

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

**ANÁLISE E SIMULAÇÃO DOS EFEITOS DA VARIAÇÃO DE
PRESSÃO E TEMPERATURA NO TEOR DE MONÔMERO
RESIDUAL EM POLÍMEROS VINÍLICOS EM EMULSÃO.**

Paulo Eduardo Sales Pereira

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

Orientador: Prof. Dr. **Marcelo Perencin de Arruda Ribeiro**

**SÃO CARLOS
2021**

BANCA EXAMINADORA

Trabalho de graduação apresentado no dia 16 de Novembro de 2021 perante a seguinte banca examinadora:

Orientador: Marcelo Perencin de Arruda Ribeiro, DEQ/UFSCar

Convidado: Gustavo Dias Maia, DEQ/UFSCar

Professor da Disciplina: Fabio Bentes Freire, DEQ/UFSCar



FUNDAÇÃO UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

COORDENAÇÃO DO CURSO DE ENGENHARIA QUÍMICA - CCEQ/CCET

Rod. Washington Luís km 235 - SP-310, s/n - Bairro Monjolinho, São Carlos/SP, CEP 13565-905

Telefone: (16) 33518268 - <http://www.ufscar.br>

DP-TCC-FA nº 38/2021/CCEQ/CCET

Graduação: Defesa Pública de Trabalho de Conclusão de Curso

Folha Aprovação (GDP-TCC-FA)

FOLHA DE APROVAÇÃO

PAULO EDUARDO SALES PEREIRA

ANÁLISE E SIMULAÇÃO DOS EFEITOS DA VARIAÇÃO DE PRESSÃO E TEMPERATURA NO TEOR DE MONÔMERO RESIDUAL EM POLÍMEROS VINÍLICOS EM EMULSÃO

Trabalho de Conclusão de Curso

Universidade Federal de São Carlos – Campus São Carlos

São Carlos, 16 de novembro de 2021

ASSINATURAS E CIÊNCIAS

Cargo/Função	Nome Completo
Orientador	Marcelo Perencin de Arruda Ribeiro
Membro da Banca 1	Fabio Bentes Freire
Membro da Banca 2	Gustavo Dias Maia



Documento assinado eletronicamente por **Fabio Bentes Freire, Professor(a) do Magistério Superior**, em 23/11/2021, às 08:05, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Marcelo Perencin de Arruda Ribeiro, Professor(a) do Magistério Superior**, em 23/11/2021, às 11:00, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Gustavo Dias Maia, Professor(a) do Magistério Superior**, em 23/11/2021, às 14:52, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).

A autenticidade deste documento pode ser conferida no site <https://sei.ufscar.br/autenticacao>, informando o código verificador **0530737** e o código CRC **5316C4D1**.



Referência: Caso responda a este documento, indicar expressamente o Processo nº
23112.019667/2021-57

SEI nº 0530737

Modelo de Documento: Grad: Defesa TCC: Folha Aprovação, versão de 02/Agosto/2019

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço a Deus por me dar saúde, força e determinação para alcançar todos os meus objetivos de vida até o momento e, em especial, a graduação na profissão que eu amo.

À este mesmo Deus, agradeço também por ter me dado o privilégio de ser filho de Ivete Aparecida Sales e Paulo Fonseca Pereira. Não poderia ter pais mais espetaculares e que sempre me deram apoio, amor incondicional e nunca duvidaram do meu potencial. Amo vocês!

Agradeço a todos os amigos com quem mantive contato durante todos esses anos de graduação. Saibam que todos vocês me ajudaram de alguma forma, por meio de incentivos ou por tornarem minha vida mais leve e prazerosa durante esta jornada.

Ao meu orientador, professor Marcelo Perencin de Arruda Ribeiro, pela orientação dedicada e por todos os ensinamentos nestes poucos meses de trabalho.

Aos operadores de reator e técnicos de laboratório da Arkema Coatex por, respectivamente, me auxiliarem na coleta de amostras e na análise das mesmas no cromatógrafo do laboratório de Controle de Qualidade.

Aos grupos de extensão que participei durante a graduação e que forneceram espaço e oportunidades para eu me desenvolver tanto como profissional como ser humano e que, também, me renderam grandes amigos os quais pretendo manter por toda a vida.

A todos que atenderam ao meu convite e estiveram presentes neste momento tão especial da minha vida. Jamais esquecerei nenhum de vocês.

RESUMO

O teor de monômero residual é alvo de preocupações em qualquer processo químico de síntese polimérica por se tratar tanto de uma especificação comercial quanto de um parâmetro de segurança de armazenamento; uma vez que os reagentes, em sua maioria, liberam grandes quantidades de vapores inflamáveis à temperatura ambiente. Este cuidado é ainda mais restrito quando se trabalha com polímeros a base de Acetato de Vinila, os chamados PVAs, amplamente utilizados como aditivos nas indústrias de tintas, papel e adesivos de alto desempenho.

O Acetato de Vinila possui baixo ponto de fulgor (-8°C) e, por isso, demanda ações que garantam a presença das moléculas na fase aquosa em detrimento da fase vapor e, dessa maneira, privilegiar a reação de polimerização. Em geral, nas sínteses de PVA, é dedicado um tempo de reação mais longo visando garantir que o teor de monômero atinja a especificação, onerando, portanto, o tempo de ciclo do processo.

Neste trabalho são utilizadas as modelagens termodinâmicas NRTL, Wilson e UNIFAC para o coeficiente de atividade da equação Gamma – Phi simplificada com o intuito de simular um processo de polimerização em emulsão no software Aspen Plus e, posteriormente, comparar os resultados com dados reais de teor monomérico na fase líquida obtidos por cromatografia gasosa (GC) durante a reação no interior de um reator semicontínuo isotérmico.

Após a escolha do melhor modelo para representar o equilíbrio líquido-vapor no tanque reacional, análises de sensibilidade foram feitas no próprio software de simulação para avaliar diferentes condições termodinâmicas de operação (temperatura e pressão) com o intuito de encontrar pares de especificação que reduzam a perda de reagente por evaporação e aumentem sua conversão no processo.

Após as análises de sensibilidade, verificou-se que um aumento nos set-points de pressão e temperatura, dentro de limites de segurança industrial, após o término da alimentação dos reagentes ao vaso contribuem para acelerar o consumo de monômero até o valor desejado e, portanto, reduzem o tempo de requerido para o processo. Ademais, após análise dos resultados da simulação e sua comparação com as respostas do cromatógrafo gasoso, percebeu-se que os três modelos relatam com acurácia os fenômenos do processo com destaque para a correlação de Wilson, que apresentou o menor desvio.

Palavras-chave: Polimerização em Emulsão, Acetato de Vinila, Monômero Residual, Aspen Plus, Análise de Sensibilidade.

ABSTRACT

The residual monomer content is a concern in any chemical polymeric synthesis process as it is both a commercial specification and a storage safety parameter; since most reagents release large amounts of flammable vapors at room temperature. This care is even more restricted when working with polymers based on Vinyl Acetate, the so-called PVAs, widely used as additives in the paint, paper and high-performance adhesive industries.

Vinyl Acetate has a low flash point (-8°C) and, therefore, requires actions that guarantee the presence of molecules in the aqueous phase to the detriment of the vapor phase, thus favoring the polymerization reaction. In general, in PVA syntheses, a longer reaction time is dedicated in order to guarantee that the monomer content reaches the specification, therefore increasing the cycle time of the process.

In this work, NRTL, Wilson and UNIFAC thermodynamic models are used for the activity coefficient of the simplified Gamma – Phi equation in order to simulate an emulsion polymerization process in the Aspen Plus software and, subsequently, compare the results with real content data monomeric in the liquid phase obtained by gas chromatography (GC) during the reaction inside an isothermal semi-continuous reactor.

After choosing the best model to represent the liquid-vapour balance in the reaction tank, sensitivity analyzes were performed in the simulation software itself to evaluate different thermodynamic operating conditions (temperature and pressure) in order to find specification pairs that reduce the reagent loss by evaporation and increase its conversion in the process.

After the sensitivity analyses, it was found that an increase in the pressure and temperature set-points, within industrial safety limits, after the end of the feeding of the reagents to the vessel contributes to accelerating the consumption of monomer to the desired value and, therefore, they reduce the time required for the process. Furthermore, after analyzing the simulation results and comparing them with the gas chromatograph responses, it was noticed that the three models accurately report the process phenomena, with emphasis on the Wilson correlation, which showed the smallest deviation.

Keywords: Emulsion Polymerization, Vinyl Acetate, Residual Monomer, Aspen Plus, Sensitivity Analysis.

SUMÁRIO

BANCA EXAMINADORA	i
AGRADECIMENTOS.....	ii
RESUMO	iii
ABSTRACT	iv
LISTA DE FIGURAS	vii
LISTA DE QUADROS	viii
NOMENCLATURAS E ABREVIACÕES	ix
1. INTRODUÇÃO.....	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
2.1. Polimerização em emulsão.....	3
2.1.1. Principais matérias-primas	3
2.1.2. Mecanismo de polimerização em emulsão.....	6
2.1.2.1. Iniciação	6
2.1.2.2. Propagação	6
2.1.2.3. Terminação.....	7
2.1.3. Parâmetros Cinéticos.....	10
2.1.4. Processo Industrial	10
2.2. Equilíbrio Líquido Vapor	11
2.2.1. Equação Gamma – Phi simplificada e coeficiente de atividade.....	12
2.2.2. Modelos para o coeficiente de atividade	12
2.3. Cromatografia Gasosa	13
3. OBJETIVO	14
4. METODOLOGIA EXPERIMENTAL	14
5. SIMULAÇÃO COMPUTACIONAL	17
6. RESULTADOS E DISCUSSÕES	19
7. CONCLUSÕES	23
8. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	24
9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	25
APÊNDICES.....	27

Resultados do cromatógrafo gasoso.....	27
Resultados da análise de sensibilidade do teor mássico versus a pressão.....	34
Resultados da análise de sensibilidade do teor mássico versus a temperatura.....	35

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Modelo tridimensional da molécula de Acetato de Vinila.....	1
Figura 2: Representação esquemática do mecanismo de reação.	9
Figura 3: Fluxograma de simplificado do processo de polimerização em emulsão.....	11
Figura 4: Reator semicontínuo de polimerização em emulsão.....	14
Figura 5: Válvula de amostragem.....	15
Figura 6: Cromatógrafo gasoso Agilent 7697A Headspace Sampler.....	16
Figura 7: Flowsheet do Aspen Plus para o processo de polimerização em emulsão.....	17
Figura 8: Teor mássico de Acetato de Vinila versus tempo espacial	20
Figura 9: Gráfico de análise de sensibilidade do teor mássico de Acetato de Vinila versus a pressão do flash.	21
Figura 10: Gráfico de análise de sensibilidade do teor mássico de Acetato de Vinila versus a temperatura do flash.	22

LISTA DE QUADROS

Quadro 1: Parâmetros cinéticos para a polimerização em emulsão de Acetato de Vinila, Persulfato de Potássio como Iniciador e Dodecil Sulfato de Sódio como surfactante.	10
Quadro 2: Composição das correntes de alimentação do reator da simulação.....	18
Quadro 3: Resultados para o teor de monômero residual aferidos pela cromatografia gasosa.	19
Quadro 4: Frações mássicas de Acetato de Vinila na corrente de fundo do tambor de flash...	19
Quadro 5: Desvios percentuais e médios para cada uma simulações.....	21

NOMENCLATURAS E ABREVIACÕES

K_d constante de dissociação do iniciador;

f eficiência do iniciador;

$[I]$ concentração molar de iniciador;

$[R\bullet]$ concentração de radicais livres;

$[M]$ concentração de monômero na mistura reacional [mol/L];

$[M\bullet]$ concentração de monômero ionizado [mol/L];

R_d taxa de dissociação do iniciador;

R_i taxa de iniciação;

R_p taxa de propagação;

P_m cadeia polimérica com m unidades de repetição

P_n cadeia polimérica com n unidades de repetição

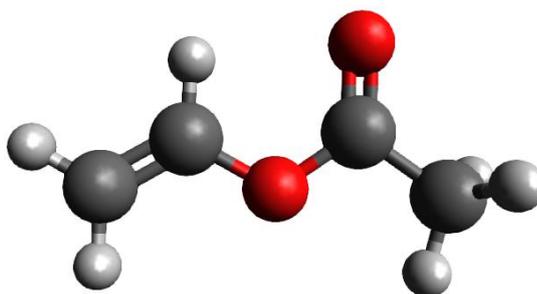
P_{m+n} cadeia polimérica com $(m+n)$ unidades de repetição

PVA polivinil acetato

1. INTRODUÇÃO

O Acetato de Vinila é um composto base para uma vasta família de polímeros presente no cotidiano do ser humano. Exemplo disso são os tubos e conexões das residências, constituídos pelo Policloreto de Vinila, e os adesivos de alta performance sintetizados por meio do processo de polimerização em emulsão em reatores semi-contínuos.

