

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO TECNOLÓGICO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

MARCELO ESPOSITO

**MONITORAMENTO DE REAÇÕES DE HOMOPOLIMERIZAÇÃO EM
EMULSÃO ATRAVÉS DE TÉCNICAS CALORIMÉTRICAS**

Florianópolis

2006

MARCELO ESPOSITO

**MONITORAMENTO DE REAÇÕES DE HOMOPOLIMERIZAÇÃO EM
EMULSÃO ATRAVÉS DE TÉCNICAS CALORIMÉTRICAS**

Dissertação de Mestrado em Engenharia Química
Para a obtenção do Título de Mestre em Engenharia Química
Universidade Federal de Santa Catarina
Centro Tecnológico
Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos
Pós-Graduação em Engenharia Química

Orientador: Prof. Dr. Pedro Henrique Hermes de Araújo
Co-Orientador: Prof. Dr. Ricardo Antonio Francisco Machado

Florianópolis

2006

*A meus pais e irmãos,
pelo apoio constante em todos os sentidos*

AGRADECIMENTOS

Ao programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina, seus professores e funcionários;

Ao Professor Dr. Pedro Henrique Hermes de Araújo pela orientação, pela sua dedicação e apoio, e a confiança que depositou em mim em muitos momentos;

Ao Co-orientador, Professor Dr. Ricardo Antonio Francisco Machado, pelos conhecimentos transmitidos, pela amizade e principalmente pela paciência;

A Professora Dr^a. Cláudia Sayer agradeço os importantes esclarecimentos com relação às metodologias utilizadas;

Aos colegas do Laboratório de Controle de Processos;

Aos meus pais, Olimpio e Edite e meus irmãos, Luís, Eliéser e Elisângela, que acreditaram em meus sonhos e providenciaram tudo para a realização deles;

A Gisanara pelo carinho e compreensão, em todos os momentos difíceis encontrados ao longo desta etapa da minha vida.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	iii
LISTA DE TABELAS.....	v
LISTA DE SÍMBOLOS	vi
RESUMO	ix
ABSTRACT	x
1. INTRODUÇÃO	1
1.1. Organização do trabalho	2
2. OBJETIVOS	3
2.1. Objetivo geral	3
2.2. Objetivos específicos	3
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	4
3.1. Calorimetria.....	4
3.2. Polimerização em emulsão.....	8
3.3. Equação de balanço de energia	9
3.4. Equação de balanço de massa	12
3.5. Problemas ligados à falta de sensores “em-linha”.....	13
3.6. Estimativa de T_j	15
3.7. Estimativa do valor de UA	16
3.8. Estimativa do valor de Q_{lossr}	18
3.9. Conversão gravimétrica.....	19
3.10. Número de partículas.....	21
3.11. Controle de temperatura	21
4. MATERIAL E MÉTODOS.....	23
4.1. Unidade experimental.....	23
4.2. Reação química de polimerização.....	25
4.3. Determinação da conversão gravimétrica global para processo batelada.....	27
4.4. Determinação do número médio de partículas por grama de látex	27
4.5. Determinação da conversão global da reação através da calorimetria.....	28
4.5.1. Utilizando a equação de balanço de energia do reator e da camisa	28
4.5.2. Utilizando a equação de balanço de energia do reator e medidas de UA e Q_{lossr}	32
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	35
5.1. Calorimetria isotérmica.....	35
5.2. Calorimetria isoperibólica.....	48
6. CONCLUSÕES	60
7. SUGESTÕES	61

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	62
APÊNDICE	65
APÊNDICE A - Cálculo da taxa de calor correspondente às perdas globais para os arredores da camisa Q_{lossj}	65
APÊNDICE B - Cálculo do coeficiente global de troca térmica UA	67
APÊNDICE C - Projeto do controlador.....	68
APÊNDICE D - Procedimento para se iniciar a utilização da planta piloto	76
APÊNDICE E - Procedimento para calibração dos sensores de temperatura.....	79
APÊNDICE F - Especificações dos equipamentos	80

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Planta piloto utilizada na síntese dos látices.	25
Figura 2 – Temperatura da entrada e da saída da camisa, temperatura da camisa e temperatura do reator na R1.	38
Figura 3 – Temperatura da entrada e da saída da camisa, temperatura da camisa e temperatura do reator na R1 – suavizadas.	38
Figura 4 – Massa de monômero que reagiu na R1.	39
Figura 5 – Taxa de polimerização na R1.	39
Figura 6 – Calor gerado e conversão global na R1.	40
Figura 7 – Ação das válvulas e temperatura do reator na R1.	40
Figura 8 – Temperatura da entrada e da saída da camisa, temperatura da camisa e temperatura do reator na R2.	42
Figura 9 – Temperatura da entrada e da saída da camisa, temperatura da camisa e temperatura do reator na R2 – suavizadas.	42
Figura 10 – Massa de monômero que reagiu na R2.	43
Figura 11 – Taxa de polimerização na R2.	43
Figura 12 – Calor gerado e conversão global na R2.	44
Figura 13 – Ação das válvulas e temperatura do reator na R2.	44
Figura 14 – Temperatura da entrada e da saída da camisa, temperatura da camisa e temperatura do reator na R3.	45
Figura 15 – Temperatura da entrada e da saída da camisa, temperatura da camisa e temperatura do reator na R3 – suavizadas.	45
Figura 16 – Massa de monômero que reagiu na R3.	46
Figura 17 – Taxa de polimerização na R3.	46
Figura 18 – Calor gerado e conversão global na R3.	47
Figura 19 – Ação das válvulas e temperatura do reator na R3.	47
Figura 20 – Temperatura da entrada e da saída da camisa, temperatura da camisa e temperatura do reator na R4.	51
Figura 21 – Temperatura da entrada e da saída da camisa, temperatura da camisa e temperatura do reator na R4 – suavizadas.	52
Figura 22 – Massa de monômero que reagiu na R4.	53
Figura 23 – Taxa de polimerização na R4.	53
Figura 24 – Calor gerado e conversão global na R4 – real.	54
Figura 25 – Calor gerado e conversão global na R4 – com T_j constante.	54
Figura 26 – Ação das válvulas e temperatura do reator na R4.	55
Figura 27 – Temperatura da entrada e da saída da camisa, temperatura da camisa e temperatura do reator na R5.	56
Figura 28 – Temperatura da entrada e da saída da camisa, temperatura da camisa e temperatura do reator na R5 – suavizadas.	56
Figura 29 – Massa de monômero que reagiu na R5.	57
Figura 30 – Taxa de polimerização na R5.	57
Figura 31 – Calor gerado e conversão global na R5 – real.	58
Figura 32 – Calor gerado e conversão global na R5 – com T_j constante.	58
Figura 33 – Ação das válvulas e temperatura do reator na R5.	59
Figura 34 – Taxa de calor correspondente às perdas globais para os arredores da camisa na reação R1, antes e após o término da reação.	65

Figura 35 – Taxa de calor correspondente às perdas globais para os arredores da camisa na reação R2, antes e após o término da reação.	66
Figura 36 – Taxa de calor correspondente às perdas globais para os arredores da camisa na reação R3, antes e após o término da reação.	66
Figura 37 – Coeficiente global de troca térmica na reação R4, antes e após o término da reação.	67
Figura 38 – Coeficiente global de troca térmica na reação R5, antes e após o término da reação.	67
Figura 39 – Determinação dos parâmetros do processo – Método de Sundaresan e Krishnaswamy.	69
Figura 40 – Temperatura do reator durante a aplicação do controlador PID.	71
Figura 41 – Temperatura da entrada da camisa durante a aplicação do controlador PID.	72
Figura 42 – Temperatura da saída da camisa com a aplicação do controlador PID.	72
Figura 43 – Ação das válvulas com a aplicação do controlador PID.	73
Figura 44 – Temperatura do reator durante a aplicação do controlador PI.	74
Figura 45 – Temperatura da entrada da camisa durante a aplicação do controlador PI.	74
Figura 46 – Temperatura da saída da camisa com a aplicação do controlador PI.	75
Figura 47 – Ação das válvulas com a aplicação do controlador PI.	75
Figura 48 – Interface do software 4Ctrl.	76
Figura 49 – Interface do software ADDA2812.	77
Figura 50 – Interface do software ADDA2812.	78

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Propriedades do monômero utilizado.	26
Tabela 2 – Plano geral de experimentos – Calorimetria isotérmica.	36
Tabela 3 – Formulações das reações – Calorimetria isotérmica.	36
Tabela 4 – Dp médio e Np por grama de látex – Calorimetria isotérmica.	37
Tabela 5 – Plano geral de experimentos – Calorimetria isoperibólica.	49
Tabela 6 – Formulações das reações – Calorimetria isoperibólica.	50
Tabela 7 – Dp médio e Np por grama de látex – Calorimetria isoperibólica.	50
Tabela 8 – Parâmetros do controlador – Cohen e Coon.	70

LISTA DE SÍMBOLOS

A	Área para troca térmica (m^2)
$C_{M,0}$	Concentração inicial de monômero
Cp_A	Calor específico do acetato de vinila (J/gK)
$Cp_{cooling}$	Calor específico do fluido refrigerante (J/gK)
Cp_{feed}	Calor específico da alimentação (J/gK)
Cp_i	Calor específico da substância “ i ” (J/gK)
Cp_W	Calor específico da água (J/gK)
Dp	Diâmetro médio de partícula (nm)
F_i	Taxa de alimentação do monômero
F_{mt}	Fração mássica de monômero
F_p	Fração mássica de polímero no reator
F_{snp}	Fração mássica de sólidos não poliméricos
HID	Massa de hidroquinona adicionada à cápsula (g)
LA	Massa de látex adicionada à cápsula (g)
Q_{feed}	Taxa de calor introduzido pela fonte de alimentação (J/s)
Q_j	Taxa de calor trocado através da camisa de refrigeração (J/s)
Q_{lossr}	Taxa de calor correspondente às perdas globais para os arredores do reator
Q_{lossj}	Taxa de calor correspondente às perdas globais para os arredores da camisa
Q_r	Taxa de calor gerado pela reação de polimerização (J/s)
Q_s	Taxa de calor adicionada ao reator devido à agitação (J/s)
M	Massa de monômero que reagiu (g)
M_{resi}	Massa do monômero “ i ” que não reagiu (g)
\dot{m}	Vazão mássica do fluido refrigerante (g/s)
\dot{m}_{Feed}	Vazão mássica de alimentação (g/s)
m_a	Massa alimentada ao reator após o início da reação (g)
m_i	Massa da substância “ i ” (g)

m_j	Massa de fluido refrigerante presente no interior da camisa (g)
$m_i C_{p_i}$	Capacidade calorífica de cada componente “i” presente no reator (J/K)
$m_j C_{p_j}$	Capacidade calorífica dos componentes da camisa (J/K)
$m_r C_{p_r}$	Capacidade calorífica total dos componentes químicos no interior do reator
$m_{re} C_{p_{re}}$	Capacidade calorífica dos componentes do reator (J/K)
mM	Massa de monômero presente no reator (g)
mM_a	Massa de monômero alimentada ao reator (g)
m_r	Massa do meio reacional presente no reator (g)
$mSNP$	Massa de sólidos não poliméricos presente no reator (g)
$mSNP_a$	Massa de sólidos não poliméricos alimentada ao reator (g)
mW	Massa de água total presente no reator (g)
N_p	Número médio de partículas por grama de látex
N_R	Número de monômeros
Rp	Taxa de polimerização do monômero (g/s)
RS	Massa de resíduo seco (g)
t	Tempo (s)
T_{feed}	Temperatura da alimentação (K)
T_j	Temperatura da camisa (K)
T_{jin}	Temperatura da entrada da camisa (K)
T_{jout}	Temperatura da saída da camisa (K)
T_r	Temperatura do reator (K)
U	Coefficiente de troca térmica (J/sK m ²)
UA	Coefficiente global de troca térmica (J/sK)
v_p	Volume médio de uma partícula não inchada por monômero (nm ³)
V_r	Volume do reator (m ³)
X	Conversão
X_{calor}	Conversão global calorimétrica
X_{grav}	Conversão gravimétrica global

X_i	Conversão gravimétrica instantânea
$(-\Delta H)$	Entalpia de homopolimerização do monômero (J/g)
ρ_{Pol}	Massa específica do polímero (g/cm^3)

RESUMO

Calorimetria de reação é a medida do consumo ou liberação de energia que acompanha um sistema em reação (incluindo mudança de fase), com condições que permitam que todas as taxas dos processos sejam medidas e posteriormente estudadas.

A importância da calorimetria no monitoramento de reações de polimerização deve-se a sua característica não invasiva, ou seja, as medidas não afetam a reação, são rápidas e contínuas, além disso, a calorimetria apresenta como vantagens a simplicidade e o baixo custo. Utilizando-se a calorimetria na otimização da operação de reatores pode-se melhorar simultaneamente a produtividade e qualidade do produto, além de reduzir o custo global do processo.

No presente trabalho são utilizadas duas variações da técnica de calorimetria para determinar a conversão global de reações de polimerização em emulsão de acetato de vinila, durante a operação em batelada. Uma utilizando a calorimetria isotérmica onde a temperatura do reator foi mantida constante. Outra, a calorimetria isoperibólica onde a temperatura da camisa foi mantida constante e a temperatura do reator não foi controlada.

Um reator encamisado de aço inoxidável, do tipo tanque agitado, com volume interno de 5 litros foi instrumentado para operar como um reator calorimétrico. O fluido refrigerante utilizado foi água e a vazão do mesmo foi mantida constante. As reações de polimerização foram realizadas variando a concentração de iniciador, temperatura e teor de sólidos. O coeficiente global de troca térmica foi estimado antes e após as reações de polimerização através da imersão de uma resistência elétrica com potência controlada. Como método de referência para o grau de avanço da reação foi utilizada a gravimetria, sendo para isto retiradas amostras periódicas do reator. Estimativas da conversão obtidas através das medidas de temperatura e dos balanços de massa e energia do reator foram comparadas aos dados obtidos por gravimetria apresentando boa concordância.

ABSTRACT

Reaction calorimetry is a technique that uses the measurement of the consumed or liberated energy, which accompanies a reaction system (including phase change), to calculate the reaction rates allowing the monitoring of the process. Monitoring polymerization reactions by reaction calorimetry is a very useful tool, because it's not invasive, since it is not necessary to collect any sample and the measurements do not affect the reaction, it is fast and continuous. Apart from this, the calorimetry method presents others advantages, such as simplicity and low costs. The use of this method in the optimization and control of the reactions may improve, simultaneously, the production and the quality of the product, besides the reduction of the global cost of the process.

The present work uses two variations of the calorimetry technique to determine the global conversion of polymerization reactions in a batch vinyl acetate emulsion polymerization. One variation uses the isothermal calorimetry, in which the reactor temperature is kept constant. The other one uses the isoperibolic calorimetry, in which the jacket temperature is kept constant and the temperature in the reactor is not controlled.

A jacketed stainless steel tank reactor with a volume of 5 liters was instrumented to operate as a calorimetric reactor. Water was used as the heating/cooling fluid and its flow rate was kept constant. Several polymerization reactions were carried out changing the initiator concentration, temperature and solids content. The global heat transfer coefficient was estimated before and after the polymerization reactions using an electrical resistance with controlled power immersed in the reaction medium. Gravimetry was used as a reference method for monomer conversion during the reaction by the periodic sampling from the reactor. Estimated conversions obtained by the measurements of reactor and jacket temperatures and by the mass and energy balances were compared with gravimetric data showing a good agreement.

