal of Macromolecular Science-Chemistry*, v. 27, n. 3, p. 257-288, 1990.

LEAFLET PVC NA CONSTRUÇÃO CIVIL. SOLVAY INDUPA. Disponível em:
<https://www.solvayindupa.com/en/binaries/Leaflet_PVC_na_Construcao_Civil_PT-

232508.pdf > Acesso em: 2 Fev. 2020

MANRICH, S. Processamento de Termoplásticos: rosca única, extrusão e matrizes, injeção e moldes. Artliber Ed., 2005.

MEJDELL, T. et al. Modelling of industrial S-PVC reactor. Chemical engineering science, v. 54, n. 13-14, p. 2459-2466, 1999.

MITCHELL, Philip et al. (Ed.). Tool and manufacturing engineers handbook: plastic part manufacturing. Society of Manufacturing Engineers, 1996.

MONOMER. ENCYCLOPÆDIA BRITANNICA. Disponível em:

<academic-eb-

britannica.ez31.periodicos.capes.gov.br/levels/collegiate/article/monomer/53403>.

Acesso em: 10 Mar. 2020.

MOULIJN., J. A., et.al. Chemical Process Technology, 2ª edição, John Wiley & Sons, LTDA, 2013.

ORMANJI, W., NUNES, L. R., & RODOLFO JR, A. Tecnologia do PVC. 2ª Edição. (2006).

PATENT VINYL CHLORIDE MONOMER STRIPPING PROCESS. Disponível em: <
<https://patents.google.com/patent/CA1278639C/en/>> Acesso em 15 Jul. 2020

PAUWELS, K.F.D. et al. New aspects of the suspension polymerization of vinyl chloride in relation to the low thermal stability of poly (vinyl chloride). University Library Groningen][Host], 2004.

PIVER, W. T. Diffusion of residual monomer in polymer resins. Environmental Health Perspectives, v. 17, p. 227-236, 1976.

PLUMBING. SOLVAY INDUPA. Disponível em:

<<https://www.solvayindupa.com/pt/markets/plumbing/index.html>> Acesso em: 2 Fev. 2020

POLYVINYL CHLORIDE PVC. SHINETSU. Disponível em: <<https://www.shinetsu.co.jp/en/products/pvc-chlor-alkali-business/polyvinyl-chloride-pvc/>> Acesso em: 2 Fev. 2020

POLYVINYL CHLORIDE (PVC): Advanced and sustainable Properties for the Construction, Automotive and Consumer Goods Industry. Carl Hanser Verlag, Kunststoffe International. 2017. Disponível em: <www.kunststoffe-international.com/archive> Acesso em: 7 Abril 2020

PREÇO DA RESINA DE PVC NO MUNDO. PLASTICSINSIGHT. Disponível em: <www.plasticsinsight.com/resin-intelligence/resin-prices/pvc/>. Acesso 31 de janeiro de 2020

PVC TECHNICAL DATA. WESTLAKE. Disponível em: <<https://www.westlake.com/pvc-technical-data>> Acesso em: 2 Fev. 2020

PVOH PVC APPLICATION. GOHSENOL. Disponível em: <https://www.gohsenol.com/doc_e/uset/uset_04.shtml> Acesso em: 30. Mar. 2020.

SAEKI, Y.; EMURA, T. Technical progresses for PVC production. Progress in polymer science, v. 27, n. 10, p. 2055-2131, 2002.

SEKI, S.; YOSHIOKA, T. Recycling of PVC pipes and fittings in Japan: proactive approach of industry to and its impacts on legal/technical frameworks. Journal of Material Cycles and Waste Management, v. 19, n. 1, p. 21-31, 2017.

SPECIALTY VINYLs. INOVYN. Disponível em: <<https://www.inovyn.com/products/specialty-vinyls/>> Acesso em: 2 Fev. 2020

TITOW, M. V. PVC Technology. Springer Science & Business Media, 1984.