Figura 1: Modelo tridimensional da molécula de Acetato de Vinila.



Fonte: Acervo pessoal

Entretanto, o Acetato de Vinila é uma das matérias-primas que mais demandam cuidados de manipulação na indústria mundial de polímeros uma vez que possui alta reatividade com outros monômeros. Além disso, o composto possui uma elevada volatilidade visto que seu ponto de fulgor, a temperatura em que se inicia a liberação de vapores inflamáveis, é de -8°C e seu ponto de ebulição é de $72,7^{\circ}\text{C}$. (DA CUNHA, 2001).

Esta última propriedade do composto faz com que níveis satisfatórios de conversão sejam difíceis de ser atingidos uma vez que, nas temperaturas de processo, o monômero tende a ocupar a fase vapor em detrimento da fase líquida onde, de fato, ocorre a reação. Atrelado a isso, há uma grande perda de monômero por evaporação.

Por consequência disto, são demandadas algumas ações mitigatórias por parte dos fabricantes de polímeros vinílicos, uma vez que um produto com elevado teor de monômero residual é tido como uma mercadoria de baixa qualidade por parte dos consumidores justamente pela maior toxicidade e odor desagradável. (HIROTA,2004)

Uma destas ações mitigatórias é a adição de pares oxirredutores, tais como óxidos e hidroperóxidos orgânicos, durante a etapa de terminação da polimerização visando produzir moléculas solúveis na fase orgânica. (ANDERSON,1996)

Já a outra diz respeito ao chamado tempo de cocção que se trata de um período, após o término da alimentação dos reagentes ao reator, em que a mistura é mantida quente e levemente pressurizada para que a reação avance até um nível satisfatório. Entratanto, esta prática é empírica e, geralmente, o tempo de cocção é sobredimensionado; o que acaba reduzindo a produtividade da indústria.

Na maioria dos processos industriais, são utilizadas tanto a técnicas de tempo de cocção quanto a utilização do stripping por meio de sistemas oxirredutores, necessariamente nesta ordem.

Idealmente, se a conversão de monômero em polímero atingir 100%, ou valores próximos a 95%, ao final do tempo de cocção os sistemas de oxirredução poderiam ser diminuídos ou talvez totalmente dispensados (HIROTA, 2004). Não obstante, do ponto de vista do produto, as margens de lucro aumentariam dado que o processo utilizaria menos insumos e, uma emulsão com monômero residual zero teria um apelo comercial diferenciado.

Apesar da importância, existem poucos trabalhos na literatura tratando sobre a redução do teor de monômero residual em polímeros em emulsão. A maior parcela da bibliografia está focada em outros monômeros como Estireno e os acrilatos de Butila e Etila.

Em suma, o objetivo deste trabalho é avaliar diferentes modelos termodinâmicos para cálculo do coeficiente de atividade a fim de recomendar um modelo matemático dentre os já existentes que prediga com acurácia qual a presença de acetato de vinila no meio reacional durante a etapa de cocção. Caso o teor de monômero residual atinja a especificação antes do esperado, os processos terão ganhos de produtividade pois o tempo de cocção poderá ser encurtado.

Ao final deste trabalho, foram notados indícios de que a hipótese anterior é verdadeira. Além disso, por seu melhor desempenho, o modelo de Wilson pode servir como ferramenta para a proposição de estratégias de operação aplicáveis diretamente ao reator de polimerização para aprisionar as moléculas de acetato na fase líquida, aumentar sua conversão e, finalmente, reduzir o teor de monômero residual na emulsão assim como as perdas materiais decorrentes da evaporação.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Polimerização em emulsão

A polimerização em emulsão é um processo de baixa complexidade que difere pouco da polimerização convencional por radicais livres no que diz respeito ao mecanismos de reação (KEMMERE,1999). Ela consiste na emulsificação de moléculas orgânicas com baixa solubilidade em água com o auxílio de um surfactante que desempenha o papel primário de reduzir a tensão superficial do meio aquoso e, posteriormente, estabilizar as moléculas de polímero. (EL-HOSHOUDY,2018)

Ao final da reação obtém-se um fluido de aspecto leitoso com propriedades físico-químicas que variam dependendo das especificações comerciais tais como teor de sólidos, pH, viscosidade e densidade. Nesse estágio, o produto é denominado Látex que, por definição, se trata de qualquer dispersão coloidal de partículas poliméricas em um meio aquoso (YAMAK, 2013).

Neste tipo de síntese polimérica, a viscosidade da mistura reacional não apresenta aumentos substanciais tal qual acontece em outros processos de polimerização. Por esta razão, a polimerização realizada em emulsão não apresenta problemas decorrentes da má transferência de calor. (HARSONO, 2006)

2.1.1. Principais matérias-primas

El-Hoshoudy (2018) e Yamak (2013) escreveram revisões sobre as matérias primas utilizadas nos processos de polimerização em emulsão. Segundo estes autores, uma formulação típica para tal operação consiste de 4 matérias primas básicas:

- Monômeros;
- Meio de dispersão;
- Surfactante;
- Iniciador;

Além destes, outros aditivos tais como agentes de transferência de cadeia, soluções tampão, biocidas e anti-espumantes também estão presentes prêm em quantidades baixas.

2.1.1.1. Monômeros

Os monômeros agem como fornecedores de radicais livres para formar a estrutura polimérica.

Uma vasta gama de compostos orgânicos é utilizada como ponto de partida para a polimerização em emulsão, destaque para butadieno, estireno, acrilatos de metila, etila, butila, vinila e 2-etil-hexila além de ácido acrílico e metacrílico.

2.1.1.2. Meio de dispersão

Os meios de dispersão agem como um canal de transferência das gotículas de monômero para as partículas de polímero formadas no processo de nucleação detalhado na seção 2.1.2.

Na maioria dos processos industriais, água é utilizada como meio de dispersão devido seu baixo preço e compatibilidade química com as demais espécies em solução. Além disso, processos baseados em água possuem menores resistências a transferência de calor e massa e contribuem para um menor esforço mecânico para agitação da mistura dada sua baixa viscosidade. (EL-HOSHOUDY,2018)

Ademais, processos de polimerização a base de solventes orgânicos como acetona, etanol e ácido acético também estão presentes na indústria. Entretanto, devido ao preço elevado destes solventes, sua difícil recuperação e a mitigação de riscos de incêndio e explosão inerentes a estes materiais acabam por desencorajar sua utilização industrial. (GU, 2011)

2.1.1.3. Sufactantes

Os surfactantes consistem de compostos com uma longa cadeia hidrofóbica, tais como radicais benzalquílicos, dodecil ou hexadecil, ligada um grupo hidrofílico.

Tais compostos são adicionados às formulações para que desempenhem as seguintes tarefas:

- a) Reduzir a tensão superficial entre a fase orgânica e a fase aquosa aumentando, pois, a solubilidade dos monômeros no solvente.
- b) Promover a formação de micelas que, posteriormente, servirão como sítio ativo para a nucleação das partículas.

Os principais surfactantes citados na literatura dizem respeito a sais de ácidos graxos sintetizados via saponificação como, por exemplo, o dodecil sulfato de sódio ($C_{12}H_{25}OSO_3^- Na^+$) e o dodecil benzeno sulfonato de sódio ($C_{12}H_{25}C_6H_4SO_3^- Na^+$). (ERBIL,2000)

2.1.1.4. Iniciadores

Os iniciadores se tratam daqueles compostos responsáveis por gerarem radicais livres no meio reacional para que então ocorra a polimerização.

A depender do meio de dispersão utilizado, os iniciadores podem ter caráter polar ou apolar. Para os casos em que o meio de dispersão utilizado é água, os iniciadores mais comuns são os persulfatos de metais alcalinos, o persulfato de amônio e o peróxido de hidrogênio.

Já nos casos em que o meio de dispersão é um solvente apolar, costuma-se utilizar o hidroperóxido de terc-butila e o ácido succínico.(ODIAN, 2004)

Os iniciadores podem desempenhar sua tarefa na reação de polimerização em emulsão das seguintes maneiras:

a) Solvatação simples

Na solvatação simples ocorre a cisão homolítica da molécula de iniciador dando origem a dois íons cada qual com um elétron livre para desencadear a polimerização.

Este é o mecanismo de funcionamento dos persulfatos e do peróxido de hidrogênio tal qual é exemplificado pela equações 1 e 2.

- Persulfatos

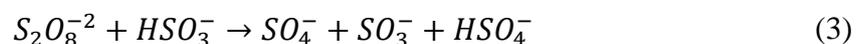


- Peróxido de Hidrogênio



b) Reações Redox

Nas reação redox ocorre a geração de íons através uma reação de oxirredução tal qual o exemplo do sistema Persulfato-Bisulfito apresentado pela equação 3.



2.1.2. Mecanismo de polimerização em emulsão

A polimerização por emulsão se assemelha bastante a uma reação de polimerização convencional pois também ocorre em três etapas: iniciação, propagação e terminação.

2.1.2.1. Iniciação

Compreende a decomposição das moléculas de iniciador por meio de uma das situações apresentadas na seção 2.1.1.4 e modeladas pelas equações (4)-(7) (YAMAK, 2013):



$$R_d = 2fK_d[I] \quad (5)$$



$$R_i = 2fK_i[I] \quad (7)$$

As equações 5 e 7 representam respectivamente, as taxas de dissociação e iniciação.