1. INTRODUÇÃO

Reações de polimerização em emulsão são em sua grande maioria exotérmicas. Elas liberam certa quantidade de energia que, uma vez quantificada, pode ser usada para inferir valiosas informações referentes ao avanço da reação. O papel da calorimetria de reatores químicos é, justamente, acompanhar a partir de medidas de temperatura, o valor das variáveis que caracterizam esse comportamento dinâmico. Assim, é possível acompanhar a taxa de polimerização do monômero a partir do conhecimento da taxa de geração de calor. Dentro desse cenário, se o calor específico de todas as substâncias presentes no reator e os coeficientes de troca térmica forem conhecidos, a quantidade de calor liberado pela reação química e, conseqüentemente, a taxa de reação podem ser calculadas diretamente a partir das equações dos balanços de massa e energia do reator e das medidas de temperatura e vazão. Uma das principais vantagens da calorimetria para o monitoramento de reações de polimerização é a sua simplicidade e baixo custo. A natureza é não invasiva, ou seja, as medidas não afetam a reação, são rápidas e contínuas, o que a torna muito útil para o controle de reatores de polimerização industriais, especialmente quando tratamos de meio heterogêneo.

A calorimetria também pode ter aplicações relativas à otimização da operação de reatores. Controlando a taxa de polimerização e a temperatura do reator, que deve ser mantida abaixo do valor de fuga do sistema é possível melhorar simultaneamente a produtividade e qualidade do produto, além de reduzir o custo global do processo.

Mesmo sendo utilizada com sucesso no monitoramento de reações de polimerização, a calorimetria apresenta uma importante dificuldade: o valor do parâmetro global UA (produto do coeficiente de troca térmica pela área de contato entre a mistura reagente e a parede do reator) deve ser atualizado ao longo da reação. A capacidade do meio de trocar calor com os arredores decai com o aumento da sua viscosidade. Isso significa que o parâmetro global UA está sujeito a variações relativas às etapas de desenvolvimento da reação, ou seja, ele apresenta uma dependência indireta com a conversão. Para reatores de escala de laboratório, a atualização do parâmetro UA pode ser feita introduzindo-se medidas infreqüentes de conversão global obtidas, por exemplo, por gravimetria. Entretanto no caso de reatores de escala industrial, essa técnica não é apropriada, uma vez que ela se baseia na análise de amostras do produto, o que deve ser evitado no monitoramento de processos industriais.

1.1. Organização do trabalho

Este trabalho está organizado em sete capítulos onde são desenvolvidos os seguintes conteúdos:

- No capítulo 2, são apresentados os objetivos que conduziram à execução deste;
- No capítulo 3, é apresentada uma revisão bibliográfica sobre calorimetria e as condições para a sua utilização na estimativa da conversão global em sistemas de polimerização em emulsão;
- No capítulo 4, é descrita a unidade experimental utilizada, o processo estudado no presente trabalho (polimerização em emulsão de acetato de vinila em batelada) e a modelagem dinâmica do mesmo;
- No capítulo 5, os resultados devidamente comentados, são expostos;
- No capítulo 6, e no capítulo 7 são apresentadas, respectivamente, as conclusões e as sugestões para trabalhos futuros;
- Na referência bibliográfica, são apresentadas as bibliografias utilizadas e nos apêndices, informações adicionais, como sobre o cálculo do Q_{lossj} e do UA .

No próximo capítulo são apresentados os objetivos que motivaram este trabalho e cujos desdobramentos conduziram aos resultados que serão mostrados posteriormente.

2. OBJETIVOS

Este capítulo apresenta os objetivos geral e específicos que serão explorados no contexto deste trabalho.

2.1. Objetivo geral

O objetivo geral deste trabalho é utilizar técnicas calorimétricas para estimar a conversão global em reações de polimerização em emulsão de acetato de vinila, em processo batelada.

2.2. Objetivos específicos

- Montar o sistema de aquisição de temperatura;
- Desenvolver um modelo matemático para a conversão global através dos balanços de massa e energia do reator;
- Realizar reações de polimerização em emulsão utilizando técnicas calorimétricas e gravimétricas, para validar o modelo;
- Comparar as diferentes técnicas calorimétricas utilizadas.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Calorimetria

A produção de polímeros com qualidades pré-especificadas requer um contínuo monitoramento e controle do processo, a fim de assegurar que as propriedades do produto não se desviem do que se deseja. O sistema deve, então, ser equipado com sensores em linha precisos para medir essas propriedades em tempo real. Em cada aplicação, espera-se do sensor sensibilidade com relação à propriedade de interesse e eficiência em um sistema de natureza multifásica e viscosa. Por essas razões, pesquisas vêm sendo desenvolvidas no sentido de desenvolver sensores em linha e técnica de estimativa e controle de reatores de polimerização. Schuler e Schmidt (1992) apresentam uma visão global sobre estratégias de controle que utilizam informações fornecidas por técnicas calorimétricas em linha que fazem uso de observadores de estado. Com base em dados calorimétricos, estruturas de automatização são criadas com o intuito de melhorar o comportamento dinâmico de reatores de polimerização e a resposta do sistema de controle a distúrbios externos.

A técnica de monitoramento em linha mais utilizada em aplicações nos últimos 30 anos é provavelmente a calorimetria, que é a ciência ligada à medida de uma quantidade de calor. Calorimetria de reação é a medida do consumo ou liberação de energia que acompanha um sistema em reação (incluindo mudança de fase), com condições que permitam que todas as taxas dos processos sejam medidas e posteriormente estudadas.

A calorimetria de reações químicas é baseada em medidas de temperatura e vazão e nos balanços de massa e energia do reator. Se o calor específico de todas as substâncias presentes no reator e os coeficientes de trocas térmicas com os arredores forem conhecidos, então, a quantidade de calor liberado pela reação química pode ser diretamente calculada a partir das equações de balanço de massa e energia do reator e das medidas de temperatura e vazão.

Um dos principais atributos da calorimetria é sua simplicidade. A natureza é não invasiva, ou seja, as medidas não afetam a reação, são rápidas e contínuas. Porém, a técnica calorimétrica não dá medidas diretas nem da velocidade de polimerização, nem da composição, mas estas podem ser obtidas através dos dados calorimétricos, enquanto que para outros sensores (com exceção das técnicas espectroscópicas) é necessário tomar amostras do reator e injetá-las em um dispositivo que mede uma propriedade do polímero (densímetro,

cromatógrafo de gases, etc.). O principal inconveniente apresentado por estes tipos de sensores é que só permitem medidas experimentais discretas. Além disso, existe o problema do atraso entre o momento em que se realiza a amostragem e o momento em que se dispõe dos resultados da análise da amostra.

Uma vez que a calorimetria visa determinar a taxa de geração de calor de uma reação, ela encontra vasto uso em processos químicos, em especial em reações de polimerização que são essencialmente, exotérmicas. Pode-se dizer que a maior prioridade da calorimetria é o controle de temperatura de forma a garantir uma operação segura, especialmente para reações que possam apresentar uma abrupta mudança na taxa de reação causando perda de controle da mesma. Reações com essas características podem levar à liberação de substâncias nocivas ao meio ambiente e podem causar danos ao reator (por exemplo, a vedação do reator se a liberação dessas substâncias for acompanhada por aumento de pressão). O custo de um acidente, em termos materiais e humanos, pode ser significativo para um reator industrial. Assim, o monitoramento e o controle de temperatura do reator são fundamentais do ponto de vista econômico, humano e ambiental.

A calorimetria pode ainda ser encontrada em aplicações relativas à otimização da operação de reatores. Controlando a taxa de polimerização e a temperatura do reator, que deve ser mantida abaixo do valor de fuga do sistema é possível melhorar simultaneamente a produtividade e qualidade do produto, além de reduzir o custo global do processo. Gloor e Warner (1996) utilizaram dados calorimétricos como fonte de informação para maximizar a produtividade de látex a partir da definição de estratégias de alimentação dos reagentes.

Sáenz de Buruaga (1998) utiliza a calorimetria como sensor em linha para desenvolver diferentes estratégias de controle de reatores de polimerização em emulsão que levem em conta as especificações de segurança, máxima velocidade de produção e qualidade do produto. Vicente *et al.* (2001) utilizaram calorimetria em linha no controle da distribuição do peso molecular em reações de polimerização em emulsão.

Além destas aplicações, a calorimetria é utilizada também como ferramenta na pesquisa básica de processos químicos. Microcalorímetros termoanalíticos, análise térmica diferencial e calorímetro de varredura podem ser utilizados para a obtenção de parâmetros térmicos (medidas de calor específico e entalpia) e cinéticos (energia de ativação e constante de taxa de reação). A estimativa de parâmetros cinéticos em polimerizações tipo radical livre também foi feita em um calorímetro adiabático por Mosebach e Reichert (1997). Existem ainda diversos trabalhos sobre o uso de calorimetria isotérmica para a estimativa de

parâmetros na polimerização em emulsão, pode-se citar o trabalho de Barandiaran *et al.* (1995). Landau (1996) apresenta uma visão das várias aplicações da calorimetria de reação.

Uma grande variedade de reatores calorimétricos, para diversas condições operacionais, foram projetados. Eles podem ser classificados de acordo com suas concepções ou ainda pelo método de controle de fluxo de calor e o modo operacional: isoperibólico, adiabático ou isotérmico.

Nos reatores calorimétricos operados em condições isoperibólicas a temperatura da camisa é mantida constante e a temperatura do reator não é controlada.

Os calorímetros adiabáticos encontram pouca aplicação em reatores de escala industrial. O projeto de um reator adiabático é relativamente simples. Através de um isolamento térmico, não há trocas de calor com os arredores. Outra forma de se impedir as trocas de calor com os arredores é mantendo a temperatura dos arredores aproximadamente igual à temperatura do reator.

O balanço de energia de um reator batelada adiabático é expresso pela seguinte equação:

$$\frac{dT_r}{dt} \sum_i m_i C_{p_i} = V_r C_{M,0} \frac{dX}{dt} (-\Delta H) \quad (1)$$

onde T_r é a temperatura da mistura dentro do reator, m_i é a massa da substância i , C_{p_i} é o calor específico da substância i , V_r é o volume do reator, $C_{M,0}$ é a concentração inicial de monômero, X é a conversão e $(-\Delta H)$ é o calor de reação.

A equação (1) mostra a grande vantagem desse projeto: a variação da temperatura do reator é proporcional à variação da conversão. Desta forma, calorímetros adiabáticos podem ser usados para levantamento de parâmetros cinéticos (constantes de taxas de reação globais) e de dados termodinâmicos (entalpias de reação). Além disso, não há necessidade de se modelar às perdas para os arredores, nem mesmo as trocas de calor com a camisa de refrigeração.

Entretanto, à medida que o tamanho do reator aumenta, e que uma quantidade de energia maior passa a ser gerada pela reação, o controle de temperatura torna-se uma questão mais complexa. Nesses casos, um isolamento térmico eficiente ou o aquecimento dos arredores do reator seria impraticável.

A forma mais simples de interpretar os dados fornecidos por um calorímetro e, assim como o modo mais eficiente de manter níveis seguros de operação é através da condição isotérmica. Em reatores isotérmicos, a temperatura do reator é controlada dentro de uma estreita faixa em torno de um valor recomendado.

Calorímetros isotérmicos apresentam vantagens com relação a calorímetros não-isotérmicos. Eles possuem um potencial considerável para serem aplicados em processos industriais (ao contrário de reatores adiabáticos). Do ponto de vista das condições operacionais do processo e dos estudos cinéticos, a interpretação dos resultados é mais direta se a temperatura permanecer constante. A maior dificuldade no uso de calorímetros não-adiabáticos é a atualização do parâmetro global UA (produto do coeficiente de troca térmica pela área de contato entre a mistura reagente e a parede do reator). MaCGregor (1986) propôs um Filtro de Kalman para estimar Q_r e Q_j , as taxas de calor gerado e de calor trocado com a camisa de refrigeração, respectivamente, evitando o cálculo das derivadas de temperatura que podem aumentar os ruídos nas medidas. Além disso, o Filtro de Kalman inclui tratamento das incertezas na modelagem (ruídos do processo). Entretanto, a inclusão do balanço de energia da camisa requer que a mesma seja isolada termicamente dos arredores como forma de impedir as perdas, além de que algumas restrições com relação à vazão do fluido refrigerante devem ser consideradas.

Um estudo dedicado à investigação experimental dos efeitos térmicos em um calorímetro é apresentado por Bonvin *et al.* (1989), no qual os autores apresentam o desenvolvimento do modelo do calorímetro, sua análise dinâmica e validação experimental. O comportamento não-linear do calorímetro é modelado e verificado para uma grande faixa de condições experimentais.

De Vallière e Bonvin (1989) propõem a estimativa de parâmetros térmicos e cinéticos referentes à calorimetria em linha na ausência da reação de polimerização. O trabalho inclui ainda um estudo sobre a sensibilidade da saída do sistema (no caso, a temperatura do reator) com relação aos parâmetros mais importantes envolvidos. Apesar das estimativas serem feitas na ausência de reação, um perfil de temperatura é imposto na camisa, de tal forma que a temperatura do reator siga um comportamento típico de uma reação exotérmica.

Um estudo sobre o uso da calorimetria no controle da composição e da taxa de geração de calor de uma polimerização em emulsão semi-batelada é encontrado no trabalho de Sáenz de Buruaga *et al.* (1997). Experimentos foram realizados em um reator calorimétrico comercial (RC1 – Reaction Calorimetry 1, desenvolvido pela Mettler Instruments) para o

levantamento dos valores iniciais e finais do coeficiente de troca térmica com a camisa por calibração. Durante a reação, assumiu-se que o coeficiente de troca térmica era uma função da viscosidade e do teor de sólidos do látex. Os balanços de energia adotam perfil variável de UA .

Antes de iniciar a modelagem propriamente dita, é apresentada, uma descrição qualitativa simplificada sobre processos de polimerização em emulsão. Uma introdução geral ao estudo de polímeros pode ser vista no livro de Mano (1985). Uma descrição detalhada dos aspectos fundamentais e mecânicos sobre o processo de polimerização em emulsão é apresentada no livro de Gilbert (1995).

3.2. Polimerização em emulsão

A síntese de polímeros através da polimerização em emulsão apresenta diversas características que a tornam atraente à aplicação em larga escala. A vantagem mais marcante desta técnica é a possibilidade de se obter polímeros a elevadas taxas de polimerização e de grande peso molecular. Além disso, os látex sintetizados por polimerização em emulsão apresentam uma baixa viscosidade e, conseqüentemente, uma maior capacidade de dissipar o calor gerado durante a reação, se comparados à polimerização em massa. Essa propriedade permite a utilização da calorimetria como uma forma de medir e acompanhar em linha esses processos. Uma outra vantagem, agora do ponto de vista ambiental, é que as emulsões utilizam água como meio de dispersão, evitando-se, assim, o uso de solventes orgânicos, geralmente tóxicos e inflamáveis. Porém os sensores em linha para polimerização em emulsão são, na prática, mais difíceis de serem desenvolvidos, devido que os látex são sistemas multifásicos termodinamicamente instáveis e se pode ter a coagulação das partículas de látex, causando o fechamento de tubos, válvulas e bombas.