VALLETTE, J. et. al. Chlorine and Building Materials A Global Inventory of Production Technologies, Markets, and Pollution Phase 1: Africa, The Americas, and Europe, 2018

WHAT'S TO KNOW ABOUT DIOXINS. MEDICAL NEWS TODAY. Disponível em: < <https://www.medicalnewstoday.com/articles/17685>> Acesso em: 9 Abril 2020.

YOSHIOKA, T. SEKI, S., Recycling of PVC pipes and fittings in Japan: proactive approach of industry to and its impacts on legal/technical frameworks. J Mater Cycles Waste Manag 2017, pag. 21-31.

ANEXO 1 - TOXICOLOGIA DO POLIMERO E DO MONOMERO DE VINILA

Conforme McDonough, Braungat (2000) apud Colburn, Dumanoski (1997), tanto na fabricação quanto no descarte do PVC são produzidas dioxinas (2,3,7,8-tetraclorodibenzo-para-dioxin) que são as mais potencialmente carcinogênicas testadas em um número de espécies de animais. Tais dioxinas, de acordo com o Medical News Today (2017), são um grupo de compostos químicos que podem permanecer no meio ambiente por anos e fomentar problemas no sistema imunológico, hormonal e levar ao câncer. Elas não são produzidas ou usadas comercialmente mas podem resultar de outros processos como incineração e são resultado de erupções vulcânicas.

Por causa da exposição da mídia ao assunto em 1996 dizendo que a incineração de produtos feitos de vinila eram uma grande fonte de emissões, segundo Seki, Yoshioka (2017), vários governos locais anunciaram sua política de evitar produtos de PVC. A indústria de vinila, entretanto, alegou que a quantidade de emissão não estava relacionada com a incineração do PVC e que possíveis emissões poderiam ser controladas com melhor planejamento das condições de incineração.

Chan et al., (2002) reporta um estudo de SMR, (razão entre o número de mortes observadas na população estudada e o que seria esperado em uma população padrão de mesma idade/gênero) de diferentes causas de morte em trabalhadores de seis fábricas de PVC de Taiwan. Um dos resultados foi que a correlação entre exposição ao MVC e câncer de fígado diminuiu quanto maior for o período desde a última exposição. Outro resultado foi que os trabalhadores empregados antes de 1970 tinham SMR de 4,82 (11 observados dos 2,3 esperados, intervalo de confiança de 95%) de câncer de fígado.

De acordo com Fadda, et al. (2003), na década de 1970, trabalhadores expostos a mais de 10 mil ppm de MVC, devido a limpeza de reatores, tiveram uma frequência aumentada de um tumor raro no fígado chamado angio sarcoma. Os estudos posteriores mostraram que a redução de exposição ao MVC em três ordens de magnitude levou a redução do risco de câncer. Segundo a Universidade de Padova (2019), desde de 1970 foram reportados casos de pressão alta na veia porta, fibrose no fígado, e angio sarcoma do fígado dentre trabalhadores expostos ao monômero.

Conforme Bohnet (2003), como o MVC tem uma densidade de vapor maior que o ar várias precauções devem ser tomadas para isolá-lo principalmente em locais fechados. O gás é explosivo entre 3,6% e 25% de volume com ar e para ignição 12% de oxigênio em volume

é requerido. O monômero tem efeito narcótico entre 8 e 12% de volume e concentração maiores são letais, o cheiro pode ser notado a partir de concentrações de 500 e 2000 ppm.

Em 1973 foram feitas melhorias nas plantas para erradicar o problema de exposição ao MVC, como instalar alarmes indicando a presença de 30 ppm por mais de 2 minutos, 20 ppm por mais de 20 min e 15 ppm por mais de 1 hora, requerendo uma concentração média menor que 3 ppm pelas regulações europeias. Sua toxicidade é a razão de uma etapa de redução de monômero não reagido em todos os processos de polimerização de PVC. (BOHNET, 2003)

Conforme Gaver (1997), a decomposição do PVC por temperaturas superiores à de processamento leva a liberação de cloreto de hidrogênio. O HCl causa irritação dos olhos, trato respiratório e pele, levando a tosses, dor ou inflamação do sistema respiratório, porém como o odor resultante pode ser percebido a partir de concentrações de 1 a 5 ppm, procedimentos de evacuação são acionados a tempo.