2.1.2.2. Propagação

Envolve a contínua adição de partículas de monômero aos sítios ativos ($RM\bullet$) para, de fato, formar as cadeias poliméricas (YAMAK,2013).

$$R_p = -\frac{d[M]}{dt} = k_i[R\bullet][M] + k_p[M\bullet][M] \quad (8)$$

A título de simplificação de cálculos, uma vez que o consumo de monômeros na iniciação é pequeno comparado ao que ocorre na etapa de propagação, a parcela referente a este estágio pode ser negligenciada e, portanto a equação (8) reduz-se a:

$$R_p = -\frac{d[M]}{dt} = k_p[M\bullet][M] \quad (9)$$

2.1.2.3. Terminação

A etapa de terminação diz respeito ao momento em que se deseja interromper o crescimento das cadeias poliméricas ou se já houve um consumo substancial dos monômeros de fato que tal crescimento se torne lento. (EL-HOSHOUDY,2018)

A terminação pode ocorrer de duas maneiras:

a) Recombinação

Envolve a reação de duas cadeias poliméricas de modo que o sítios ativos de ambos se bloqueiem entre si acarretando uma molécula cujo o número de unidades de repetição é a soma das unidades das duas anteriores.



b) Desprotonação

Ocorre quando uma cadeia polimérica abstrai um próton de outra deixando com um grupo de extremidade insaturada. Dessa maneira, este tipo de terminação resulta em duas cadeias poliméricas diferentes, uma saturada e outra insaturada.



Existe ainda uma terceira modalidade de terminação, a qual envolve a adição de um agente de transferência de cadeia à mistura. Estes aditivos formam novos radicais de modo que é possível iniciar o crescimento de um novo filamento polimérico. (YAMAK,2013).

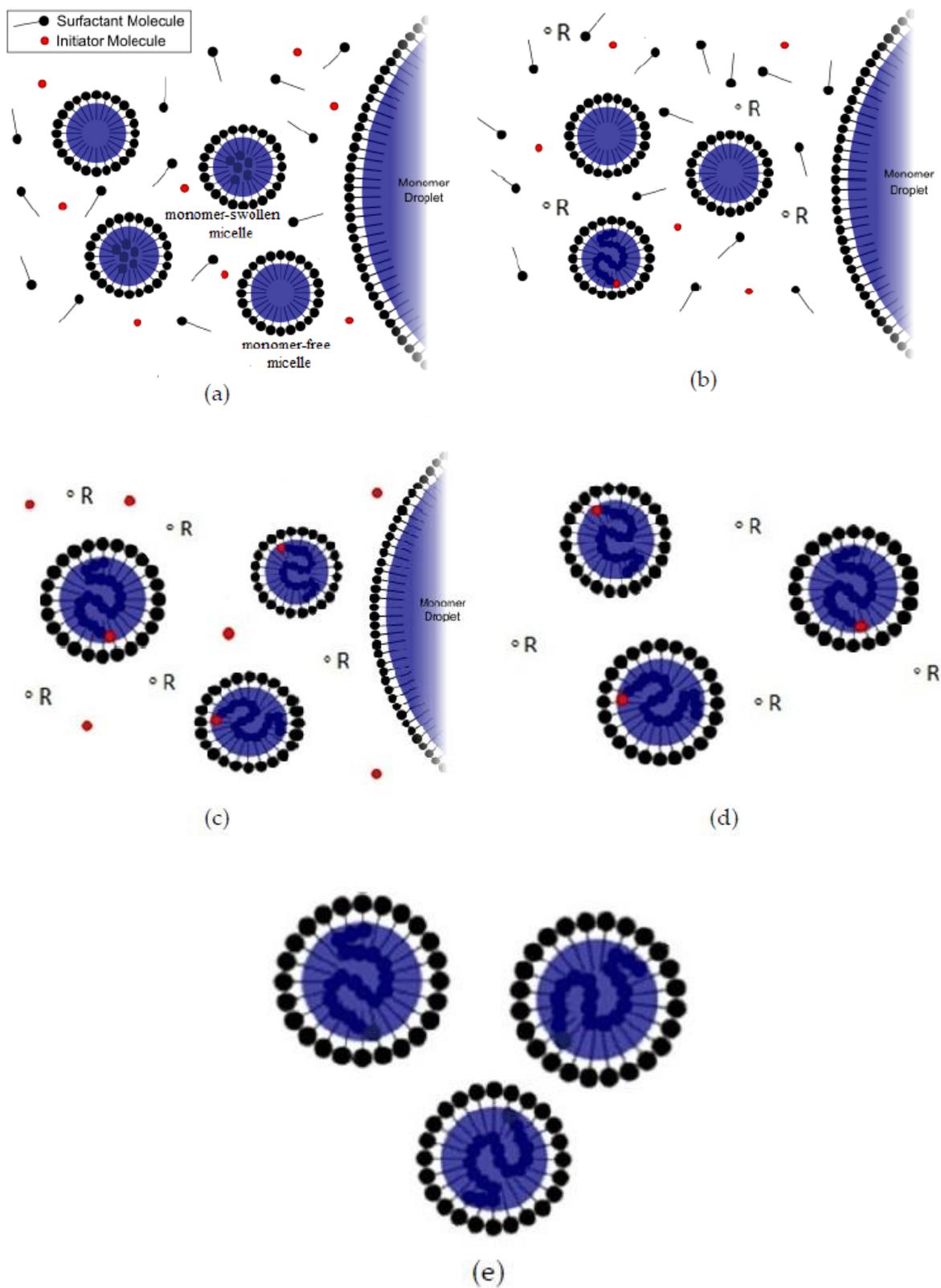
Harkins (1945) descreveu a explicação mais aceita sobre como uma reação de polimerização em emulsão se processa. A figura 2.1 fornece uma representação esquemática da teoria. Em (a) a mistura de água (meio de dispersão), surfactante e monômero promove a formação de micelas, isto é, um agregado de moléculas com parte polar e outra apolar. Ao passo que se aumenta a quantidade de surfactante, a concentração destas micelas também aumenta e, a partir de uma concentração micelar crítica (CMC) estas estruturas passam a solvatar as moléculas de monômero. Esta etapa de solubilização também pode ser entendida como consequência da redução da tensão superficial do meio de dispersão. Entretanto, apenas uma pequena quantidade – aproximadamente 1% - do total de monômeros presente está no interior das micelas, o restante está nas gotas de monômeros dispersas na solução agindo como uma espécie de depósito. (EL-HOSHOUDY,2018)

Em (b), após a adição do iniciador, os radicais livres começam a ser gerados na fase aquosa e difundem para dentro das micelas onde o crescimento da cadeia polimérica começa a acontecer.

Após a nucleação ocorrida em (b), devido ao crescimento das cadeias poliméricas, as micelas aumentam de tamanho a fim de solvatar o produto que fora sintetizado de modo a fornecer estabilidade coloidal para o meio (Figura 1c).

Em (d) e (e), respectivamente, ocorre o esgotamento de aproximadamente 90% das gotículas de monômero e o sistema reacional passa a consistir de uma suspensão coloidal de polímeros estabilizada pela presença de surfactante.

Figura 2: Representação esquemática do mecanismo de reação.



Fonte: YAMAK,2013

2.1.3. Parâmetros Cinéticos

Friis e Nyhagen (1973) conduziram experimentos para a determinação da ordem de reação e dos parâmetros cinéticos inerentes para os processos de polimerização em emulsão envolvendo o Acetato de Vinila. De acordo com os autores a taxa de polimerização – equação 9 – pode ser escrita da seguinte forma:

$$\frac{d[M]}{dt} = -K_p[M] \left(\frac{K_i f [I]}{K_t} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (12)$$

O quadro 1 apresenta os valores numéricos dos parâmetros para uma polimerização em emulsão utilizando Acetato de Vinila, Persulfato de Potássio como iniciador e Dodecil Sulfato de Sódio como surfactante bem suas respectivas unidades.

Quadro 1: Parâmetros cinéticos para a polimerização em emulsão de Acetato de Vinila, Persulfato de Potássio como Iniciador e Dodecil Sulfato de Sódio como surfactante.

Parâmetro Cinético	Valor Numérico e Unidade
K_p	$3500 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$
$K_i f$	$10^8 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$
K_t	$1,7 \cdot 10^8 \text{ s}^{-1}$

Fonte; FRIIS e NYHAGEN,1973

2.1.4. Processo Industrial

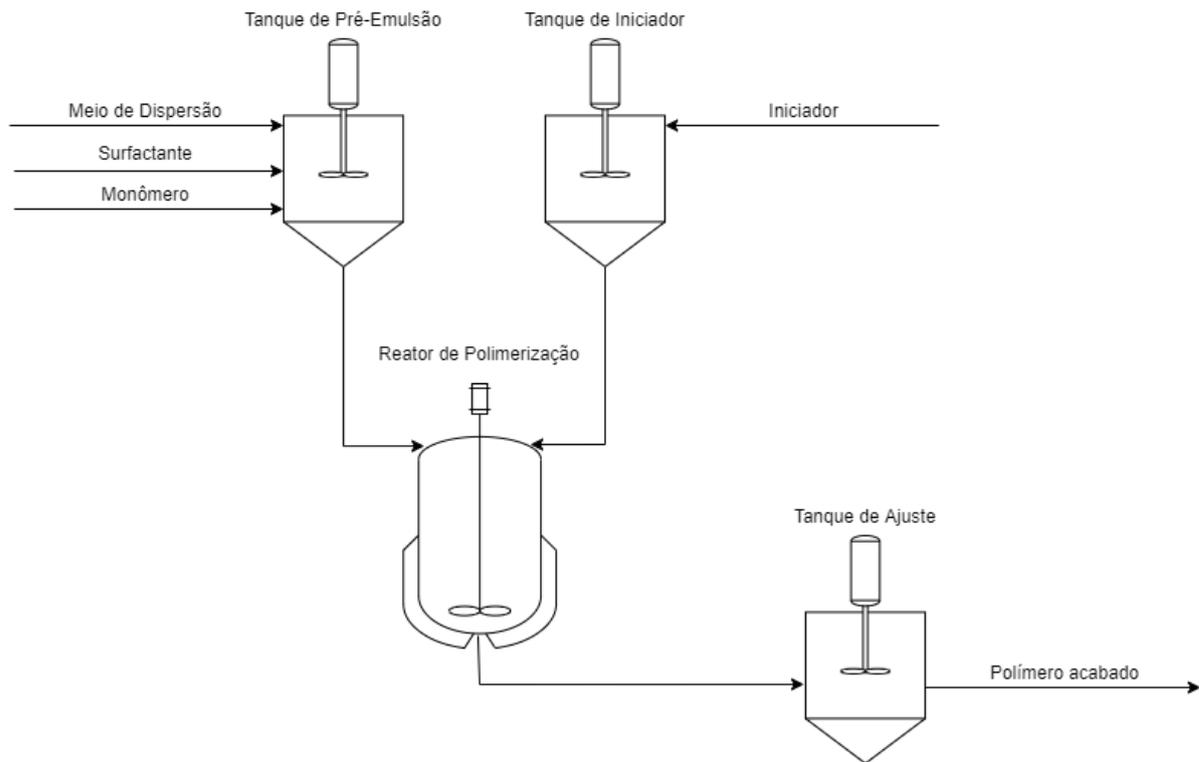
A grande maioria dos processo de polimerização em emulsão são em regime semi-contínuo.

Primariamente, o meio de dispersão, o surfactante e o monômero são alimentados a um tanque de pré-emulsão a fim de serem misturados. Concomitantemente, em um outro tanque, a solução de iniciador também é preparada.

Ao passo que ambas as soluções estejam devidamente homogêneas, inicia-se a alimentação delas ao reator já devidamente aquecido. Terminada a reação, toda a carga do reator segue para um último tanque destinado a acerto de propriedades tais quais teor de sólidos, pH e viscosidade.

A figura 2.2 apresenta um fluxograma simplificado de uma rota para todo este processo.