Uma importante característica da emulsão é sua natureza multifásica, com três fases distintas coexistindo no interior do reator: as partículas de polímeros inchadas pela presença de monômero em seu interior e as gotículas de monômero, ambas estabilizadas pelo emulsificante, e o meio de dispersão, geralmente, água. Como conseqüência, o mecanismo global da polimerização é o resultado da interação dos processos que ocorrem em cada uma dessas fases e dos fenômenos de difusão das diversas espécies presentes entre as fases.

A polimerização em emulsão é um processo no qual uma dispersão de um monômero ou mistura de monômeros é convertida por polimerização tipo radical livre em uma dispersão estável de partículas de polímero. Em alguns casos, o látex assim formado é meramente um

produto intermediário, passando ainda por um estágio de coagulação para fornecer o polímero desejado (por exemplo, o PVC). Entretanto, pode-se utilizar o próprio látex, após algum processamento, como produto final (por exemplo, poli (acetato de vinila)).

Os ingredientes típicos da polimerização em emulsão incluem água, um ou mais tipos de monômeros, emulsificante e iniciador. Aditivos podem ser acrescentados à reação (agentes de transferência de cadeia, por exemplo) para controlar o peso molecular. O emulsificante é adicionado ao reator de tal forma que sua concentração esteja acima da concentração micelar crítica (CMC), formando, assim, as micelas. O monômero, essencialmente insolúvel na fase aquosa, é estabilizado pelo emulsificante formando as gotículas de monômero. Essas gotículas funcionam como um reservatório de monômero que chega ao local da polimerização por difusão em água. Quando o iniciador se decompõe em radicais livres (geralmente um mol de iniciador dá origem a dois mols de radicais livres), esses reagem com o monômero contido na fase aquosa (em pequenas quantidades) formando centros ativos. Essa nova molécula, então altamente instável no meio aquoso, entra em uma micela dando origem a uma partícula de polímero inchada pela presença de moléculas de monômeros (nucleação micelar). Com o aumento da área superficial da partícula de polímero, maior quantidade de emulsificante é necessária para estabilizá-la. Assim, as micelas são, pouco a pouco, consumidas até desaparecerem por completo, o que caracteriza o fim do estágio I da reação. A partir desse momento, as gotículas de monômero continuam fornecendo moléculas de monômero para as partículas de polímero até serem totalmente consumidas (fim do estágio II). Com o fim das gotículas de monômero, a concentração de monômero contido dentro das partículas do polímero deixa de ser constante, decrescendo ao longo da reação.

O modelo matemático que representa a dinâmica desta técnica de polimerização é obtido a partir do balanço de energia e de massa do reator.

3.3. Equação de balanço de energia

O calor gerado durante uma reação de polimerização Q_r , é quantificado através da seguinte equação:

$$Q_r = \sum_{i=1}^{N_R} R p_i (-\Delta H_i) \quad (2)$$

onde N_r é o número de monômeros, Rp_i é a taxa de polimerização do monômero i presente na mistura e $(-\Delta H_i)$ é a entalpia de homopolimerização do monômero.

O balanço de energia para um reator semi-contínuo pode ser descrito pela seguinte equação:

$$(mCp)_r \frac{dT_r}{dt} = Q_r + Q_{feed} + Q_j + Q_s - Q_{lossr} \quad (3)$$

O balanço de energia da camisa de refrigeração é dado por:

$$(mCp)_j \frac{dT_j}{dt} = -Q_j + \dot{m}Cp_{cooling} (T_{jin} - T_{jout}) - Q_{lossj} \quad (4)$$

A quantidade de energia que é acumulada no reator $(mCp)_r \frac{dT_r}{dt}$ e na camisa $(mCp)_j \frac{dT_j}{dt}$ é função da variação da temperatura e das capacidades caloríficas dos componentes do reator e da camisa, respectivamente. O termo de acúmulo da equação de balanço de energia do reator pode ser escrito da seguinte forma:

$$(mCp)_r \frac{dT_r}{dt} = \left(m_{re} Cp_{re} + \sum_i m_i Cp_i \right) \frac{dT_r}{dt} \quad (5)$$

$$m_r Cp_r = \sum_i m_i Cp_i \quad (6)$$

onde, T_r é a temperatura do reator, $m_{re} Cp_{re}$ é a capacidade calorífica dos componentes do reator (parede, agitador), $m_r Cp_r$ é a capacidade calorífica total dos componentes químicos no interior do reator e $m_i Cp_i$ é a capacidade calorífica de cada componente i presente no reator. É importante ressaltar que, sob condições isotérmicas, a derivada da equação (5) é zero, o que torna possível cancelar o termo de capacidade calorífica dos componentes do reator. Entretanto, sob condições em que não se consegue atingir um regime permanente este termo deve ser introduzido no balanço de energia, o que requer a divisão do reator em duas partes: a

parte molhada pelos reagentes e a parte que se mantém seca dentro do reator, sendo feito o cálculo da capacidade calorífica para cada uma das partes.

No termo de acúmulo da equação de balanço de energia da camisa, $(mCp)_j$ é capacidade calorífica dos componentes da camisa e T_j é a temperatura da camisa.

Em geral, diversos componentes podem ser adicionados ao reator de forma semi-contínua a uma temperatura inferior à do reator. O calor introduzido pela alimentação, Q_{feed} , é dado por:

$$Q_{feed} = \dot{m}_{feed} Cp_{feed} (T_{feed} - T_r) \quad (7)$$

onde \dot{m}_{feed} é a vazão mássica de alimentação, Cp_{feed} é o calor específico da alimentação e T_{feed} é a temperatura da alimentação.

Q_s refere-se ao calor adicionado ao reator devido à agitação. Este termo pode ser desconsiderado já que na maioria das reações de polimerização em emulsão, a agitação é mantida baixa para viscosidades moderadas.

Em um calorímetro encamisado, praticamente toda a superfície do reator é coberta pela camisa. A maioria do calor perdido no reator é devida ao condensador, (normalmente reatores de polimerização são equipados com condensadores para prevenir a perda de monômeros por evaporação e para prover a dissipação do calor gerado, especialmente em reatores industriais). O calor perdido pelo condensador, depende tanto da quantidade de vapor no condensador que, por sua vez, depende da quantidade de monômero no reator, quanto da diferença de temperatura entre o vapor e o fluido circulante na serpentina do condensador. Por essas razões, Q_{lossr} é definido como o termo de perdas globais para os arredores do reator englobando o calor perdido pelo condensador.

O calor trocado na camisa através do fluido refrigerante é função da vazão mássica \dot{m} e do calor específico do fluido refrigerante $Cp_{cooling}$, da temperatura da entrada da camisa T_{jin} e da temperatura da saída da camisa T_{jout} .

Q_{lossj} representa o termo de perdas globais para os arredores da camisa. A importância de Q_{lossj} dentro do balanço de energia aumenta à medida que aumenta a diferença de temperatura entre a camisa e seus arredores.

O fluxo de calor condutivo através da camisa varia com o gradiente de temperatura $(T_r - T_j)$. Com a exceção dos reatores operados adiabaticamente, a transferência de calor para a camisa é determinante para o comportamento do reator. O calor trocado através da camisa de refrigeração Q_j é:

$$Q_j = UA(T_j - T_r) \quad (8)$$

onde T_j é a temperatura da camisa e T_r é a temperatura do reator. A equação (8) é obtida supondo-se que o reator seja idealmente agitado e que a temperatura do fluido refrigerante que circula no interior da camisa, seja homogênea (alta vazão de circulação do fluido), se esta temperatura não for homogênea pode-se estimar um valor para T_j a partir do valor de ΔT_j . O coeficiente de troca térmica entre o meio reativo e o fluido na camisa, U (J/sKm^2), multiplicado pela área superficial disponível para troca de calor A (m^2) (função do volume da mistura reacional, propriedades físicas e o efeito causado pela agitação), formam o coeficiente global de troca térmica UA .

É importante salientar, nesse momento, que a equação de balanço de energia da camisa fornece informações adicionais para avaliar Q_r . Entretanto, ela requer o uso das medidas de vazão do fluido refrigerante e da temperatura da entrada e da saída da camisa. Além disso, o uso desta equação na estimativa de Q_r e UA requer que a diferença entre a temperatura da entrada da camisa T_{jin} e da saída da mesma T_{jout} , seja significativa.

3.4. Equação de balanço de massa

A equação de balanço de massa do monômero i em um reator semi-contínuo é escrita da seguinte forma:

$$\frac{dM_{resi}}{dt} = F_i - Rp_i \quad (9)$$

onde M_{resi} é a quantidade residual do monômero i dentro do reator, ou seja, a quantidade de monômero i (em moles) que não reagiu, F_i é a taxa de alimentação do monômero i e Rp_i é a taxa de polimerização do monômero i .

3.5. Problemas ligados à falta de sensores “em-linha”

Para o controle de processos de polimerização é fundamental o acesso às medidas “em-linha” que forneçam informações sobre o avanço da reação, assim como sobre a qualidade dos produtos obtidos. Na prática, as variáveis que necessitam ser medidas são as seguintes:

- As conversões global e individual dos monômeros que permitem quantificar o avanço da reação e fornecem informações sobre eventuais perturbações na cinética da reação;
- As propriedades físicas, morfológicas e químicas, em escala macroscópica ou molecular, para que se possam prever as propriedades de uso do material obtido;
- A evolução das variáveis mencionadas, assim como a qualidade dos polímeros produzidos que dependem de inúmeras variáveis que são específicas ao processo empregado. Como exemplo, pode-se citar: o número médio de radicais por partícula, o diâmetro e o número total de partículas.

O controle efetivo de um processo requer informação suficiente do estado do processo (variáveis de entrada, de saída e de estado). Primeiramente, uma representação matemática do processo é necessária, depois, a medida ou estimativa das propriedades a serem controladas deve estar disponível em tempo real. Finalmente, para que haja controle efetivo, deve haver uma lei de controle adequada e robusta com relação às imperfeições do modelo e às perturbações nas medidas.

Uma descrição matemática da evolução das variáveis, chamadas de “estados” do processo, é necessária para identificar as variáveis de controle e correlacionar as variáveis de entrada e de saída do processo. As vantagens da modelagem não estão limitadas ao controle, bons modelos matemáticos aumentam o conhecimento do processo, e podem ser empregados para antecipar a evolução dos seus “estados”, além de serem necessários para sua simulação, otimização e controle.

É evidente que a simples medida das propriedades a serem controladas seria suficiente para tornar possível o controle. Porém, em um grande número de processos, somente poucas

variáveis, tais como temperatura, pressão, fluxo, pH, etc., podem ser medidas “em-linha”. As propriedades mais importantes, como composição, distribuição de pesos moleculares ou de tamanhos de partículas em reatores de polimerização são difíceis, algumas vezes impossíveis, de serem medidas diretamente até o presente momento. Estas propriedades não podem ser obtidas diretamente de um modelo matemático do processo porque processos químicos, e particularmente os de polimerização, são difíceis de serem modelados em detalhes. Os modelos propostos na literatura para descrever processos de polimerização envolvem muitos parâmetros incertos ou que variam com o tempo e os “estados” do modelo (velocidade de reação, peso molecular, tamanho e número de partículas) são muito sensíveis a perturbações não mensuráveis (tipicamente resultantes da presença de traços de inibidores de polimerização ou outros componentes que podem estar presentes nos reagentes) e às condições iniciais, que nem sempre são conhecidas com precisão.

Problemas relacionados às imperfeições dos modelos e às condições iniciais desconhecidas podem ser contornados com a utilização de um parâmetro de otimização baseado em técnicas iterativas, pelo uso de avaliadores de estado baseados na minimização de um critério, ou por sistemas computacionais baseados em treinamentos prévios que os torne capazes de prever os estados do processo para condições dentro da faixa de parâmetros para as quais o sistema tenha sido treinado.

O uso da calorimetria em linha para a estimativa conjunta da taxa de geração de calor e do coeficiente global de troca térmica em reatores de polimerização é encontrado no trabalho de Freire (2003). Uma cascata de observadores de estado não-lineares é utilizada juntamente com a equação de balanço de energia e medidas de temperatura do reator para estimativa seqüencial de Q_r e UA durante operação semi-contínua. Para o caso batelada foi proposto o uso de oscilações periódicas na temperatura da camisa e um observador de estado não-linear do tipo-Kalman baseado na equação de balanço de energia do reator. Neste caso os resultados obtidos mostram que o uso de observadores de estado apresenta vantagens se comparados aos métodos que utilizam o modelo em malha aberta.

Um estudo comparativo entre observador de estado não-linear de alto ganho e calorimetria associada a redes neurais artificiais para previsão de composição de copolímeros produzidos em emulsão com altos teores de sólidos é exposto no trabalho de Giordani (2003). Os resultados obtidos pelo autor mostraram que o observador de estado testado, apesar de poder ser classificado como bom, apresenta limitações quando se trabalha com monômeros parcialmente solúveis em água. As redes neurais artificiais desenvolvidas proporcionaram excelentes resultados tanto quando submetidas a testes de variação de condições de processo

(tais como temperatura e tempo de reação) como quando submetidas a teste de variação na proporção com que os monômeros foram utilizados na formulação do látex. Dessa forma, as redes neurais artificiais se prestam, com bastante eficiência, à tarefa de prever, conjuntamente com a calorimetria, a composição da cadeia polimérica em copolimerizações em emulsão.

3.6. Estimativa de T_j

Há algumas considerações a serem feitas sobre o valor de T_j , dependendo das características da planta utilizada. Se o fluxo do fluido pela camisa é alto, os valores de entrada e saída não serão muito diferentes, e um valor médio de T_j (ou até mesmo o valor de entrada ou de saída) pode ser utilizado sem ocasionar um erro muito significativo. Necessariamente não é o tempo de residência do fluido na camisa que é crítico, desde que um volume encamisado grande combinado com um tempo de residência relativamente longo, ainda renda uma pequena mudança na temperatura de entrada e saída. O importante é a capacidade do fluido refrigerante de, durante um tempo de residência, absorver ou liberar energia.

Landau (1996) propõe duas aproximações que podem ser utilizadas em sistemas onde as temperaturas de entrada e saída da camisa são significativamente diferentes.

Quando ΔT_j é significativo, T_j pode ser aproximado por:

$$T_j = \frac{(T_{jout} - T_{jin})}{\ln\left(\frac{T_{jout}}{T_{jin}}\right)} \quad (10)$$

onde T_j é temperatura da camisa, T_{jin} é a temperatura da entrada da camisa e T_{jout} a temperatura da saída da camisa.

Esta aproximação perde acuidade com o aumento de ΔT_j , porque a temperatura T_j calculada assume um perfil específico.

Outra aproximação pode ser usada, quando ΔT_j é grande. Ao invés de medir o fluxo de calor através da parede, utilizando a seguinte equação $Q_j = UA(T_j - T_r)$ é executado um balanço de calor no próprio fluido refrigerante $Q_j = \dot{m}Cp_{cooling}(T_{jout} - T_{jin})$, porém deve-se ressaltar que neste caso, a camisa deve estar termicamente isolada e que no estado “não”

estacionário existe a produção de um acúmulo de calor na parede do reator, assim a medida de Q_j , não é exata.

Em calorimetria de fluxo de calor, assume-se que a temperatura da camisa é dependente da temperatura do reator e considera-se que a mesma não tenha dinâmica própria. Para aplicar a calorimetria de fluxo de calor, a evolução do coeficiente de troca térmica U e a área de transferência de calor A precisam ser conhecidas antes da reação.