Dessa forma, com ventilação adequada, controle de exposição, controle de temperatura e uso de equipamentos de proteção individual capazes de barrar as partículas de PVC e o vapor do MVC, a produção destes compostos pode ser considerada segura.

RECICLAGEM DO POLICLORETO DE VINILA

Segundo Bakhshandeh, Sadat-Shojai, (2011), apesar dos produtos de PVC terem uma longa vida, com o passar do tempo, eles se aproximam do fim da sua vida econômica útil. Há assim, opções de rotas a serem seguidas, uma delas sendo os aterros, que são caros, e em alguns países não é uma opção aceitável. Isso pois houve um aumento do consumo o que levou a um menor espaço disponível, e ao fato da presença do cloro no polímero levar a perigos ambientais.

Outra rota possível é a reciclagem que pode recuperar a energia ou o conteúdo material desses itens, sem que haja problemas ambientais. O termo normalmente significa uma série de operações feitas com o plástico para produzir materiais secundários ou energia. O PVC é adequado para os três principais tipos de reciclagem: recuperação de energia, reciclagem mecânica e reciclagem química. (Bakhshandeh, Sadat-Shojai, 2011)

De acordo com Agnelli et al., (2018) a divisão entre os tipos de reciclagem é classificada de acordo com o produto final do processo. A química resulta em um produto químico ou combustível, a energética à geração de energia e a mecânica resíduos industriais e pós consumo. No Brasil, o PVC é reciclado pela reciclagem mecânica, mas é pouco

disponível por sua alta durabilidade. Apenas 17% dos 5.500 municípios do Brasil possuem coleta seletiva e só 16,4% dos PVC pós consumo é reciclada. O Quadro 8.1 compara os tipos de reciclagem em relação a custos, poluição gerada, propriedades do material reciclado, entre outros.

Quadro 8.1: Comparação dos tipos de reciclagem de PVC

Método	É sensível a impurezas?	Grau de poluição gerada	Custo	Produtos reciclados	Propriedades dos reciclados	Plantas no mundo	É aceito por países com legislações rígidas?
Aterro	Não	Muito alto	Baixo	Nenhum	---	Muitas	Não
Incineração	Não (*)	Muito alto	Baixo (*)	Energia	Energeticamente ineficiente	Muitas	Não
Reciclagem mecânica	Muito	Baixo	Médio	PVC	Depende (material de entrada e variáveis de processo)	Algumas	Sim. Muito.
Reciclagem química	±	Baixo (*)	Alto (*)	Diversos	Depende (material de entrada e variáveis de processo)	Poucas	Sim. Pouco
*usualmente							

Fonte: Bakhshandeh, Sadat-Shojai, M. (2011)

Conforme Bailey (2014), o PVC é difícil de reciclar pois ele é processado como composto, no qual há aditivos além da resina polimérica. Dessa forma, os métodos tradicionais de reciclagem mecânica não podem ser utilizados. A empresa VinylLoop (círculo de vinil), que busca a economia circular do PVC, possui um processo baseado em solventes que resulta em um PVC micro granular com qualidade similar ao produto virgem.

Segundo Kunststoffe International (2017), no ano de 2016, 569 mil toneladas de PVC foram reciclados pela VinylLoop, sendo 40% do tipo plastificado. Na Europa foi banido o uso de chumbo e cádmio como estabilizante e está em fase de erradicação o uso de ftalatos como plastificantes de forma a diminuir o impacto ambiental negativo dos compostos dessa resina. Ademais, na fabricação de cloro, a rota do mercúrio está sendo substituída pelo processo por membrana. Essas são algumas maneiras de minimizar o impacto negativo.