Figura 3: Fluxograma de simplificado do processo de polimerização em emulsão.



Fonte: Acervo pessoal utilizando o site app.diagrams.net

2.2. Equilíbrio Líquido Vapor

O equilíbrio líquido vapor se trata da condição estabelecida a partir da estabilização das fugacidades de cada uma espécies participantes de sistema multicomponentes com o decorrer do tempo, isto é, quando a taxa de transferência de moléculas de uma fase para a outra se dá de forma constante. (DE ABREU, 2019)

No equilíbrio líquido-vapor há a coexistência de fases distintas. Diagramas de fases que descrevem a variação da composição com a temperatura e pressão podem ser obtidos. (SMITH, 2007)

2.2.1. Equação Gamma – Phi simplificada e coeficiente de atividade

A equação Gamma- Phi prevê comportamentos relacionados à composição de misturas assumindo que as fases de vapor e líquido não se comportam de maneira ideal (SMITH, 2007). Ela é dada conforme a equação 13.

$$y_i \phi_i P = x_i \gamma_i P_i^{Sat} \quad (13)$$

Porém quando se trata de sistemas a baixas pressões, tal qual ocorre durante a polimerização em emulsão, a fase vapor apresenta uma dinâmica de idealidade possibilitando uma simplificação da equação Gamma-Phi (SMITH, 2007). Esta simplificação é apresentada pela equação 14.

$$y_i P = x_i \gamma_i P_i^{Sat} \quad (14)$$

2.2.2. Modelos para o coeficiente de atividade

Existem diversas correlações para cálculo do coeficiente de atividade disponíveis na literatura. Cada uma delas foi elaborada com o intuito de modelar um diferente pacote de fenômenos inerentes a um processo e em diferentes contextos históricos.

Este trabalho foca em três modelos que, por suas motivações de parametrização, se configuram como bons candidatos a modelar um processo de polimerização em emulsão conforme será discutido a seguir.

Modelo de Wilson: Este conjunto de equações foi proposto em 1964 levando em consideração coeficientes de atividade para diluição infinita das espécies da solução, considerando a composição local. Neste é levado em conta tanto o tamanho das moléculas quanto as interações intermoleculares. (WILSON, 1964).

O modelo foi parametrizado visando complementar a correlação de Van Laar para o coeficiente de atividade uma vez que esta apresentava altos desvios em sistemas diluídos que são típicos dos processos de polimerização em emulsão.

Modelo NRTL: O modelo NRTL (Non-Random Two-Liquid), desenvolvido por Renon e Prausnitz (1968), assim como o modelo de Wilson, aborda a ideia de composição local. Porém, este modelo abrange a possibilidade de cálculos de equilíbrio envolvendo duas fases em estado líquido. (RENON, 1968)

Modelo UNIFAC: O método para determinação do coeficiente de atividade para o equilíbrio líquido-vapor, utilizando o modelo UNIFAC, está baseado nas contribuições dos grupos constituintes das moléculas presentes na mistura.

Esta avaliação das interações entre grupos distintos foi proposta por Langmuir no ano de 1925, baseado no fato de que, apesar de haver milhares de componentes químicos de interesse industrial, o número de grupos funcionais que constituem esses componentes é muito menor. Assim, as interações físicas de Van der Waals que ocorrem entre duas ou mais moléculas podem ser calculadas como a soma das interações entre os grupos funcionais que constituem essas moléculas. Esta é uma forma aproximada de prever propriedades de compostos a partir do conhecimento das propriedades de seus grupos. (SCHUHLI, 2007)

2.3.Cromatografia Gasosa

A cromatografia gasosa se trata do método físico químico empregado para a identificação de espécies químicas em misturas composto por duas fases, uma móvel e uma estacionária.. Os resultados são obtidos a partir de uma análise da velocidade com que os componentes da mistura são transportados ao longo de uma fase estacionário por um líquido ou gás da fase móvel (HITES,1997).

Este método pode ser aplicado para realizar análises do tipo qualitativo e quantitativo. Na análise qualitativa, esta metodologia é essencialmente utilizada para detectar a presença ou ausência de determinados componentes numa mistura, desde que as amostras não sejam muito complexas e os compostos a detectar sejam conhecidos.

Para determinar a composição de misturas complexas recorre-se, normalmente, às técnicas hifenizadas, em que um espectrômetro de massa (MS) ou um detector de ultravioleta (UV) é acoplado ao cromatógrafo, de modo a conseguir identificar as várias espécies presentes. Já na análise quantitativa compara-se a área do pico de um padrão, num cromatograma, com a área do pico originado por um composto é possível determinar a quantidade presente nessa amostra.(QUEIROZ et al, 2015).

Na Cromatografia Gasosa (CG) os componentes da amostra são vaporizados no injetor e, então, são introduzidos na cabeça da coluna cromatográfica. A eluição é feita por um fluxo constante da fase móvel gasosa. No trajeto da amostra pela coluna, esta é separada em consequência de sua partição e interação das moléculas entre uma fase móvel gasosa e uma fase estacionária líquida.

3. OBJETIVO

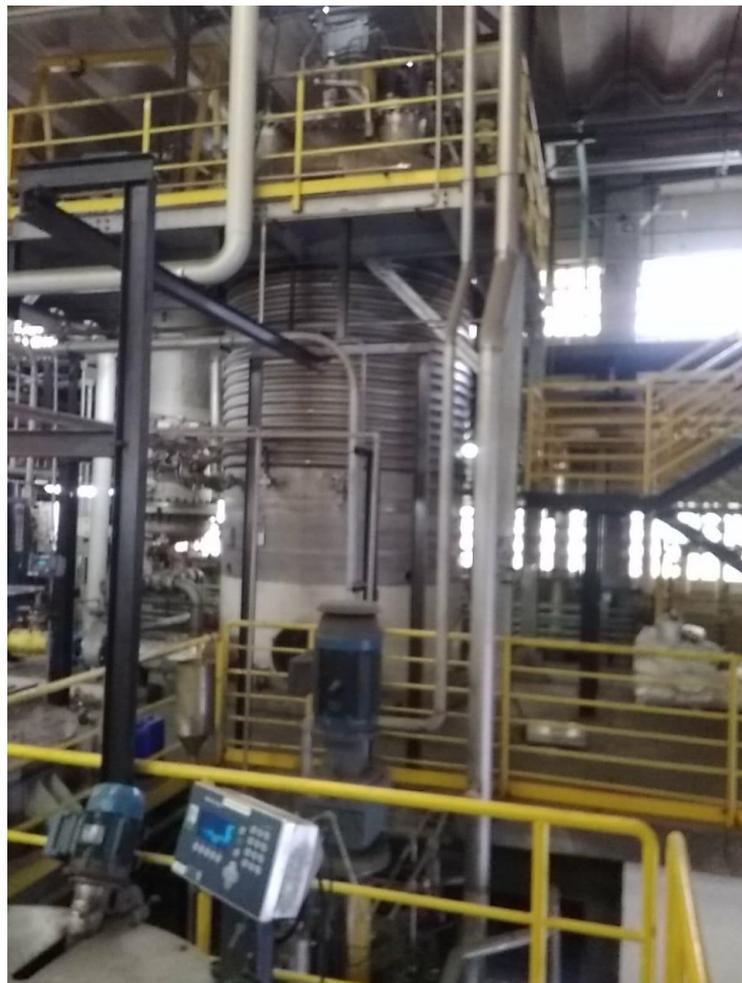
O objetivo deste trabalho foi desenvolver uma análise do perfil de consumo do Acetato de Vinila durante a etapa de cocção de um produto real sintetizado industrialmente a fim de avaliar se o tempo de cocção pode ser reduzido.

Além disso foram realizadas análises de sensibilidade para os efeitos de pressão e temperatura sobre o teor de monômero livre após o término da polimerização utilizando três correlações diferentes para o coeficiente de atividade.

4. METODOLOGIA EXPERIMENTAL

A unidade experimental foi o reator semicontínuo apresentado pela figura 4. O vaso possui 27 m³ de capacidade e camisa de resfriamento atendida por água de torre.

Figura 4: Reator semicontínuo de polimerização em emulsão.



Fonte: Acervo pessoal

Durante a produção de um lote de PVA no reator, aguardou-se terminar a adição da pré-emulsão e da solução catalisadora e, imediatamente após isto, iniciou-se a coleta de amostras de 500 g, por meio da válvula de amostragem apresentada pela figura 5, a cada 10 minutos durante a primeira hora de tempo de cocção praticada para a produção do polímero.

Figura 5: Válvula de amostragem.



Fonte: Acervo pessoal.

A cada uma das 7 amostras, assim que coletadas, foram adicionados 5 mg, equivalente a 10 ppm, de Metil Eter de Hidroquinona (MEHQ) a fim de interromper a polimerização do Acetato de Vinila.

Logo após preparou-se as ampolas que foram analisadas no cromatógrafo gasoso. A preparação destas ampolas deu-se da seguinte maneira:

- Com uma pipeta Pasteur, pesou-se 1g de cada uma das amostras inibidas com MEHQ no interior de uma pré-ampola de plástico;

- Adicionou-se 70 mL de água destilada e homogeneizou-se esta nova solução;
- Em uma ampola de vidro, pipetou-se 5 mL desta solução e inseriu-se todas as amostras no carrossel do cromatógrafo gasoso Agilent 7697A Headspace Sampler (Figura 4.3);

Figura 6: Cromatógrafo gasoso Agilent 7697A Headspace Sampler.



Fonte:Acervo pessoal.

Visando obter maior acurácia na detecção do Acetato de Vinila, também foi preparada uma oitava ampola com 70 mL de água destilada e 2 mL de Acetato de Vinila. Desta forma, havia uma solução com o monômero puro em meio às demais a fim de facilitar a identificação do pico de interesse.

Os resultados completos da cromatografia gasosa foram exportados para arquivos PDF e estão disponíveis no apêndice.

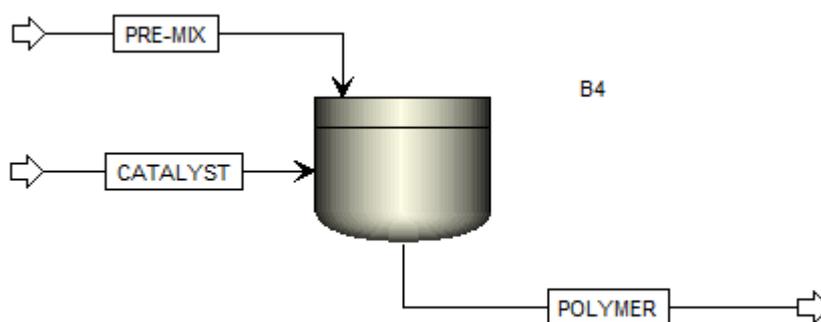
5. SIMULAÇÃO COMPUTACIONAL

As simulações foram realizadas no software Aspen Plus V10. Seguindo os propósitos definidos na seção 3, simulou-se um processo semicontínuo de polimerização em emulsão supondo a existência de equilíbrio líquido vapor no interior do vaso, a princípio, durante a etapa de reação.

Utilizou-se água como meio de dispersão, Persulfato de Potássio como iniciador, Dodecil Sulfato de Sódio como surfactante e Acetato de Vinila como monômero. As correntes foram adicionadas ao reator em um intervalo de 4 horas.

A figura 7 apresenta o fluxograma do processo inserido no programa computacional.