Em calorimetria de balanço de calor, os balanços de ambos, reator e camisa, são avaliados, porque a dinâmica de camisa é considerada. Todas as temperaturas têm que ser medidas e o parâmetro U e o calor de reação Q_r podem ser calculados.

Para a técnica isoperibólica só pode ser aplicada à calorimetria de fluxo de calor, enquanto que a calorimetria de balanço de calor é melhor aplicada na técnica isotérmica.

Em reatores pequenos, freqüentemente, só a calorimetria de fluxo de calor é usada, porque a dinâmica da camisa não é mensurável. Assim U precisa ser conhecido, o que freqüentemente não é o caso. Em reatores de escala industrial, tanto a calorimetria de fluxo de calor quanto à calorimetria de balanço de calor podem ser aplicadas. Porém, como U neste caso, muito freqüentemente não é conhecido, a calorimetria de balanço de calor se torna a única opção. Visto que ambos, o reator e a camisa, têm a sua própria dinâmica, ela pode ser aplicada com sucesso.

Atualmente, não há uma técnica única para estimar simultaneamente o calor de reação Q_r e o coeficiente de troca térmica U para todo o intervalo de tamanhos de reator. Gesthuisen *et al.* (2005) dedicam-se a esse problema comparando o desempenho da calorimetria de temperatura oscilatória e a calorimetria de balanço de calor utilizando um estimador de estado nos estudos de simulação para reatores de tamanho intermediário.

3.7. Estimativa do valor de UA

A estimativa do calor gerado por uma reação de polimerização em emulsão apresenta dificuldades uma vez que o parâmetro global de trocas térmicas UA deve ser atualizado ao longo de toda a reação. Isso se deve ao fato do coeficiente de troca térmica U ser dependente da viscosidade do meio reacional que por sua vez é função da conversão de monômero em polímero. Além disso, A depende do volume do meio reacional, geometria do reator e da velocidade de agitação segundo uma relação matemática difícil de ser especificada.

Para reatores de escala de laboratório, a atualização do parâmetro UA pode ser feita introduzindo-se medidas infrequentes de conversão global obtidas por gravimetria. Févotte *et al.* (1996) propuseram uma metodologia para o acompanhamento da evolução de UA e de Q_{lossr} que consiste no emprego de medidas ocasionais de conversão mássica e uma técnica de otimização. Para isso os autores propuseram as seguintes hipóteses para representar a variação de UA e Q_{lossr} com a conversão:

$$UA(t) = UA_{ini} + b_1 X_{cal}(t) + b_2 X_{cal}^2(t) \quad (11)$$

$$Q_{lossr}(t) = b_3 + b_4 X_{cal}(t) \quad (12)$$

Os valores iniciais de UA e Q_{lossr} são obtidos por calibração do reator/calorímetro quando a conversão é igual à zero. Os parâmetros b_i são determinados pela otimização da conversão global que pode ser obtida através de medidas gravimétricas. A função objetivo usada para essa otimização, $J(b_i)$, é a soma dos quadrados das diferenças entre as conversões preditas e calculadas, como se vê na equação (13). É preciso ressaltar que os parâmetros b_i só são bons se forem identificáveis. Entretanto, como as equações (11) e (12) não são fenomenológicas, a otimização sempre pode fornecer soluções locais para a função objetivo.

$$J(b_i) = \sum_{Z=1}^k (X_{g,z} - k_{cal,z} X_{cal,z})^2 \quad (13)$$

onde $X_{g,z}$ é o valor da conversão mássica medida experimentalmente no “ Z ésimo” intervalo de medida, e $X_{cal,z}$ é o valor correspondente da conversão calorimétrica em um dado tempo, ou seja, a conversão calculada a partir de dados calorimétricos. O fator de correção $k_{cal,z}$ é de fato a relação entre as conversões mássica e calorimétrica em uma dada medida.

$$k_{cal,z} = \frac{X_{g,z}}{X_{cal,z}} \quad (14)$$

Essas conversões são idênticas para homopolimerizações, porém, se dois ou mais monômeros estiverem presentes, esses valores não são iguais e dependem da entalpia e da massa molar de cada um dos monômeros.

No caso de reatores de escala industrial, essa técnica não é apropriada, uma vez que depende de constantes amostragens (a retirada de amostras deve ser evitada em aplicações industriais).

Um reator laboratorial automatizado pode ser calibrado impondo-se um valor conhecido de calor Q_c para calcular UA . Para isso, se faz uso da seguinte equação:

$$Q_c = UA(T_r - T_j) \quad (15)$$

onde T_j é a temperatura da camisa (estimada pela equação (10)) e T_r é a temperatura do reator.

A calibração é feita com a participação de uma sonda precisa que emite calor. O reator é instruído a manter a temperatura isotérmica desejada, logo dT_r/dt é igual a zero e Q_r é igual ao fluxo de calor emitido pela sonda Q_c . Essas medidas são feitas antes da reação começar e depois que ela terminou para se obter dados precisos das mudanças que ocorrem durante a reação.

Sabendo o valor do volume reacional, pode-se obter a área de transferência de calor A e determinar o coeficiente de troca térmica U . Para isso é necessário conhecer a evolução do volume virtual durante a reação, ou seja, conhecer a variação do volume devido ao vórtice que varia principalmente com a velocidade de agitação e a quantidade de fluido no reator.

O coeficiente de troca térmica U decresce durante a polimerização já que a viscosidade do látex aumenta com a fração de sólidos. Esta é a maior limitação da técnica calorimétrica baseada no fluxo de calor através da camisa, já que o reator de polimerização não permite estimar a evolução de U em linha durante a reação.

3.8. Estimativa do valor de Q_{lossr}

Normalmente, a preparação de um reator de polimerização em emulsão requer que um fluido quente circule por intermédio de bombas através da camisa de refrigeração durante a fase de aquecimento. Esse procedimento visa levar os reagentes da temperatura ambiente até a

temperatura de reação. Na ausência da reação química, o balanço de energia do reator e seus componentes após a fase de aquecimento, no estado estacionário, assume a seguinte forma:

$$Q_{lossr} = UA(T_j - T_r) \quad (16)$$

Os únicos valores desconhecidos nesse modelo são os de UA e os de Q_{lossr} , uma vez que T_r e T_j são medidos. Portanto, após se determinar o valor do UA através da calibração é possível calcular Q_{lossr} (antes da reação começar e depois que ela terminou).

Sabe-se que a avaliação do termo Q_{lossr} requer a modelagem do mesmo e que este depende da geometria (tamanho) do reator e da diferença de temperatura entre o reator e o ambiente. Devido ao efeito geométrico, este termo é proporcionalmente muito menor em reatores de escala industrial que nos reatores de escala de laboratório, isso torna menos complicada a calorimetria de reação nos grandes reatores. Geralmente, o comportamento desse termo é aproximado por uma função polinomial da temperatura do reator, uma função polinomial da conversão ou ainda uma função proporcional à diferença entre a temperatura do reator e a ambiente (Sáenz de Buruaga, 1998).

3.9. Conversão gravimétrica

A conversão gravimétrica é a razão entre a massa de polímero presente no reator e a massa de monômero que estaria presente no reator se não houvesse reação. A massa de polímero é calculada a partir do resíduo seco obtido pela evaporação de uma amostra de látex em uma estufa (de vácuo ou com ventilação forçada). Para calcular a massa de polímero é necessário subtrair a massa de hidroquinona adicionada para parar a reação e a fração de sólidos não poliméricos (emulsificantes, colóide protetor e iniciador) presente no resíduo seco.

$$F_p(t) = \frac{RS - HID}{LA} - F_{snp}(t) \quad (17)$$

onde, $F_{snp}(t)$ é a fração mássica de sólidos não poliméricos, HID é a massa de hidroquinona adicionada à cápsula, RS é a massa de resíduo seco, LA é a massa de látex adicionada à cápsula, e $F_p(t)$ é a fração mássica de polímero no reator.

Fazendo o balanço de massa para determinar F_{snp} , obtém-se:

$$F_{snp}(t) = \frac{mSNP(0) + mSNP_a(t)}{m_r(0) + m_a(t)} = \frac{mSNP(t)}{m_r(t)} \quad (18)$$

onde, $mSNP(t)$ é a massa de sólidos não poliméricos presente no reator no instante t , $mSNP_a(t)$ é a massa de sólidos não poliméricos alimentada ao reator até o instante t (exclui-se o SNP da carga inicial e o iniciador adicionado em $t = 0$), $m_r(t)$ é a massa do meio reacional presente no reator no instante t , $m_a(t)$ é a massa alimentada ao reator após o início da reação (exclui-se a carga inicial e a solução de iniciador adicionada em $t = 0$), $F_{snp}(t)$ é a fração mássica de sólidos não poliméricos no instante t .

Para obter a conversão instantânea é necessário calcular a fração de monômero que estaria presente no reator se não houvesse reação.

Fazendo o balanço de massa:

$$F_{mt}(t) = \frac{mM(0) + mM_a(t)}{m_r(0) + m_a(t)} = \frac{mM(t)}{m_r(t)} \quad (19)$$

onde, $mM(t)$ é a massa de monômero presente no reator no instante t , $mM_a(t)$ é a massa de monômero alimentada ao reator até o instante t (exclui-se o monômero da carga inicial), e $F_{mt}(t)$ é a fração mássica de monômero no instante t . A conversão gravimétrica instantânea (X_i) será dada por:

$$X_i = \frac{F_p(t)}{F_{mt}(t)} \quad (20)$$

A conversão gravimétrica global (X_{grav}) é dada por:

$$X_{grav} = \frac{F_p(t) \cdot m_r(t)}{F_{mt}(t_{final}) \cdot m_r(t_{final})} \quad (21)$$

3.10. Número de partículas

O número médio de partículas por grama de látex é calculado a partir do diâmetro médio de partícula, obtido por dispersão dinâmica de luz (COULTER N4 PLUS), e da conversão obtida por gravimetria. A partícula analisada por dispersão dinâmica de luz está isenta de monômero, só contendo polímero em seu interior. Assim, o volume médio de uma partícula não inchada por monômero (v_p) é dado por:

$$v_p = \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot \left(\frac{Dp}{2} \right)^3 \quad (22)$$

O número médio de partículas por grama de látex será dado por:

$$N_p = \frac{F_p(t)}{v_p \cdot \rho_{Pol}} \quad (23)$$

onde, v_p é o volume médio de partícula, Dp é o diâmetro médio de partícula, ρ_{Pol} é a massa específica do polímero, e N_p é o número médio de partículas por grama de látex.

3.11. Controle de temperatura

Uma característica sutil, mas importante da planta é o seu método de controle de temperatura. Reatores industriais têm uma capacidade de eliminar calor relativamente limitada devido à relação área de troca de calor–volume ser pequena. Isto unido com as altas entalpias das reações de polimerização e as viscosidades dos látex produzidos em muitos processos industriais podem conduzir a situações em que ocorram disparos térmicos.

Como exemplo pode-se citar o acúmulo de monômero no reator, que pode dar lugar a situações de perigo. Este acúmulo pode ocorrer devido a diferentes fatores: variação da quantidade de inibidor no monômero, nível incorreto de iniciador, um controle ineficiente da temperatura ou a presença de impurezas no reator. No caso onde se tivesse esta situação, se produziria um produto de baixa qualidade (por exemplo, composição não desejada e baixo peso molecular) e em um caso extremo, disparos térmicos. A calorimetria em linha pode evitar estas condições potencialmente perigosas, já que o acúmulo de monômero corresponde a uma queda no calor de reação que é detectada rapidamente e pode ser corrigida mediante uma redução ou, se necessário, uma parada na adição de reativos.

4. MATERIAL E MÉTODOS

4.1. Unidade experimental

A Figura 1 mostra a planta piloto utilizada no presente trabalho.

Todas as reações de polimerização foram conduzidas em um reator encamisado em aço inox 316L, marca Suprilab Ltda., com capacidade de 5 litros e pressão máxima de operação de 15 Kgf/cm^2 , provido de um sistema de agitação com acionamento por software, com um motor trifásico marca Eberle com saída reduzida em 1:5, um inversor de frequência da marca Siemens e um agitador do tipo turbina dupla, centrada, que se estende até a base do reator. A corrente de água quente necessária ao reator é gerada em um trocador de calor a placas com correntes cruzadas, marca Alfa Laval, uma bomba centrífuga de $1/2 \text{ cv}$, marca Schneider, além de duas válvulas pneumáticas do tipo igual porcentagem ar-abre/falha-fecha, da marca Badge Meter Inc, que são responsáveis pela dosagem das correntes quente e fria. Também fazem parte do sistema três sensores de temperatura tipo PT100 em conjunto com três conversores para PT100 a três fios que medem a temperatura da mistura no reator e da entrada e saída da camisa de refrigeração, além de um reservatório de nitrogênio gasoso.

A frequência de agitação, que pode variar de 0-500 *rpm*, é manipulada remotamente por um sinal de 0-7,5 VCC. O inversor de frequência requer um sinal de 24 VCC para que possa ser iniciada a manipulação remota.

O sistema de troca térmica é iniciado pelo acionamento da bomba centrífuga, que faz com que a pressão na camisa do reator seja de aproximadamente 2 Kgf/cm^2 . A válvula quente é responsável pela circulação de vapor no trocador de calor a placas, através do qual é gerada a corrente quente para o aquecimento do reator. Com a válvula fria mantida fechada, apenas a corrente quente circula no reator, recebendo a cada passagem pelo trocador de calor mais energia, podendo atingir, desta forma, elevadas temperaturas em um intervalo de tempo relativamente curto. A abertura da válvula fria diminui a pressão na camisa do reator, bem como em toda linha de circulação, fazendo com que a corrente fria circule nesta. Como a válvula quente e a válvula fria são válvulas proporcionais, é possível obter a temperatura ótima para a reação.

O vapor é fornecido por uma caldeira com aquecimento a gás, marca Engeterm, com capacidade de produção de 300 *Kg/h* de vapor e pressão de trabalho máxima de 10 Kgf/cm^2 . Devido ao seu sistema de controle, fornece vapor a uma pressão que pode variar

de 6 a 8 Kgf/cm^2 , caracterizando uma fonte de perturbação ao sistema de polimerização, a mesma é amenizada por uma válvula reguladora de pressão na entrada de vapor para o sistema. A água, para refrigeração, é proveniente da própria rede hidráulica do laboratório, estando sempre à temperatura ambiente.

O acionamento das válvulas pneumáticas é feito através de conversores de sinal tensão-corrente e transdutores eletropneumáticos, marca Fisher Controls, com sinal de entrada de 4-20 mA e saída de 3-15 psi , a partir de uma alimentação contínua de 20 psi , obtida por um filtro regulador de pressão, marca Fisher Controls, que suporta uma pressão de alimentação de até 250 psi .

Esta unidade possui um sistema remoto de controle de temperatura e frequência de agitação realizada através de microcomputador PC-Intel Pentium 200 MHz , duas placas de aquisição de dados marca *DECISION-COMPUTER International*, uma placa de aquisição de dados AD/DA marca Data Translation modelo DT2812 e software para processamento em tempo real desenvolvido no próprio laboratório, em linguagem *Object-Pascal*, utilizando-se o ambiente integrado para desenvolvimento *Borland Delphi*.

No presente trabalho utilizou-se dois softwares para a aquisição de dados. Um para o controle de temperatura e frequência de agitação (software 4Ctrl) e outro para a aquisição de dados (software ADDA2812).

O modelo do processo e o projeto do controlador PI utilizado nas polimerizações realizadas em malha fechada está mostrado no **Apêndice C**.