Figura 7: Flowsheet do Aspen Plus para o processo de polimerização em emulsão.



Fonte: Acervo pessoal.

Foram realizadas 3 simulações alterando apenas os modelos termodinâmicos para cálculo do coeficiente de atividade na etapa de especificação de métodos em cada uma delas. Os parâmetros inerentes a cada modelo termodinâmico foram aqueles contidos na própria biblioteca interna do Aspen Plus.

Por razões de confidencialidade, as composições mássicas de cada uma das correntes de processo bem como suas vazões mássicas foram atribuídas a partir de uma aproximação do que é praticado no polímero que fora produzido no momento da coleta das amostras para a cromatografia gasosa.

O quadro 2 apresenta os valores de fração mássica de cada um dos componentes de processos nas correntes criadas:

Quadro 2: Composição das correntes de alimentação do reator da simulação.

Componente	Corrente	Vazão Mássica [Kg/h]		Fração Mássica	
		Pre-mix	Catalyst	Pre-mix	Catalyst
Água	Pre-mix e Catalyst	2000	80	0,32	0,965
Acetato de Vinila	Pre-mix			0,59	0
Dodecil Sulfato de Sódio	Pre-mix			0,09	0
Persulfato de Potássio	Catalyst			0	0,035

No que diz respeito às configurações do reator (bloco B4) prezou-se pela fidelidade entre a simulação e o estudo real. Sendo assim, o equipamento foi configurado para operar isotermicamente a uma temperatura de 80°C e uma pressão de 1,2 bara.

Os parâmetros cinéticos apresentados na seção de revisão bibliográfica foram aplicados para todas as 3 simulações. O mecanismo cinético escolhido foi lei de potência (power law) e o tempo de reação foi de 4 horas.

Uma vez convergidas cada uma das simulações reacionais, adicionou-se um tambor de flash alimentado pela corrente POLYMER de modo a simular o equilíbrio líquido-vapor durante o tempo de cocção. Os parâmetros de operação foram idênticos aos postulados para o reator, isto é, temperatura de 80°C e pressão de 1,2 bara.

Para simular os tempos de cocção variou-se a vazão da corrente POLYMER para que o tempo espacial no tambor de Flash fosse igual ao tempo em que cada amostra física fora coletada. Desta forma, nesta etapa das simulações, os fenômenos de equilíbrio líquido-vapor estavam sendo levados em conta tanto na etapa de alimentação das correntes bem como na etapa de cocção.

Feitas as simulações coletou-se os dados de teor mássico de Acetato de Vinila na fase líquida na corrente de polímero.

Os resultados são apresentados e discutidos na própria seção.

6. RESULTADOS E DISCUSSÕES

O quadro 3 apresenta os resultados para o teor mássico de Acetato de Vinila aferido pela cromatografia gasosa nas sete amostras coletadas.

Quadro 3: Resultados para o teor de monômero residual aferidos pela cromatografia gasosa.

Amostra	Tempo de cocção [min]	Teor Mássico de Acetato de Vinila [ppm]
0	0	688,97 ± 2
1	10	605,38 ± 2
2	20	599,80 ± 2
3	30	559,47 ± 2
4	40	519,41 ± 2
5	50	447,48 ± 2
6	60	427,65 ± 2

Foi realizada apenas uma réplica da análise cromatográfica.

Conforme esperado, o teor de Acetato de Vinila apresentou diminuição ao longo do tempo como reflexo da reação.

O quadro 4 apresenta os valores do teor mássico de de Acetato de Vinila na corrente de fundo do flash para cada um dos tempos de espaciais e todas as simulações:

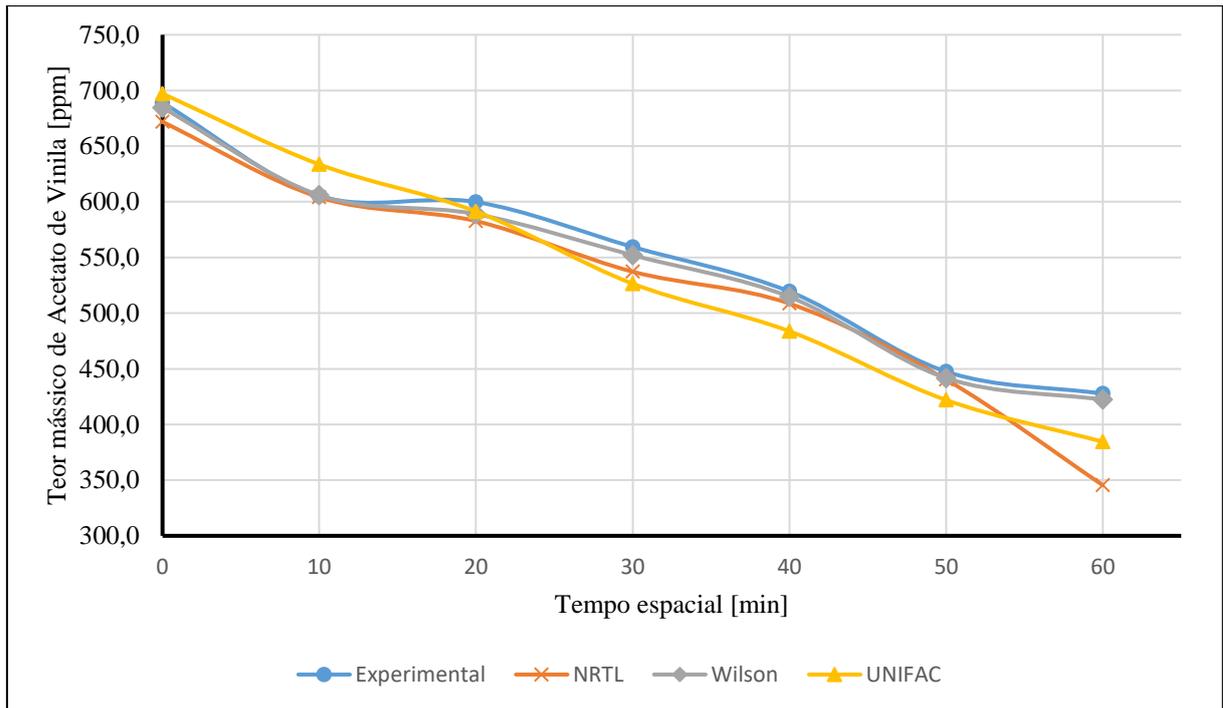
Quadro 4: Teores mássicos de Acetato de Vinila na corrente de fundo do tambor de flash em cada uma das simulações.

Tempo de cocção [min]	Teor Mássico de Acetato de Vinila NRTL [ppm]	Teor Mássico de Acetato de Vinila Wilson [ppm]	Teor Mássico de Acetato de Vinila UNIFAC [ppm]
0	671,77	684,40	697,15
10	604,10	605,89	633,57
20	582,66	588,96	591,32
30	537,23	552,00	526,46
40	508,59	514,65	483,74
50	440,30	441,67	421,94
60	345,44	422,27	384,47

As simulações representaram bem o comportamento dos dados obtidos experimentalmente, uma vez que, quanto maior o tempo de retenção no interior do flash, menor a quantidade de Acetato de Vinila presente na corrente de fundo.

Os dados apresentados pelos quadros 3 e 4 foram plotados no gráfico apresentado na figura 8.

Figura 8: Teor mássico de Acetato de Vinila versus tempo espacial



Vê-se pela figura que todos os modelos termodinâmicos descrevem os dados experimentais de maneira satisfatória. Para fazer a escolha de qual deles seria utilizado para realizar as análises de sensibilidade, calculou-se o desvio percentual para cada um dos ensaios em relação aos dados experimentais. Os resultados deste cálculos são apresentados pelo quadro 5:

Quadro 5: Desvios percentuais e médios para cada uma simulações.

Amostra [min]	Desvio - NRTL	Desvio – Wilson	Desvio UNIFAC
0	2,50%	0,66%	1,19%
10	0,21%	0,08%	4,66%
20	2,86%	1,81%	1,41%
30	3,98%	1,34%	5,90%
40	2,08%	0,92%	6,87%
50	1,60%	1,30%	5,71%
60	19,22%	1,26%	10,10%
Média	4,64%	1,05%	5,12%

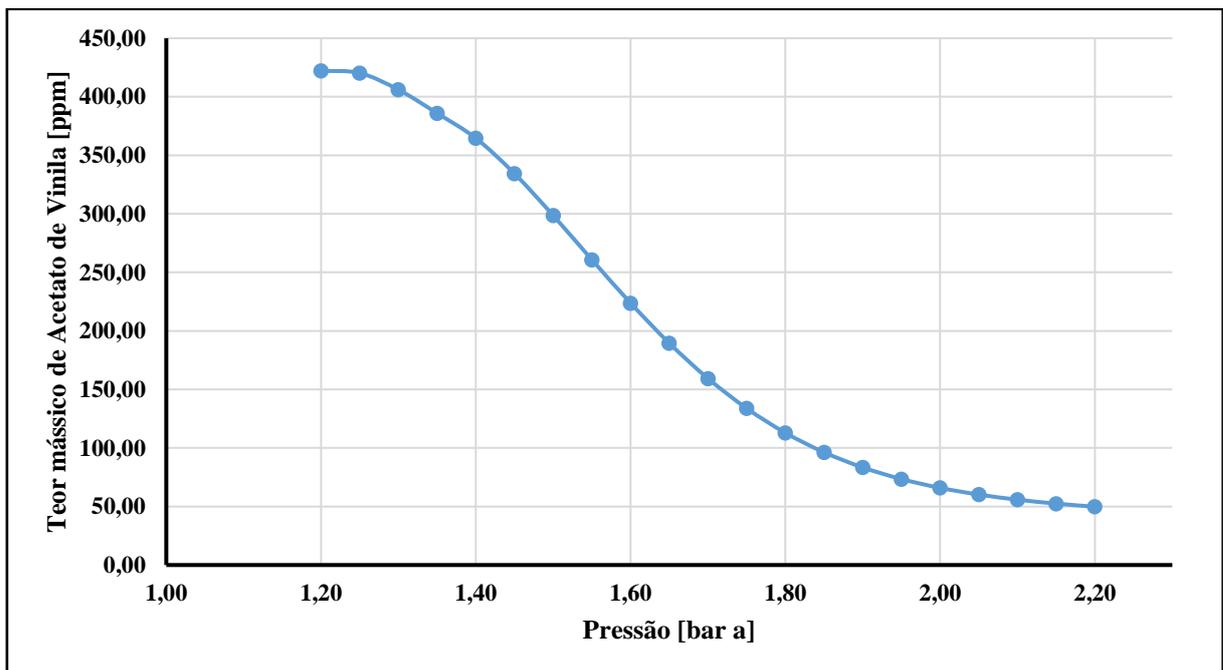
Após a análise dos resultados apresentados pelo quadro 5, escolheu-se o modelo termodinâmico de Wilson para realizar a análise de sensibilidade.

Primeiramente fez-se a análise de sensibilidade do teor mássico na corrente de fundo do flash *versus* a pressão para um tempo espacial de 60 minutos no interior do flash, ou seja, ao final de uma hora de cocção.

Visando respeitar limites de segurança de processos, o intervalo de pressão para a análise de sensibilidade foi restringido para valores entre 1,2 e 2,2 bara.

O plot dos dados fornecidos pelo Aspen Plus é apresentado na figura 9.

Figura 9: Gráfico de análise de sensibilidade do teor mássico de Acetato de Vinila *versus* a pressão do flash.



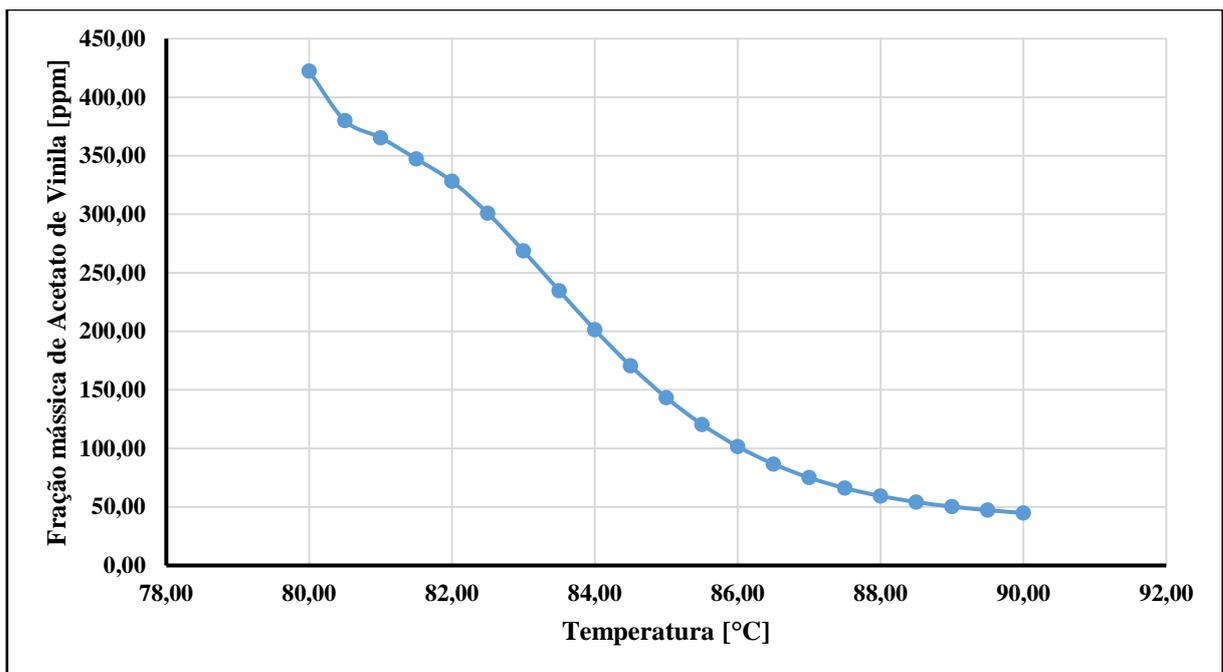
Conforme era esperado, aumentar o *set-point* de pressão do reator durante o tempo de cocção faz com que as moléculas de Acetato de Vinila fiquem aprisionadas na fase líquida e, portanto, disponíveis para a reação de polimerização. Vê-se que um ligeiro aumento, de 1,2 bara para 1,6 bara, na pressão do reator durante o tempo de cocção reduz em 47% o valor do teor mássico de Acetato de Vinila no meio reacional após 60 minutos de reação.

Em seguida, fez-se a análise de sensibilidade do teor mássico na corrente de fundo do flash *versus* a temperatura para um tempo espacial de 60 minutos no interior do flash.

Novamente, visando respeitar limites de segurança de processos, o intervalo de pressão para a análise de sensibilidade foi restringido para valores entre 80 e 90°C .

O plot dos dados fornecidos pelo Aspen Plus é apresentado na figura 10.

Figura 10: Gráfico de análise de sensibilidade do teor mássico de Acetato de Vinila versus a temperatura do flash.



Mais uma vez, conforme era esperado, aumentar o *set-point* de temperatura do reator durante o tempo de cocção manipula as constantes cinéticas e aumenta o número de choques efetivos entre as moléculas de Acetato de Vinila na fase líquida e, portanto, aumentando a conversão da reação de polimerização. Constatase que um ligeiro aumento de 5°C, de 80°C para 85°C, na temperatura do reator durante o tempo de cocção reduz em 66% o valor do teor mássico de Acetato de Vinila no meio reacional após 60 minutos de reação.

7. CONCLUSÕES

A análise das simulações realizadas e sua comparação com os dados experimentais mostraram que todos os modelos de coeficiente de atividade testados representam de forma satisfatória o equilíbrio líquido-vapor durante a etapa de cocção do PVA.

Além disso, as análises de sensibilidade de pressão e temperatura mostraram que aumentar o set-point de pressão e temperatura no interior do reator, respeitando limites de segurança, dificulta a fuga das moléculas de Acetato de Vinila da fase líquida e privilegia a reação de polimerização respectivamente. Desta forma, garante-se que mais espécies monoméricas estejam disponíveis para serem convertidas em polímero, aumentando a conversão do processo e reduzindo a perda de material por evaporação.

Não se pôde confirmar experimentalmente a hipótese de que um aumento da pressão no interior do vaso durante o tempo de cocção consegue acelerar a chegada do produto à especificação de monômero residual devido a não existência da produção de uma novo lote do mesmo produto durante a escrita deste trabalho.

Finalmente, viu-se que o modelo termodinâmico de Wilson correlaciona de maneira satisfatória a fase líquida existente no interior do reator durante o tempo de cocção uma vez que apresentou um desvio médio de apenas 1,05% em relação aos dados experimentais coletados pela cromatografia gasosa. Esta boa aproximação, credencia o modelo como uma ferramenta para a modelagem do teor de monômero residual nos processos de polimerização em emulsão.

8. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

O estudo realizado foi concebido a partir de uma oportunidade de melhoria de um processo real e para um dos monômeros mais problemáticos do ponto de vista termodinâmico dado o seu baixo ponto de ebulição. Entretanto existe uma vasta gama de outros monômeros carentes de estudos parecidos tal qual o Acrilato de Etila. Sendo assim sugere-se que a abordagem seja estendida a este outro material.

Além disso, sugere-se conduzir ensaios de bancada utilizando pares de pressão e temperatura que acelerem o consumo do Acetato de Vinila durante a polimerização em emulsão tal qual foi proposto neste trabalho.

Também sugere-se realizar a análise de sensibilidade para outros parâmetros de processo a fim de identificar quais outros parâmetros podem ter contribuição substancial na redução do teor de monômero livre em polímeros emulsão. Ademais, atrelado a este assunto, sugere-se conduzir simulações variando tais parâmetros e analisando os resultados das mesmas.

9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

YAMAK, Hale Berber. **Emulsion polymerization: effects of polymerization variables on the properties of vinyl acetate based emulsion polymers**. In: Polymer science. IntechOpen, 2013.

EL-HOSHOUDY, Abdelaziz Nasr Moawed Bakr. **Emulsion polymerization mechanism**. Recent Research in Polymerization, p. 1, 2018.

ERBIL, Yildirim H. **Vinyl acetate emulsion polymerization and copolymerization with acrylic monomers**. CRC press, 2000.

ODIAN G. **Emulsion polymerization, Principles of polymerization**. Fourth edition John Wiley & Sons ,Inc; 2004:350-371

DA CUNHA, L.; Ilundain, P.; Salazar, R.; Alvarez, D.; Barandiaran, M J. & Asua, J. M. - Polymer, 42, p.391, 2001.

HIROTA, Wilson H. et al. **Efeitos da temperatura e do tipo de iniciador na redução do teor de monômero residual durante reações de copolimerização em emulsão**. Polímeros, v. 14, p. 51-56, 2004.

ANDERSON, L. L. & Brouwer, W. M. - Coating Tech., 68, p.75, (1996).

KEMMERE, Maria Francisca et al. **Batch emulsion polymerization: a chemical engineering approach**. Hungarian Journal of Industrial Chemistry, v. 1, 1999.

GU, Kai; XU, Xiao Di; ZHAO, Ming. **Simulation for polymerization process of styrene butadiene rubber (SBR)**. In: Advanced Materials Research. Trans Tech Publications Ltd, 2011. p. 1661-1667.

HARSONO, Iwan; HINDARSO, Herman; INDRASWATI, Nani. **Base Case Simulation of a Semi-Batch Emulsion Copolymerization Process**. ASEAN Journal of Chemical Engineering, v. 6, n. 2, p. 82-90.

FRIIS, Nils; NYHAGEN, L. **A kinetic study of the emulsion polymerization of vinyl acetate**. Journal of Applied Polymer Science, v. 17, n. 8, p. 2311-2327, 1973.

DE ABREU, V. A. et al. **Avaliação do Equilíbrio Líquido Vapor de uma Mistura de Etanol + Tolueno à Temperatura Constante Utilizando Simulação Numérica em Matlab Para Modelos de Composições Locais**. 2019

Hites R.A. **Handbook of Instrumental Techniques for Analytical Chemistry**, Chapter 31-Gas Chromatography-Mass Spectrometry, 1997.

AULA 15 - **Análise de Sensibilidade em Simulação de Processos**. Direção de Lucas Bonfim. Roteiro: Lucas Bonfim. Londrina, 2020. (45 min.), son., color. Legendado. Disponível em: https://www.youtube.com/watch?v=NeFBMLuVD_o&t=817s&ab_channel=ProfessorLucasBonfim. Acesso em: 15 out. 2021.

RENON, Henri; PRAUSNITZ, John M. **Local compositions in thermodynamic excess functions for liquid mixtures**. AIChE journal, v. 14, n. 1, p. 135-144, 1968.

SMITH, J. M., NESS, V. H. C. e ABBOTT, M. M. **Introdução à Termodinâmica da Engenharia Química**, 7a Ed., LTC – Livros Técnicos e Científicos Editora, Rio de Janeiro, 2007.

WILSON, Grant M. Vapor-liquid equilibrium. XI. **A new expression for the excess free energy of mixing**. Journal of the American Chemical Society, v. 86, n. 2, p. 127-130, 1964.

LEVENSPIEL, Octave. **Termodinâmica amistosa para engenheiros**. Editora Blucher, 2002.