É importante ressaltar que a aquisição da temperatura do reator, da entrada e saída da camisa, necessitou a utilização de telas diferentes para cada ponto de medição, o que representa uma desvantagem por que além do tempo de residência da camisa ainda temos um atraso proveniente da ativação da aquisição de dados de cada ponto de medição. Para o tempo $t = 0$ da aquisição de temperatura, seguiu-se sempre a mesma seqüência, ou seja, ativou-se a aquisição da temperatura do reator, da entrada da camisa e da saída da camisa. O procedimento para se iniciar a utilização da planta está mostrado no **Apêndice D**.

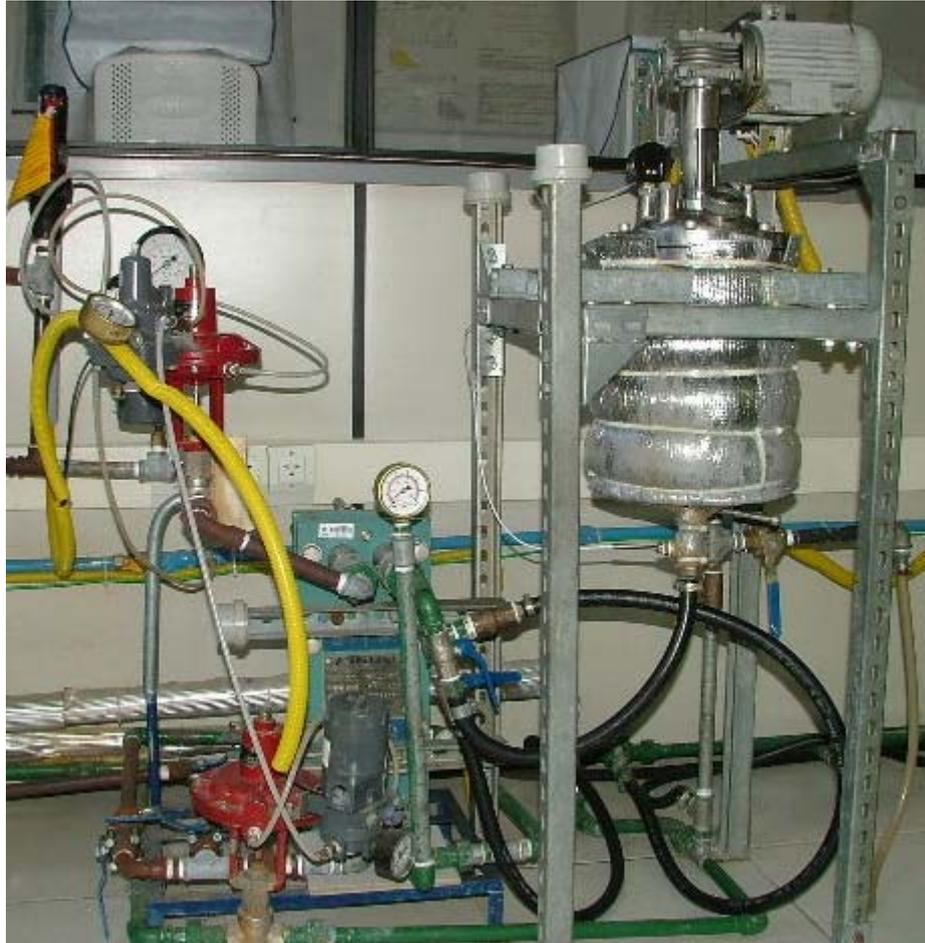


Figura 1 – Planta piloto utilizada na síntese dos látices.

4.2. Reação química de polimerização

Para todas as polimerizações, inicialmente o reator foi carregado com a água destilada, o agente tamponante (Bicarbonato de Sódio – $NaHCO_3$) e o emulsificante (Lauril Sulfato de Sódio – $C_{12}H_{25}NaO_4S$ – SLS), a uma agitação de 400 *rpm*. Tanto o tamponante quanto o tensoativo, devido aos seus elevados graus de pureza, foram utilizados como recebidos da Nuclear. Após o carregamento destes componentes a válvula do cilindro de Nitrogênio foi aberta, para a remoção do Oxigênio, que atua como inibidor da reação. Não houve borbulhamento de Nitrogênio no meio reacional por aspectos construtivos do reator, sendo este deixado acima do nível do líquido, para garantir a atmosfera inerte durante a reação. Após esta etapa, deu-se início a curva de aquecimento do reator até a temperatura de reação. Estipulou-se um tempo de inertização de 30 minutos, antes da adição do monômero.

O monômero foi utilizado como recebido dos fornecedores com o objetivo de simular uma situação reacional mais próxima da realidade industrial, tendo em vista que em processos

reais de fabricação, geralmente, não há prévia purificação de monômeros. A Tabela 1 apresenta algumas propriedades do monômero utilizado no presente trabalho:

Tabela 1 – Propriedades do monômero utilizado.

Monômero	Massa molar	Massa específica 20°C (g/cm^3)	Ponto de fusão (°C)	Ponto de ebulição (°C)	Solubilidade água, 25°C (g/L)
Acetato de Vinila (Vac)	86,09	0,9317	-93*	72,7*	20*

* EMILIE, B., 1984.

Quando a temperatura de reação foi atingida novamente, após a adição do monômero, adicionou-se o iniciador (Persulfato de Potássio – $K_2S_2O_8$), já previamente dissolvido em água destilada. Devido ao elevado grau de pureza do iniciador, este foi utilizado como recebido da Vetec.

Neste momento, foi retirada a primeira amostra, no tempo $t = 0$ de reação. Estas foram retiradas em intervalos de tempos pertinentes a cada reação até completar-se o tempo total previsto para a reação. As amostras retiradas foram usadas para determinar a conversão gravimétrica e o número de partículas por grama de látex.

As amostras, que tinham uma massa total de aproximadamente 2 g, foram colocadas em cápsulas de papel alumínio, confeccionadas e identificadas conforme o tempo de amostragem de cada reação. Previamente foi adicionada a cada cápsula aproximadamente 0,25 g de uma solução aquosa 1 % de hidroquinona para a inibição da continuidade da reação. Em seguida, elas foram colocadas em uma estufa à temperatura média de 55 °C, para a obtenção de uma massa constante. Estas amostras foram usadas para determinar a conversão gravimétrica.

Outras amostras, com uma massa total de aproximadamente 4 g, foram retiradas em frascos de vidro onde já havia sido adicionado aproximadamente 0,25 g de uma solução aquosa 1 % de hidroquinona e 4 g de uma solução aquosa 0,5 % de Lauril Sulfato de Sódio. Estas tinham por objetivo determinar o diâmetro médio de partícula, obtido por dispersão dinâmica de luz (COULTER N4 PLUS).

4.3. Determinação da conversão gravimétrica global para processo batelada

A partir das equações apresentadas na seção (3.9.) chegou-se à seguinte equação para a conversão gravimétrica global:

$$X_{grav} = \left[\frac{RS - 0,01 \cdot HID - \left(LA \cdot \frac{mSNP}{m_r} \right)}{LA \cdot \left(\frac{mM}{m_r} \right)} \right] \quad (24)$$

RS = massa cápsula seca – massa cápsula vazia

HID = massa (cápsula + hidroquinona) - massa cápsula vazia

LA = massa (cápsula + hidroquinona + látex) – massa (cápsula + hidroquinona)

$mSNP$ = massa surfatante + massa iniciador

m_r = massa surfatante + massa iniciador + massa monômero + massa água total

onde RS é massa de resíduo seco, HID é a massa de hidroquinona adicionada à cápsula, LA massa de látex adicionada à cápsula, $mSNP$ é a massa de sólidos não poliméricos, m_r é a massa do meio reacional presente no reator, e mM é a massa de monômero presente no reator.

4.4. Determinação do número médio de partículas por grama de látex

A partir das equações apresentadas na seção (3.10.) chegou-se à seguinte equação para o número médio de partículas:

$$N_p = \frac{mM \cdot X_{gravi} \cdot 6}{m_r \cdot \rho_{Pol} \cdot \pi \cdot (Dpi \cdot 10^{-7})^3} \quad (25)$$

onde X_{gravi} é a conversão gravimétrica no tempo i , mM é a massa de monômero presente no reator, m_r é a massa do meio reacional presente no reator, Dpi é o diâmetro médio de partícula (nm) no tempo i , obtido por dispersão dinâmica de luz (COULTER N4 PLUS) e ρ_{Pol} é a massa específica do polímero (poli(acetato de vinila), $\rho = 1,191 \text{ g/cm}^3$ (20°C)).

4.5. Determinação da conversão global da reação através da calorimetria

No presente trabalho são propostas duas variações de calorimetria para determinar a conversão global de reações de polimerização em emulsão de acetato de vinila, durante a operação em batelada. Uma utilizando a equação de balanço de massa e de energia do reator juntamente com a equação de balanço de energia da camisa, medidas de temperatura e vazão. Outra, a equação de balanço de massa e de energia do reator, medidas de temperatura, do coeficiente global de troca térmica UA e da taxa de calor correspondente às perdas globais para os arredores do reator Q_{lossr} .

4.5.1. Utilizando a equação de balanço de energia do reator e da camisa

Aplicou-se calorimetria isotérmica, o que significa que a temperatura do reator foi mantida constante através do controle da temperatura da camisa, utilizando-se um controlador proporcional integral (PI). O **Apêndice C** mostra o projeto do controlador.

Os balanços de ambos, reator e camisa, são avaliados, porque a dinâmica da camisa é considerada. Desta forma, todas as temperaturas devem ser medidas para que o calor de reação possa ser calculado.

Algumas considerações foram assumidas, ao se fazer os balanços:

1. A massa específica do fluido refrigerante é constante ($\rho_{\text{água}} = 1 \text{ g/mL}$);
2. Componentes introduzidos em pequena escala (ex. iniciador, surfatante) não são incluídos no cálculo do calor específico da mistura reacional;
3. O calor específico dos componentes do reator e da camisa (ex. parede, agitador, sensores) é desprezível;
4. O reator é perfeitamente agitado;
5. A camisa de refrigeração é perfeitamente agitada;

6. O efeito da agitação é desprezível.

A equação de balanço de energia do reator operando em batelada assume forma semelhante a da equação (3) para o caso semi-contínuo, com exceção do termo referente à alimentação que não aparece, como mostra a seguinte equação:

$$m_r C_p \frac{dT_r}{dt} = Q_r + Q_j + Q_s - Q_{lossr} \quad (26)$$

Os termos Q_r e Q_j são a taxa de calor gerado pela reação de polimerização e a taxa de calor trocado através da camisa, respectivamente. Nesta técnica, Q_j foi calculado pela equação de balanço de energia da camisa.

O calor adicionado ao reator devido à agitação, Q_s foi desconsiderado por que após ter realizado vários experimentos a diferentes velocidades de agitação não se observou diferenças significativas nas temperaturas.

Neste trabalho não foi utilizado um condensador, porém a vaporização de monômeros foi minimizada ao manter o reator fechado, sendo aberto somente para a retirada de amostras, o que fez com que a pressão se mantivesse praticamente constante ao longo da reação.

Tendo em vista o objetivo de estimar o valor de Q_{lossr} considerou-se o reator como um cilindro. A área da parte superior do reator, ou seja, a área de troca térmica do reator diretamente com o ambiente é de $0,020 \text{ m}^2$ ($A_{tampa} = \pi \cdot (0,08)^2$), e a área de troca térmica do reator com a camisa é de $0,181 \text{ m}^2$ ($A_{camisa} = \pi \cdot (0,08)^2 + 2 \cdot \pi \cdot 0,08 \cdot 0,32$). A partir destes valores verificou-se que a área de troca térmica do reator com o ambiente é aproximadamente nove vezes menor que a área de troca térmica com a camisa.

Devido à geometria do reator e ao fato de que no topo só haverá fase gasosa considerou-se a taxa de calor correspondente às perdas globais para os arredores do reator Q_{lossr} desprezível frente às demais perdas do sistema.

Como não se conseguiu atingir condições isotérmicas em regime permanente, a derivada da equação (26) foi introduzida no balanço de energia. Neste termo T_r é a temperatura do reator, m_r é a massa do meio reacional presente no reator e Cp_r (J/gK) é o calor específico total dos componentes químicos no interior do reator, calculado conforme a temperatura de reação através das seguintes equações (Reid *et al.*; 1987):

$$Cp_A = \left(\frac{1}{86} \right) \cdot (3,621 + 6,676 \cdot 10^{-2} \cdot T - 2,103 \cdot 10^{-5} \cdot T^2 - 3,965 \cdot 10^{-9} \cdot T^3) \cdot (4,1868) \quad (27)$$

$$Cp_W = \left(\frac{0,2389 \cdot 10^{-3}}{18} \right) \cdot (5,2634 \cdot 10^4 + 2,4119 \cdot 10^2 \cdot T - 8,5085 \cdot 10^{-1} \cdot T^2 - 10^{-3} \cdot T^3) \cdot (4,1868) \quad (28)$$

$$Cp_r = Cp_A \cdot \left(\frac{mM}{m_r} \right) + Cp_W \cdot \left(\frac{mW}{m_r} \right) \quad (29)$$

onde, Cp_A (J/gK) é o calor específico do acetato de vinila, Cp_W (J/gK) é calor específico da água, mM é a massa de monômero presente no reator, m_r é a massa do meio reacional presente no reator e mW é a massa de água total presente no reator.

O balanço de energia para a camisa é dado por:

$$m_j Cp_j \frac{dT_j}{dt} = -Q_j + \dot{m} Cp_{cooling} (T_{jin} - T_{jout}) - Q_{lossj} \quad (30)$$

Para se determinar a massa de fluido refrigerante presente no interior da camisa de refrigeração m_j , as conexões dos pontos de entrada e saída do fluido foram desconectadas. O ponto de entrada do fluido refrigerante foi ligado à rede externa de água, e o ponto de saída a uma mangueira que indicou quando a camisa estava cheia. Mediu-se a quantidade de água que havia no interior da camisa através de uma proveta no ponto de entrada. O volume da camisa é de 4150 mL, portanto $m_j = 4150$ g.

Considerou-se que a energia acumulada na camisa é função da variação da temperatura da camisa e da capacidade calorífica do fluido refrigerante, portanto Cp_j é igual ao calor específico do fluido refrigerante $Cp_{cooling}$ (J/gK), calculado através da equação (28).

A temperatura da camisa T_j foi aproximada por:

$$T_j = \frac{(T_{jout} - T_{jin})}{\ln\left(\frac{T_{jout}}{T_{jin}}\right)} \quad (31)$$

onde T_j é temperatura da camisa, T_{jin} é a temperatura da entrada da camisa e T_{jout} a temperatura da saída da camisa.

Para o cálculo da derivada da temperatura nos termos de acúmulo, calculou-se a média da inclinação entre dois pontos adjacentes, da seguinte forma:

$$\frac{dT}{dt} = \frac{1}{2} \left(\frac{T_{i+1} - T_i}{t_{i+1} - t_i} + \frac{T_i - T_{i-1}}{t_i - t_{i-1}} \right) \quad (32)$$

onde T_i e t_i são a temperatura e o tempo no instante i .

A vazão mássica do fluido refrigerante, \dot{m} foi determinada interrompendo-se o caminho do fluido refrigerante na saída da camisa. O fluxo foi desviado para um recipiente graduado, e quando o volume desejado foi obtido encerrou-se a contagem do tempo.

As medidas foram realizadas com a planta piloto operando por completo, tanto em condições de calorimetria isotérmica como isoperibólica. A vazão mássica encontrada foi a mesma em ambas as condições e igual a:

$$\dot{m} = \frac{3000 \text{ g}}{13,5 \text{ s}} = 222,2222 \text{ g/s} \quad (33)$$

A estimativa do valor das perdas globais para os arredores da camisa, Q_{lossj} é de grande importância no projeto de reatores seguros e para completar o balanço de energia a fim de estimar o valor do calor trocado através da camisa.

No caso da utilização de reatores pilotos, como o utilizado no presente trabalho, foi determinado um valor para Q_{lossj} segundo o seguinte procedimento: carregou-se o reator com água destilada e ajustou-se o controle da temperatura da camisa (malha fechada), para se obter uma temperatura constante no reator. Quando a estabilidade das temperaturas foi atingida,

aplicou-se uma potência constante através de uma sonda de calor (resistência elétrica ligada a uma fonte de tensão constante), as temperaturas foram monitoradas até ficarem constantes e atingirem o estado estacionário. Em seguida, mediram-se as temperaturas da entrada e saída da camisa e do reator por aproximadamente 30 minutos.

Com os valores das temperaturas no intervalo de aplicação da sonda, o valor de Q_{lossj} foi calculado. Para tanto foram utilizadas as equações de balanço de energia do reator e da camisa considerando o valor de Q_r igual à potência adicionada ao reator pela sonda.

A taxa de polimerização do monômero, R_p foi calculada através da seguinte equação:

$$Q_r = R_p(-\Delta H) \quad (34)$$

onde, $(-\Delta H) = 1040,305 \text{ J/g}$ é a entalpia de polimerização do acetato de vinila.

A equação de balanço de massa de um reator operando em batelada é escrita da seguinte forma:

$$\frac{dM}{dt} = R_p \quad (35)$$

onde M é a massa de monômero e R_p é a taxa de polimerização. Integrando a equação (35) em função do tempo encontrou-se a massa de monômero que reagiu, e dividindo esta pela massa de monômero presente no reator chegou-se a conversão global calorimétrica X_{calor} .

4.5.2. Utilizando a equação de balanço de energia do reator e medidas de UA e Q_{lossr}

Nesta outra técnica, aplicou-se a calorimetria isoperibólica, o que significa que a temperatura da camisa foi mantida constante, e a temperatura do reator não foi controlada. Para se obter uma temperatura constante na camisa, trabalhou-se em malha aberta, ou seja, a válvula quente e a válvula fria foram abertas de modo a se atingir a temperatura de reação e assim ficando ao longo de todo o tempo de reação.

Todas as considerações assumidas ao se fazer os balanços utilizando calorimetria isotérmica, são válidas para esta técnica também. O balanço de energia da camisa não será

usado, mas como o ΔT_j é o mesmo, as temperaturas de entrada e saída da camisa foram medidas e T_j foi aproximada pela equação (31).

O balanço de energia para o reator é o mesmo da seção (4.5.1.), com exceção dos termos Q_j e Q_{lossr} que serão novamente analisados:

$$m_r C p_r \frac{dT_r}{dt} = Q_r + Q_j + Q_s - Q_{lossr} \quad (36)$$

O fluxo de calor entre o meio reacional e o fluido refrigerante foi medido através da seguinte equação:

$$Q_j = UA(T_j - T_r) \quad (37)$$

Neste trabalho, A não foi determinada separadamente, por conta da utilização da estimativa do coeficiente global de troca térmica UA .

Os valores de UA e Q_{lossr} foram estimados através do seguinte procedimento: inicialmente, carregou-se o reator com água destilada e ajustou-se a abertura das válvulas para se obter uma temperatura constante na camisa (malha aberta). Quando a estabilidade das temperaturas foi atingida, mediram-se as temperaturas da entrada e saída da camisa e do reator por aproximadamente 30 minutos. Estes valores de temperatura foram utilizados para se calcular o valor inicial de Q_{lossr} . Logo após aplicou-se uma potência constante através de uma sonda de calor (resistência elétrica ligada a uma fonte de tensão constante), e novamente as temperaturas foram monitoradas até atingirem o estado estacionário e ficarem constantes. Em seguida, mediram-se as temperaturas da entrada e saída da camisa e do reator por aproximadamente 30 minutos. Agora com o objetivo de estimar o valor inicial de UA , utilizando a seguinte equação:

$$Q_c = UA(T_r - T_j) \quad (38)$$

onde Q_c corresponde à energia elétrica dissipada durante o período em que se manteve a sonda ligada.

Calculado o valor inicial de UA , e considerando uma situação não reativa ($Q_r = 0 \text{ J/s}$) determinou-se o valor inicial de Q_{lossr} :

$$Q_{lossr} = UA(T_j - T_r) - m_r C p_r \frac{dT_r}{dt} \quad (39)$$

Tal procedimento foi repetido após o término da reação com o reator carregado com látex, ou seja, essas medidas foram feitas antes da reação começar e depois que ela terminou para se obter dados precisos das mudanças que ocorrem durante a reação.

A taxa de polimerização do monômero, R_p e a conversão global calorimétrica X_{calor} foram calculadas através das equações (34) e (35), respectivamente.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Calorimetria isotérmica

A metodologia utilizada para o cálculo do calor gerado pela reação e para a determinação da conversão global foi descrita na seção (4.5.1.). Segundo essa metodologia, o parâmetro de perdas globais para os arredores da camisa Q_{lossj} , foi obtido através da imersão de uma sonda com potência controlada. Vários experimentos foram realizados variando a potência da sonda, o volume de água carregada no reator e a temperatura do reator. O resultado obtido mostra que Q_{lossj} pode ser considerado constante ao longo da reação.

No **Apêndice A** encontram-se os resultados e o procedimento utilizado para determinar o valor de Q_{lossj} em cada uma das reações. O valor de Q_{lossj} utilizado no cálculo de Q_r na reação R1 foi $Q_{lossj} = 5243 J/s$, na R2 $Q_{lossj} = 4170 J/s$ e na R3 $Q_{lossj} = 3567 J/s$.

A Tabela 2 mostra o plano geral das reações realizadas utilizando calorimetria isotérmica. As reações de polimerização em emulsão de acetato de vinila em batelada foram realizadas com uma velocidade de agitação de 400 rpm, (agitador do tipo turbina dupla, centrada) com tempo total de 2 h e volume reacional de aproximadamente 4 L.

A reação R1 foi realizada com teor de sólidos de 20 %, a reação R2 com 30 % e na mesma temperatura da reação R1. A reação R3 foi realizada com o mesmo teor de sólidos da reação R2, mas a uma temperatura inferior a da reação R2. Essas variações serviram para avaliar o modelo utilizado e também para identificar a resposta do reator calorimétrico, ou seja, a precisão dos dados calorimétricos obtidos.

Em todas as reações foi utilizada a gravimetria como método de referência para o grau de avanço da reação, sendo para isto, retiradas amostras periódicas do reator.

Para facilitar a visualização dos resultados foi utilizada a função de suavização (smoothing).

Tabela 2 – Plano geral de experimentos – Calorimetria isotérmica.

Reação	R1	R2	R3
Processo	Batelada	Batelada	Batelada
Tempo total de reação (h)	2 h	2 h	2 h
Velocidade de agitação (rpm)	400	400	400
Temperatura (K)	328,15	328,15	323,15
Teor de sólidos (%)	20	30	30

Na Tabela 3 encontram-se as formulações utilizadas nas reações mencionadas na Tabela 2. A reação R1 foi realizada com maior concentração de iniciador e com menor teor de sólidos que as reações R2 e R3. Estas formulações foram definidas com a finalidade de avaliar a técnica calorimétrica utilizada, mudando a concentração de iniciador, a temperatura e o teor de sólidos.

Tabela 3 – Formulações das reações – Calorimetria isotérmica.

Reagentes	R1	R2	R3
Água (g)	3250,044	2940,053	2940,261
Bicarbonato de Sódio (g)	8,002	8,000	8,008
Lauril Sulfato de Sódio (g)	10,002	10,000	10,016
Acetato de Vinila (g)	800,643	1264,851	1261,007
Persulfato de Potássio (g)	11,978	9,024	9,000
Total (g)	4072,667	4223,928	4220,284

A Tabela 4 mostra o valor do diâmetro e do número médio de partículas por grama de látex ao final de cada reação.

Tabela 4 – D_p médio e N_p por grama de látex – Calorimetria isotérmica.

Reação	R1	R2	R3
D_p médio (nm)	133,2	128,4	139,4
N_p/g látex	$1,28 \cdot 10^{14}$	$1,79 \cdot 10^{14}$	$1,54 \cdot 10^{14}$

Na reação R1 diferentemente das demais reações, foi utilizado um termopar para a aquisição da temperatura do reator, isto implica em uma maior intensidade de ruídos, em comparação ao sinal obtido por PT100, na amostragem das temperaturas da entrada e saída da camisa como pode ser visto na Figura 2. A Figura 3 facilita a visualização das temperaturas.

O intervalo de tempo entre a retirada de uma amostra e outra para a gravimetria não foi regular em R1, já nas demais reações este intervalo foi de 5 minutos para o período de maior exotermia da reação e de 10 minutos para o restante da reação.

Pode-se observar na Figura 2, que a condição isotérmica não foi atingida, e por este motivo foi necessário considerar a variação da temperatura do reator no cálculo de Q_r .

A Figura 3 mostra que com a adição do iniciador no tempo $t = 0$ de reação o controle de temperatura da camisa começou a atuar, reduzindo a temperatura na entrada da camisa e produzindo o efeito inverso quando a exotermia diminuiu. O valor de ΔT_j se mantém praticamente constante ao longo da reação.

Além disso, observa-se na Figura 3, no intervalo entre 2200 e 2800 segundos de reação, que mesmo a temperatura do reator sendo maior que a temperatura da entrada da camisa, ainda assim a temperatura da entrada da camisa é superior a da saída da camisa, o que indica que Q_{lossj} é muito significativo frente à troca de calor entre o meio reacional e a camisa.

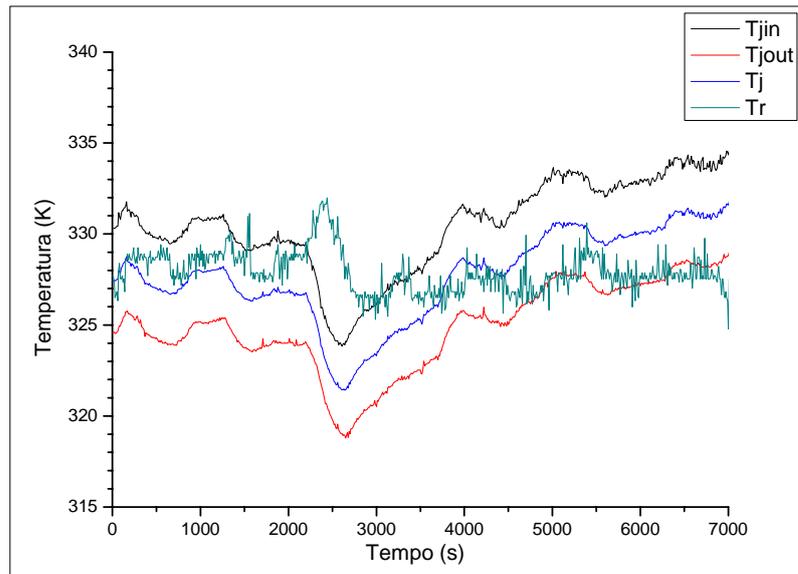


Figura 2 – Temperatura da entrada e da saída da câmara, temperatura da câmara e temperatura do reator na R1.

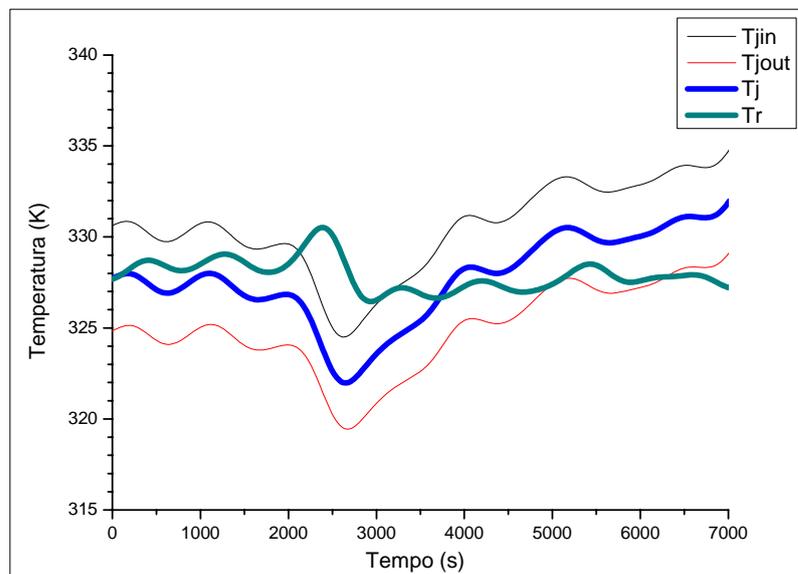


Figura 3 – Temperatura da entrada e da saída da câmara, temperatura da câmara e temperatura do reator na R1 – suavizadas.

Na Figura 4 e na Figura 5, encontram-se, respectivamente, a representação da massa de monômero que reagiu e da taxa de polimerização, para a reação R1. Nota-se uma influência significativa da oscilação da temperatura do reator e da camisa na representação dos parâmetros calorimétricos.

Valores negativos da taxa de polimerização foram desconsiderados, ou seja, antes do cálculo da conversão os valores de $R_p < 0$ foram substituídos por $R_p = 0$.

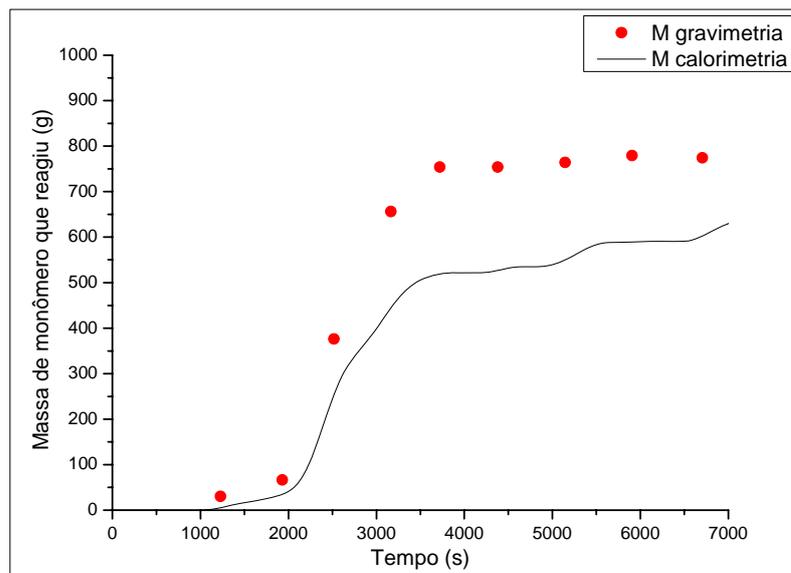


Figura 4 – Massa de monômero que reagiu na R1.