APÊNDICES

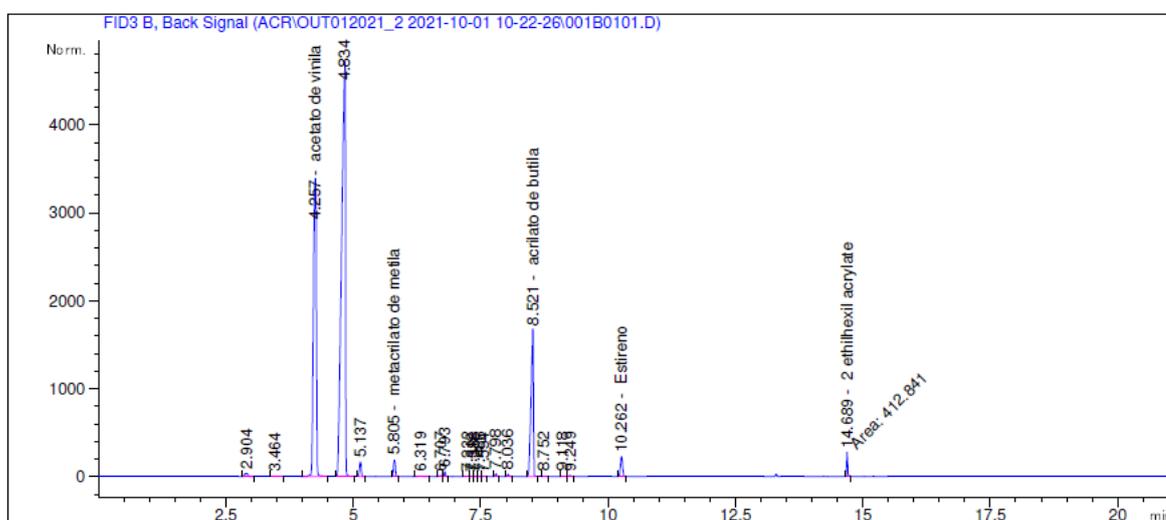
Resultados do cromatógrafo gasoso

Amostra 0

Sample Name: N-0

```
=====
Acq. Operator   : SISTEMA                      Seq. Line :    1
Acq. Instrument : GC                          Location  : Vial 1
Injection Date  : 01-Oct-21 10:38:40 AM      Inj       :    1
                                           Inj Volume: 0 µl
=====
```

Additional Info : Peak(s) manually integrated



External Standard Report

```
Sorted By           : Signal
Calib. Data Modified : 22-Jun-21 7:45:43 AM
Multiplier          : 1.0000
Dilution            : 1.0000
Do not use Multiplier & Dilution Factor with ISTDs
```

Signal 1: FID3 B, Back Signal

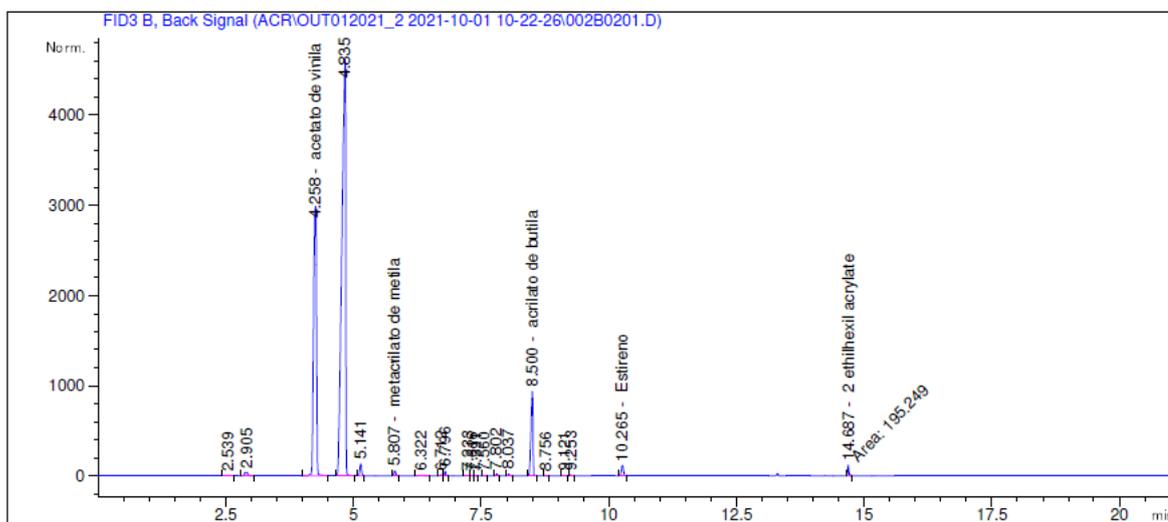
RetTime [min]	Type	Area [pA*s]	Amt/Area	Amount [ppm]	Grp	Name
4.257	BB	1.36404e4	5.05099e-2	688.97455		acetato de vinila
4.390		-	-	-		acrilonitrila
5.649		-	-	-		acrilato de etila
5.805	BB	471.73740	5.71735e-2	29.66798		metacrilato de metila
8.521	VB	5587.68311	2.24962e-1	2262.62530		acrilato de butila
10.262	BB	683.07629	2.06066e-1	323.74556		Estireno
14.689	MM	412.84061	3.82178e-1	457.55809		2 ethilhexil acrylate
15.270		-	-	-		Vinil Versatico

Totals : 3762.57148

Amostra 1

Sample Name: N-1

```
=====
Acq. Operator   : SISTEMA                      Seq. Line :    2
Acq. Instrument : GC                          Location  : Vial 2
Injection Date  : 01-Oct-21 11:06:42 AM      Inj       :    1
                                           Inj Volume: 0 µl
=====
```



External Standard Report

```
Sorted By           : Signal
Calib. Data Modified : 22-Jun-21 7:45:43 AM
Multiplier          : 1.0000
Dilution            : 1.0000
Do not use Multiplier & Dilution Factor with ISTDs
```

Signal 1: FID3 B, Back Signal

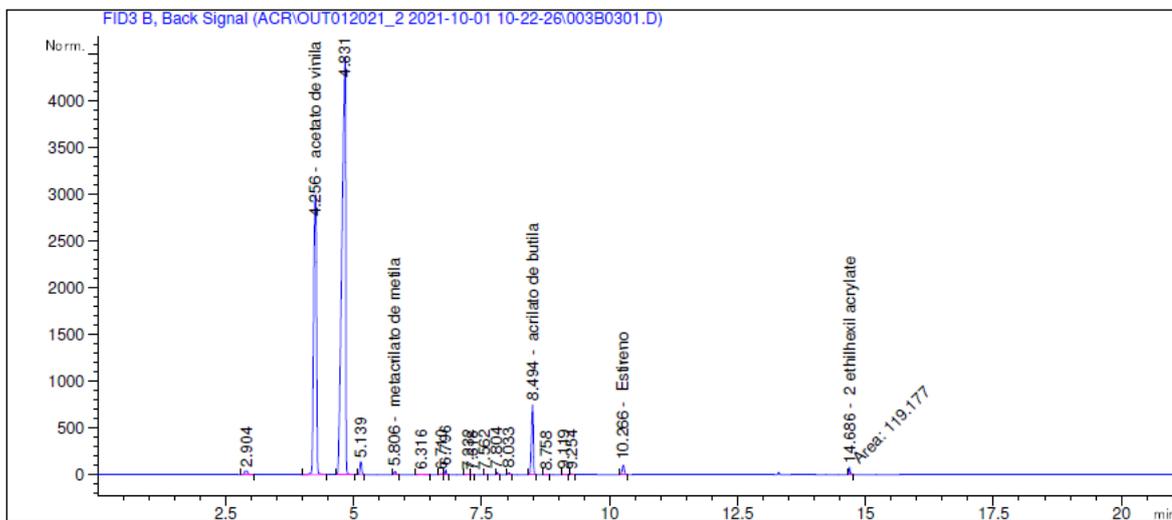
RetTime [min]	Type	Area [pA*s]	Amt/Area	Amount [ppm]	Grp	Name
4.258	BB	1.19972e4	5.04605e-2	605.38516		acetato de vinila
4.390		-	-	-		acrilonitrila
5.649		-	-	-		acrilato de etila
5.807	BB	127.61379	8.62499e-2	12.10734		metacrilato de metila
8.500	BB	2570.10254	2.17412e-1	1005.78784		acrilato de butila
10.265	BB	349.08911	2.59317e-1	208.20675		Estireno
14.687	MM	195.24925	3.16254e-1	179.07017		2 ethilhexil acrylate
15.270		-	-	-		Vinil Versatico

Totals : 2010.55726

Amostra 2

Sample Name: N-2

```
=====
Acq. Operator   : SISTEMA                      Seq. Line :    3
Acq. Instrument : GC                          Location  : Vial 3
Injection Date  : 01-Oct-21 11:34:40 AM      Inj       :    1
                                                Inj Volume: 0 µl
=====
```



External Standard Report

```
Sorted By           : Signal
Calib. Data Modified : 22-Jun-21 7:45:43 AM
Multiplier          : 1.0000
Dilution            : 1.0000
Do not use Multiplier & Dilution Factor with ISTDs
```

Signal 1: FID3 B, Back Signal

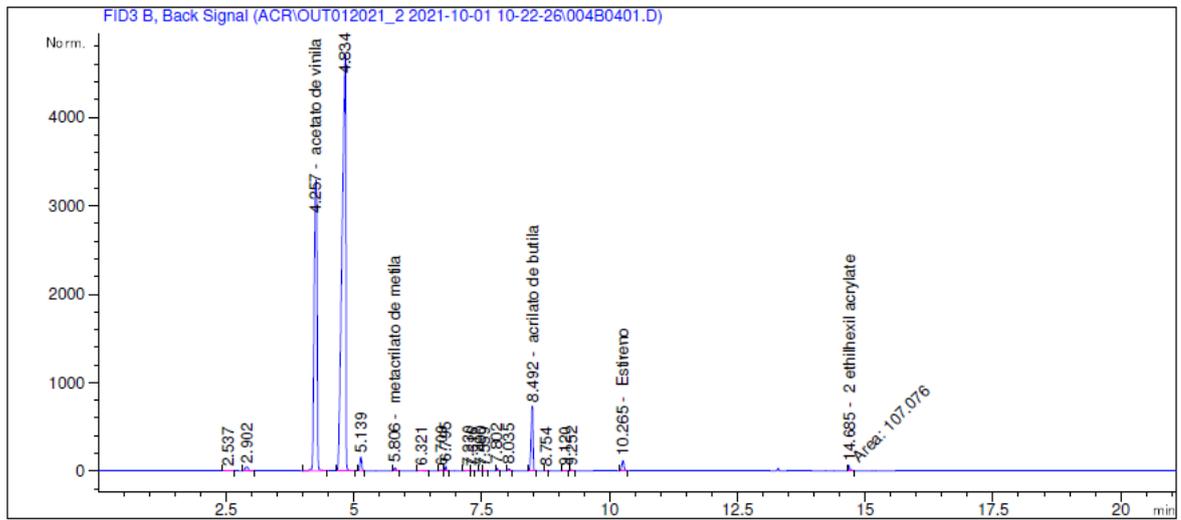
RetTime [min]	Type	Area [pA*s]	Amt/Area	Amount [ppm]	Grp	Name
4.256	BB	1.18875e4	5.04567e-2	599.80377		acetato de vinila
4.390		-	-	-		acrilonitrila
5.649		-	-	-		acrilato de etila
5.806	BB	89.23614	1.03392e-1	10.14893		metacrilato de metila
8.494	BB	1911.80518	2.12598e-1	731.60368		acrilato de butila
10.266	BB	304.77557	2.75152e-1	192.87702		Estireno
14.686	MM	119.17743	2.36415e-1	81.70838		2 ethilhexil acrylate
15.270		-	-	-		Vinil Versatico

Totals : 1616.14178

Amostra 3

Sample Name: N-3

```
=====
Acq. Operator   : SISTEMA                               Seq. Line :    4
Acq. Instrument : GC                                   Location  : Vial 4
Injection Date  : 01-Oct-21 12:02:40 PM              Inj       :    1
                                                    Inj Volume: 0 µl
=====
```



External Standard Report

```
Sorted By           : Signal
Calib. Data Modified : 22-Jun-21 7:45:43 AM
Multiplier          : 1.0000
Dilution            : 1.0000
Do not use Multiplier & Dilution Factor with ISTDs
```