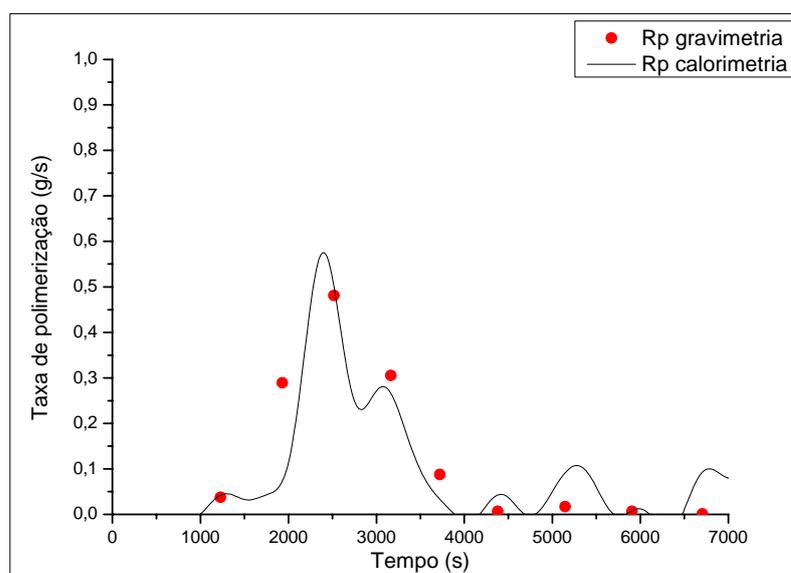


Figura 5 – Taxa de polimerização na R1.

Na Figura 6, fica claro que a geração de calor no interior do reator é devida exclusivamente á exotermia da reação, pois todos os picos de calor são acompanhados de aumentos na conversão global.

A Figura 7 mostra a ação das válvulas de controle comparada à temperatura do reator durante a reação R1. Esta figura permite identificar a ação tomada pelo controlador PI para corrigir as variações da temperatura do reator.

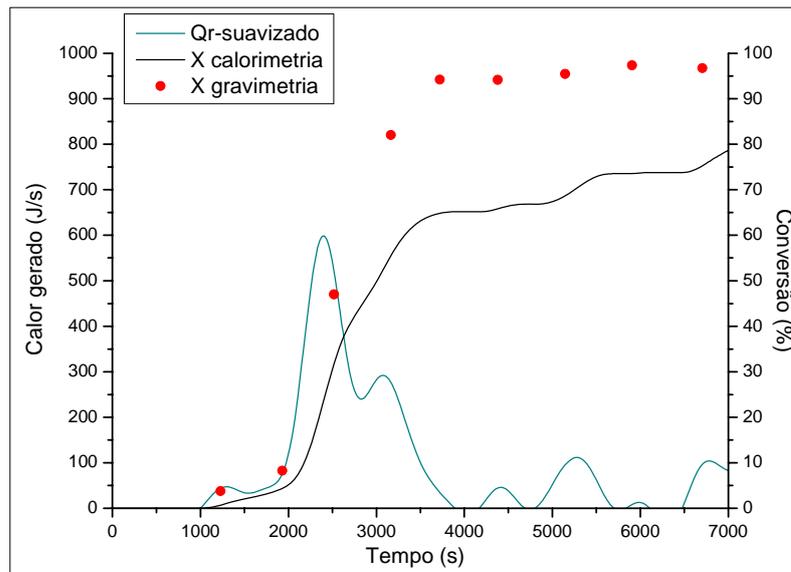


Figura 6 – Calor gerado e conversão global na R1.

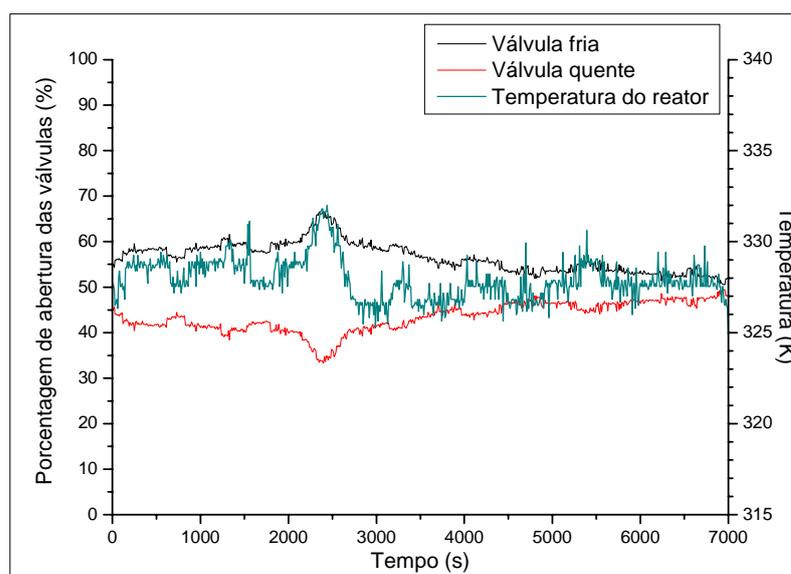


Figura 7 – Ação das válvulas e temperatura do reator na R1.

A Figura 8 e a Figura 9 mostram o perfil das temperaturas na reação R2. Nesta reação o teor de sólidos aumentou, mas a concentração de iniciador diminuiu com relação à reação R1.

O aumento da intensidade do ruído nas medições das temperaturas, apresentadas na Figura 8, é devido à troca de todos os conversores para PT100 que na reação R1 tinham uma faixa de atuação entre 0 e 100 °C e nas demais reações com a troca dos conversores passou para -50 a 250 °C . O aumento da faixa de atuação foi necessário para que outros trabalhos fossem realizados na mesma planta, só que a uma temperatura de reação de 120 °C.

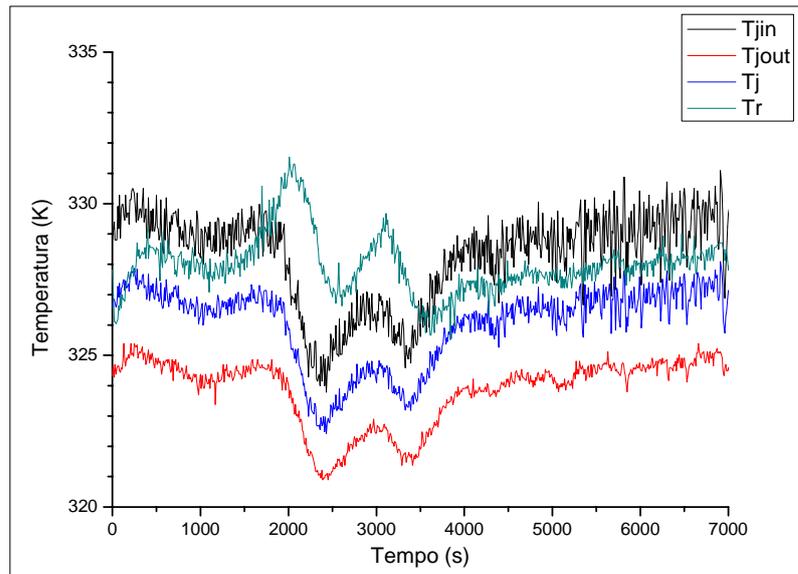


Figura 8 – Temperatura da entrada e da saída da camisa, temperatura da camisa e temperatura do reator na R2.

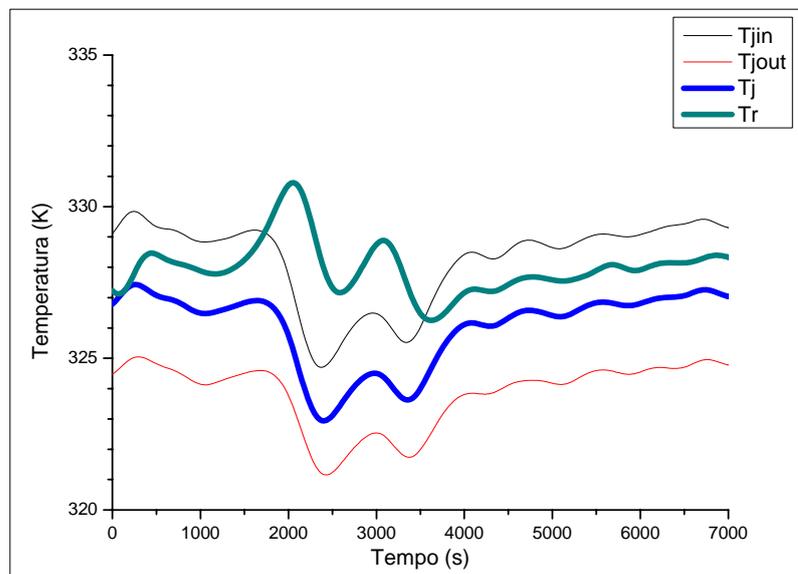


Figura 9 – Temperatura da entrada e da saída da camisa, temperatura da camisa e temperatura do reator na R2 – suavizadas.

Comparando a Figura 10 com a Figura 4 que se refere à reação R1, nota-se que houve uma maior concordância entre as técnicas gravimétrica e calorimétrica na reação R2.

Na Figura 11 é possível identificar que no intervalo entre 2000 e 3500 s, ambas as técnicas apresentam comportamentos similares para a taxa de polimerização, indicando a precisão do modelo matemático utilizado.

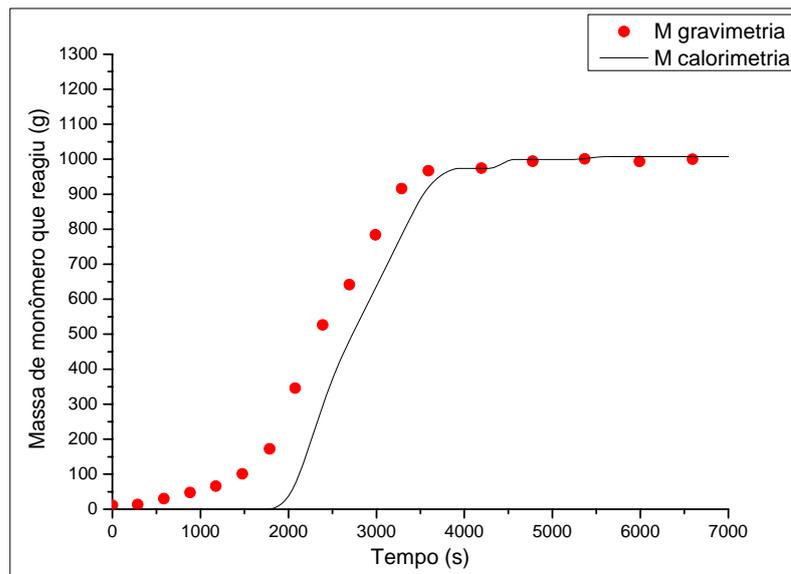


Figura 10 – Massa de monômero que reagiu na R2.

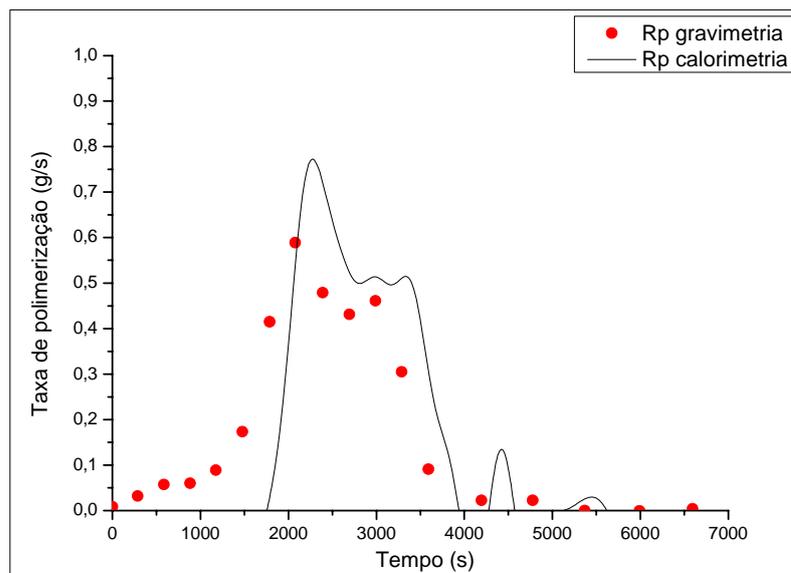


Figura 11 – Taxa de polimerização na R2.

A Figura 12 mostra o perfil da conversão global e do calor gerado na reação R2. O desvio inicial entre a conversão gravimétrica e a calorimétrica, pode ser devido ao efeito da redução da temperatura do reator por causa da alimentação do iniciador.

Na Figura 13 pode-se observar a ação tomada pelo controlador PI para garantir a condição isotérmica da temperatura do reator.

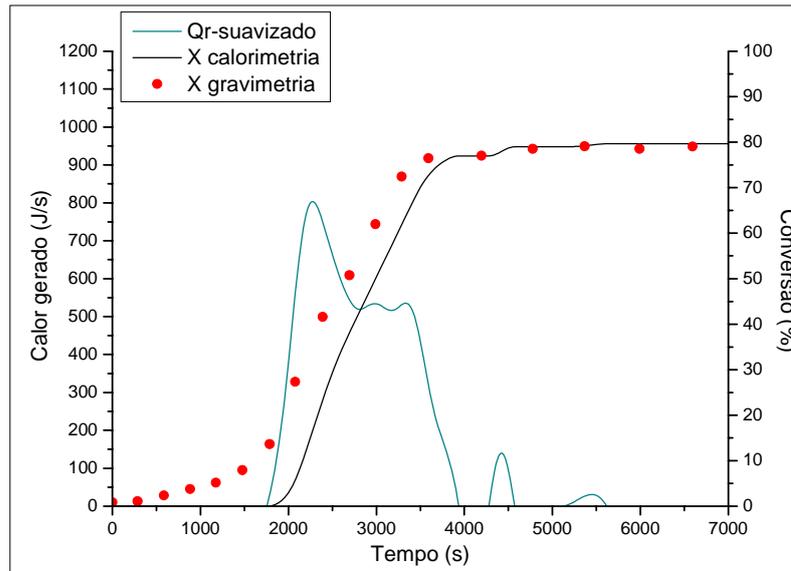


Figura 12 – Calor gerado e conversão global na R2.

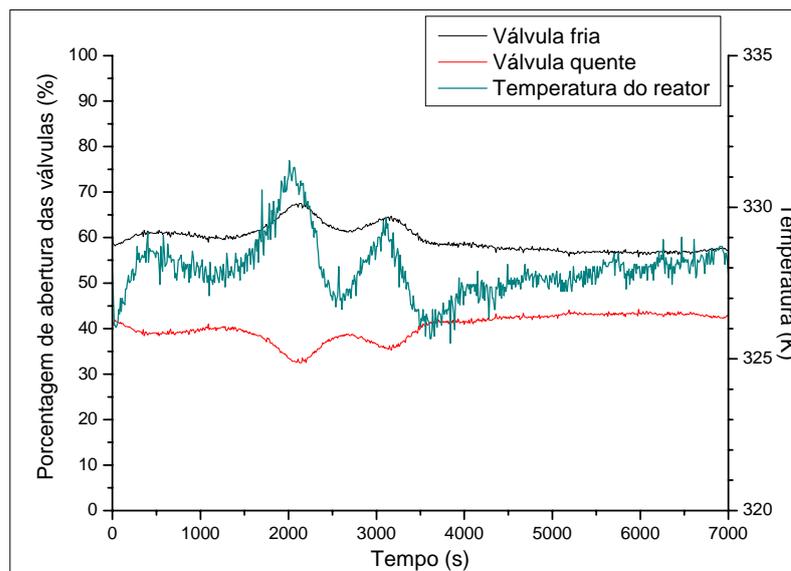


Figura 13 – Ação das válvulas e temperatura do reator na R2.