Signal 1: FID3 B, Back Signal

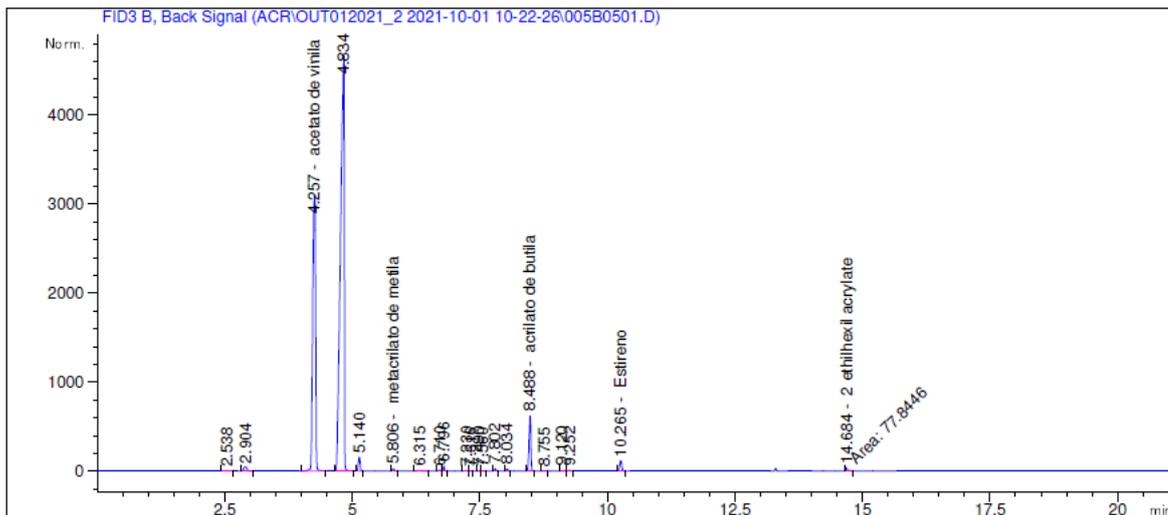
RetTime [min]	Type	Area [pA*s]	Amt/Area	Amount [ppm]	Grp	Name
4.257	BB	1.30604e4	5.04939e-2	559.47193		acetato de vinila
4.390		-	-	-		acrilonitrila
5.649		-	-	-		acrilato de etila
5.806	BB	86.54102	1.05167e-1	10.01140		metacrilato de metila
8.492	BB	1891.13123	2.12393e-1	722.99287		acrilato de butila
10.265	BB	355.56503	2.57333e-1	210.44701		Estireno
14.685	MM	107.07618	2.13256e-1	66.22040		2 ethilhexil acrylate
15.270		-	-	-		Vinil Versatico

Totals : 1669.14361

Amostra 4

Sample Name: N-4

```
=====
Acq. Operator   : SISTEMA                      Seq. Line :    5
Acq. Instrument : GC                          Location  : Vial 5
Injection Date  : 01-Oct-21 12:30:41 PM       Inj       :    1
                                           Inj Volume: 0 µl
=====
```



External Standard Report

```
Sorted By           :      Signal
Calib. Data Modified :      22-Jun-21 7:45:43 AM
Multiplier          :      1.0000
Dilution            :      1.0000
Do not use Multiplier & Dilution Factor with ISTDs
```

Signal 1: FID3 B, Back Signal

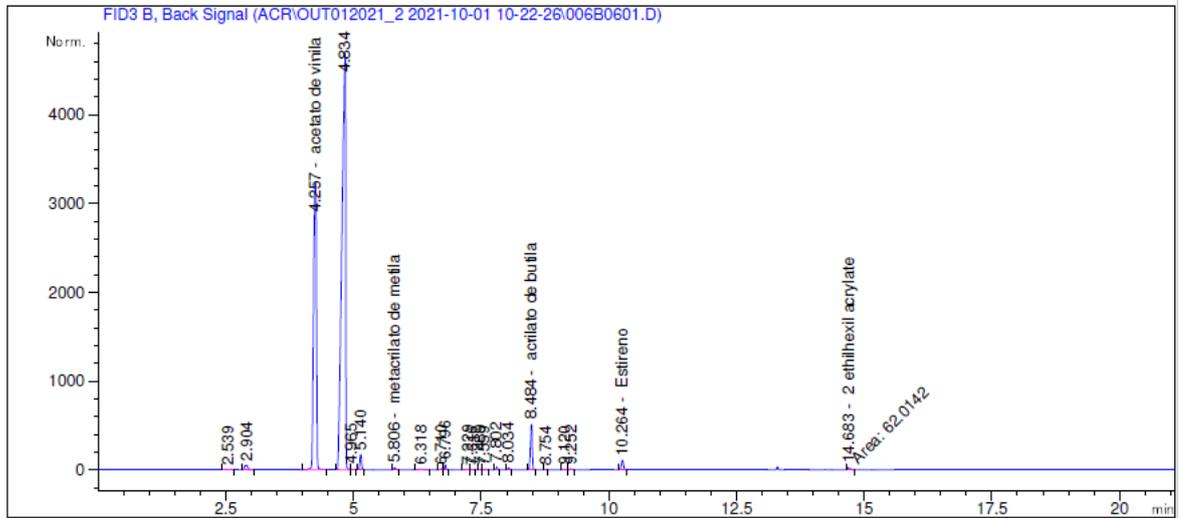
RetTime [min]	Type	Area [pA*s]	Amt/Area	Amount [ppm]	Grp	Name
4.257	BB	1.22730e4	5.04697e-2	519.41642		acetato de vinila
4.390		-	-	-		acrilonitrila
5.649		-	-	-		acrilato de etila
5.806	BB	66.49198	1.22890e-1	8.98830		metacrilato de metila
8.488	BB	1532.88733	2.07953e-1	573.78249		acrilato de butila
10.265	BB	352.34821	2.58309e-1	209.33419		Estireno
14.684	MM	77.84464	1.27610e-1	28.80793		2 ethilhexil acrylate
15.270		-	-	-		Vinil Versatico

Totals : 1440.32932

Amostra 5

Sample Name: N-5

```
=====
Acq. Operator   : SISTEMA                      Seq. Line :    6
Acq. Instrument : GC                          Location  : Vial 6
Injection Date  : 01-Oct-21 12:58:39 PM      Inj       :    1
                                           Inj Volume: 0 µl
=====
```



External Standard Report

```
Sorted By      : Signal
Calib. Data Modified : 22-Jun-21 7:45:43 AM
Multiplier     : 1.0000
Dilution       : 1.0000
Do not use Multiplier & Dilution Factor with ISTDs
```

Signal 1: FID3 B, Back Signal

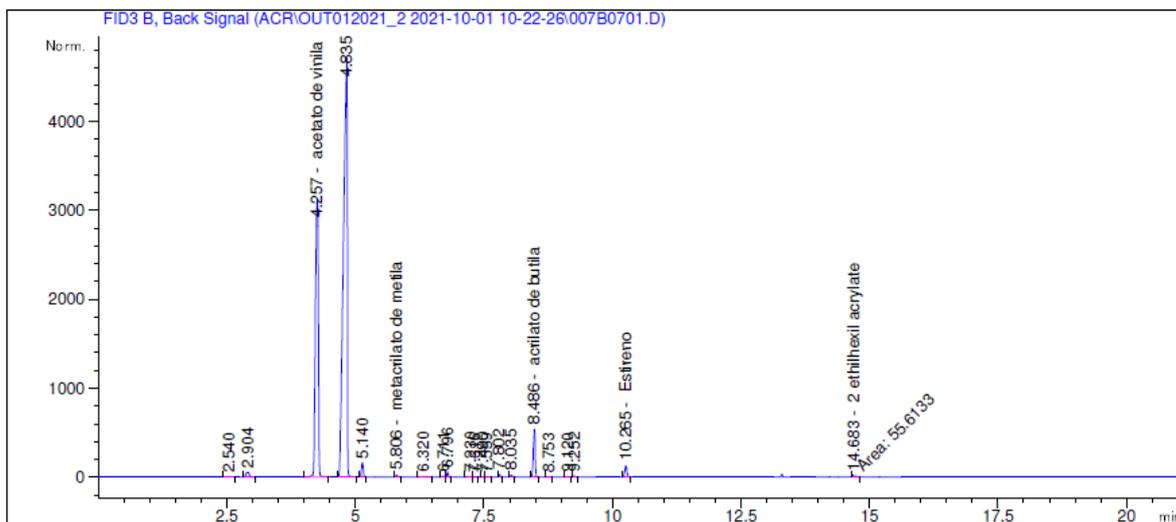
RetTime [min]	Type	Area [pA*s]	Amt/Area	Amount [ppm]	Grp	Name
4.257	BB	1.28248e4	5.04870e-2	447.48434		acetato de vinila
4.390		-	-	-		acrilonitrila
5.649		-	-	-		acrilato de etila
5.806	BB	53.41703	1.41614e-1	8.32108		metacrilato de metila
8.484	BB	1248.53625	2.02615e-1	455.34884		acrilato de butila
10.264	BB	322.10211	2.68442e-1	198.87092		Estireno
14.683	MM	62.01422	4.75258e-2	8.54710		2 ethilhexil acrylate
15.270		-	-	-		Vinil Versatico

Totals : 1118.57228

Amostra 6

Sample Name: N-6

```
=====
Acq. Operator   : SISTEMA                      Seq. Line :    7
Acq. Instrument : GC                          Location  : Vial 7
Injection Date  : 01-Oct-21 1:26:40 PM        Inj       :    1
                                           Inj Volume: 0 µl
=====
```



External Standard Report

```
Sorted By           :      Signal
Calib. Data Modified :      22-Jun-21 7:45:43 AM
Multiplier          :      1.0000
Dilution            :      1.0000
Do not use Multiplier & Dilution Factor with ISTDs
```

Signal 1: FID3 B, Back Signal

RetTime [min]	Type	Area [pA*s]	Amt/Area	Amount [ppm]	Grp	Name
4.257	BB	1.24349e4	5.04749e-2	427.64923		acetato de vinila
4.390		-	-	-		acrilonitrila
5.649		-	-	-		acrilato de etila
5.806	BB	50.94497	1.46235e-1	8.19493		metacrilato de metila
8.486	BB	1337.27441	2.04524e-1	492.30873		acrilato de butila
10.265	BB	376.43530	2.51405e-1	217.66683		Estireno
14.683	MM	55.61333	2.20001e-3	3.54814e-1		2 ethilhexil acrylate
15.270		-	-	-		Vinil Versatico

Totals : 1146.17454

Resultados da análise de sensibilidade do teor mássico versus a pressão

Pressão [bar a]	Teor mássico de Acetato de Vinila na fase líquida [ppm]
1,20	422,27
1,25	420,27
1,30	406,03
1,35	385,95
1,40	364,60
1,45	334,31
1,50	298,59
1,55	260,80
1,60	223,75
1,65	189,51
1,70	159,34
1,75	133,82
1,80	112,93
1,85	96,30
1,90	83,36
1,95	73,43
2,00	65,90
2,05	60,18
2,10	55,82
2,15	52,45
2,20	49,80

Resultados da análise de sensibilidade do teor mássico versus a temperatura.

Temperatura [°C]	Teor mássico de Acetato de Vinila na fase líquida [ppm]
80,00	422,27
80,50	380,04
81,00	365,43
81,50	347,36
82,00	328,14
82,50	300,88
83,00	268,73
83,50	234,72
84,00	201,38
84,50	170,56
85,00	143,41
85,50	120,44
86,00	101,64
86,50	86,67
87,00	75,02
87,50	66,09
88,00	59,31
88,50	54,16
89,00	50,24
89,50	47,21
90,00	44,82