Ainda que na reação R2 os valores dos parâmetros obtidos pela gravimetria e pela calorimetria, tenham sido muito próximos, o mesmo não ocorre na R3, quando se repetiu a formulação da reação R2, alterando a temperatura de reação. A diminuição da temperatura de reação em 5 K aumentou o tempo de exotermia da reação como pode ser observado na Figura 14 e na Figura 15 através da temperatura do reator T_r .

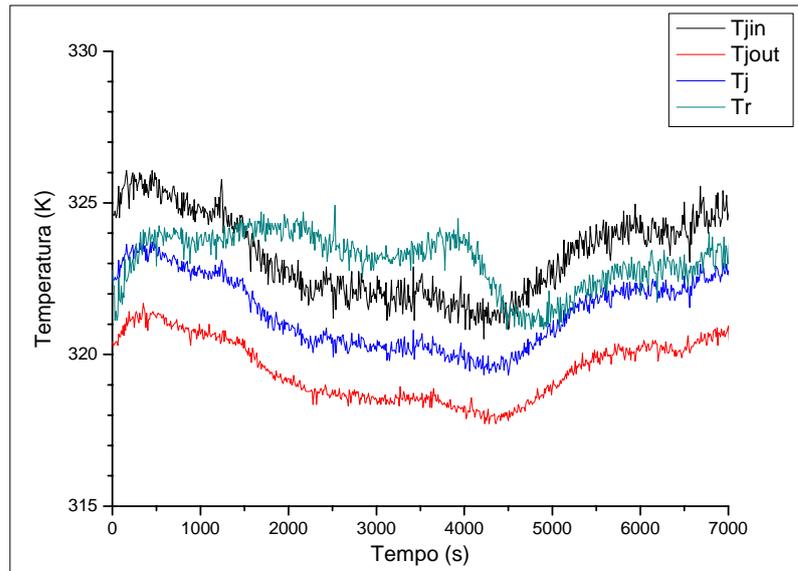


Figura 14 – Temperatura da entrada e da saída da camisa, temperatura da camisa e temperatura do reator na R3.

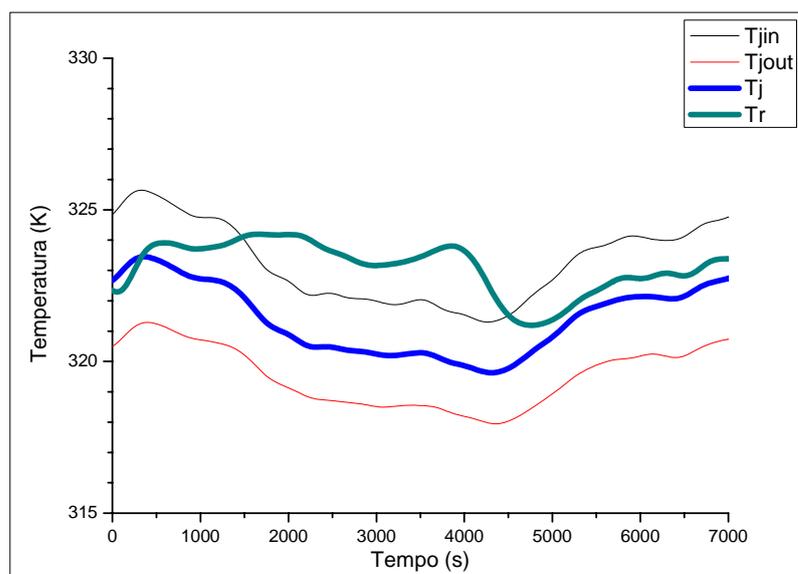


Figura 15 – Temperatura da entrada e da saída da camisa, temperatura da camisa e temperatura do reator na R3 – suavizadas.

A Figura 16 mostra que embora o valor final encontrado para a massa de monômero que reagiu, por ambas as técnicas seja igual, houve um período em que a divergência entre elas foi muito grande.

Na Figura 17, em que estão mostradas as taxas de polimerização para a R3, nota-se que a diminuição da temperatura de reação reduziu consideravelmente os valores máximos das taxas de polimerização em relação aos valores alcançados na R2.

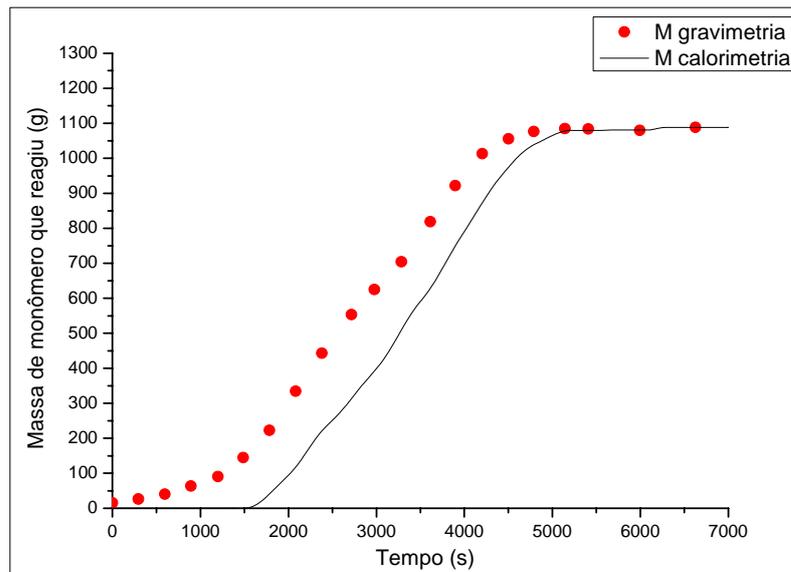


Figura 16 – Massa de monômero que reagiu na R3.

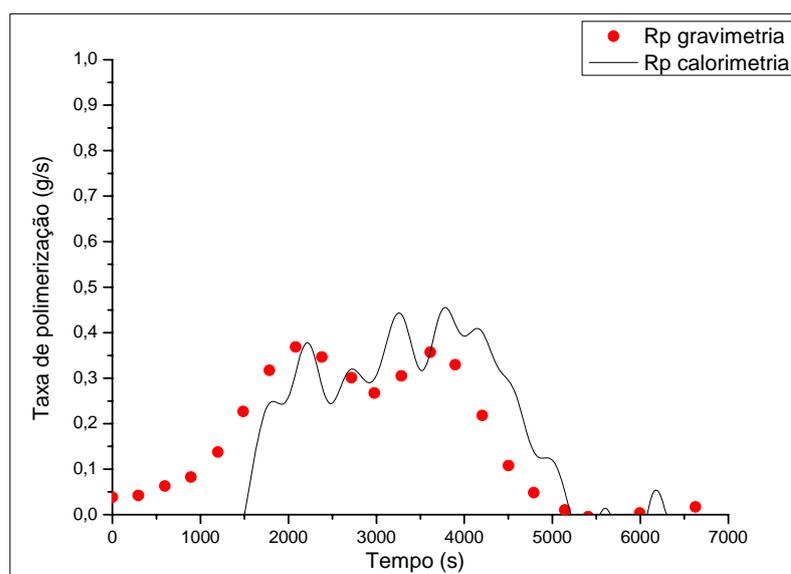


Figura 17 – Taxa de polimerização na R3.

A Figura 18 mostra que a conversão global atingida foi de aproximadamente 85 %, por ambas as técnicas.

Na Figura 19 é mostrada a ação das válvulas de controle e a temperatura do reator.

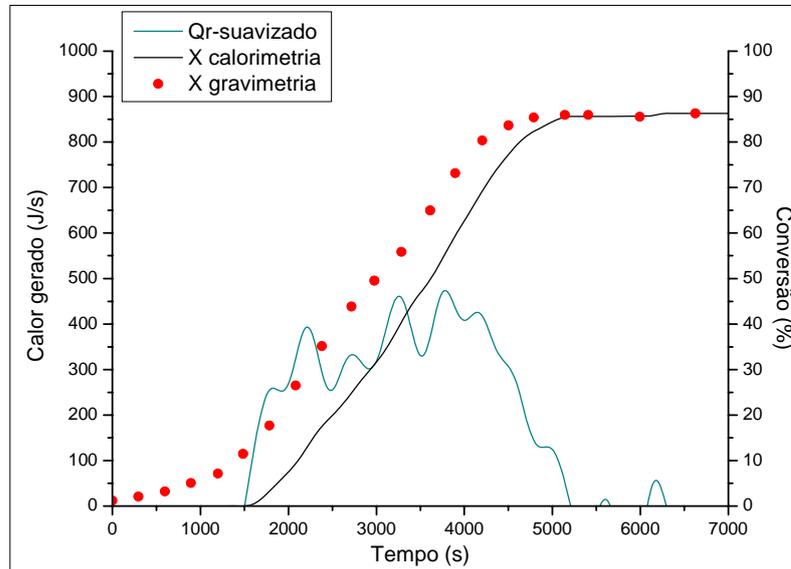


Figura 18 – Calor gerado e conversão global na R3.

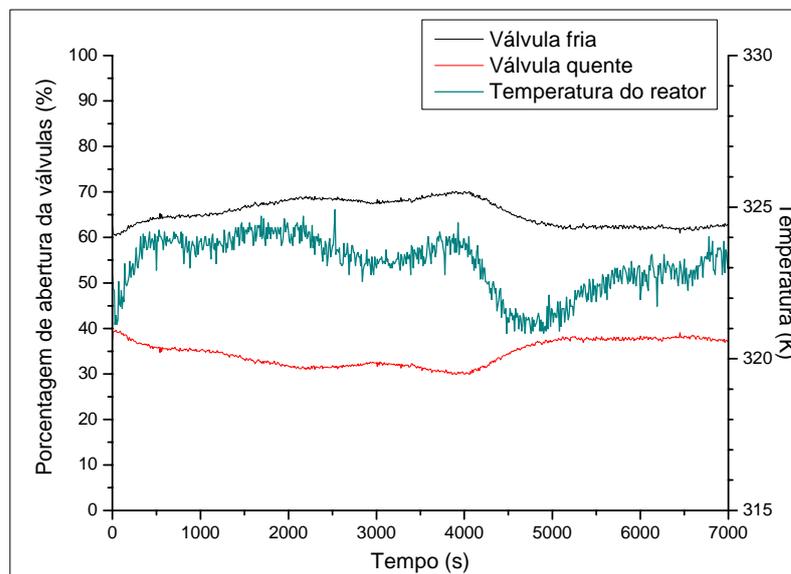


Figura 19 – Ação das válvulas e temperatura do reator na R3.

É importante salientar que a planta piloto não está isolada das oscilações da rede elétrica, da rede hidráulica do laboratório, da linha de ar comprimido que alimenta as válvulas de controle e principalmente da linha de vapor. Oscilações em qualquer um destes pontos interferem diretamente na qualidade dos sinais amostrados e na qualidade do látex produzido.

Todos os equipamentos utilizados na planta com exceção do reator piloto são de uso industrial o que significa que a precisão de cada equipamento é limitada e, além disso, a planta é multipropósito, não sendo utilizada apenas para estudos calorimétricos.

Observando as figuras que mostram o perfil das temperaturas medidas e também as figuras do **Apêndice A**, que representam a dinâmica de Q_{lossj} , percebe-se que melhorando a atuação do controle de temperatura, o isolamento térmico do reator e eliminando o ruído existente nas medidas de temperatura, a qualidade dos parâmetros obtidos pela calorimetria pode melhorar consideravelmente.

5.2. Calorimetria isoperibólica

Nesta parte do trabalho objetivou-se analisar o comportamento da calorimetria isoperibólica na estimativa da conversão global para que se possa traçar um paralelo com a calorimetria isotérmica.

A metodologia aplicada a esta técnica foi descrita na seção (4.5.2.). Para se estimar o valor de UA e de Q_{lossr} foram realizados vários testes com a potência da sonda variando desde 0 até 100 W com o reator carregado com um volume de água igual ao volume reacional e na temperatura de reação. O valor da potência aplicada foi aferido pela utilização de um estabilizador de tensão e um amperímetro ligado ao circuito de alimentação da sonda. Desta forma identificou-se o perfil do UA e do Q_{lossr} ao se variar a quantidade de calor fornecido no interior do reator.

Estes experimentos indicaram que novamente Q_{lossr} pode ser desprezado. Este fato não causa surpresa tendo em vista o valor elevado de Q_{lossj} , que foi calculado no estado estacionário, antes e após o término de cada reação em calorimetria isotérmica, conforme mostrado na seção (5.1.).

A evolução do parâmetro global UA foi obtida com a aplicação de uma sonda com potência constante de 50 W antes do início e após o término de cada reação. Na determinação do valor inicial do UA o reator foi carregado apenas com água destilada, para que não

houvesse a vaporização de monômero, já que a aplicação da sonda exigiu que o reator ficasse aberto. Os valores encontrados são apresentados no **Apêndice B**.

Devido à sensibilidade exigida na determinação do parâmetro global UA os resultados obtidos não foram satisfatórios, assim optou-se por utilizar um valor constante para UA , no cálculo de Q_j em todas as reações. O valor utilizado foi $UA = 87 J/sK$.

Como a planta piloto não dispõe de um controlador que mantenha a temperatura da camisa constante, a condição isoperibólica foi obtida através do ajuste da abertura das válvulas de aquecimento e resfriamento. O sistema foi operado em malha aberta, durante todo o tempo de reação.

A Tabela 5 mostra o plano geral de experimentos e a Tabela 6 as formulações das reações. A reação R4 possui a mesma formulação que a reação R3 realizada em calorimetria isotérmica. A reação R5 tem a mesma formulação da R4 com exceção da quantidade de iniciador que foi reduzida pela metade para reduzir a taxa de polimerização, ou seja, aumentar o tempo de exotermia da reação.

Todos os passos seguidos na realização das reações como, por exemplo, a forma de inertização com nitrogênio são os mesmos em calorimetria isotérmica e isoperibólica.

Tabela 5 – Plano geral de experimentos – Calorimetria isoperibólica.

Reação	R4	R5
Processo	Batelada	Batelada
Tempo total de reação (h)	2 h	2h
Velocidade de agitação (rpm)	400	400
Temperatura (K)	323,15	323,15
Teor de sólidos (%)	30	30

Tabela 6 – Formulações das reações – Calorimetria isoperibólica.

Reagentes	R4	R5
Água (g)	2940,03	2940,129
Bicarbonato de Sódio (g)	8,012	8,002
Lauril Sulfato de Sódio (g)	10,208	10,123
Acetato de Vinila (g)	1260,378	1260,808
Persulfato de Potássio (g)	9,085	4,509
Total (g)	4219,701	4215,569

A Tabela 7 mostra o valor do diâmetro e do número médio de partículas por grama de látex ao final de cada reação.

Tabela 7 – D_p médio e N_p por grama de látex – Calorimetria isoperibólica.

Reação	R4	R5
D_p médio (nm)	128,8	115,7
N_p/g látex	$1,36 \cdot 10^{14}$	$2,13 \cdot 10^{14}$

A Figura 20 e a Figura 21 mostram as temperaturas medidas e a temperatura da camisa na reação R4. Nota-se uma expressiva melhora na redução das oscilações das temperaturas se comparadas com os resultados alcançados em calorimetria isotérmica, pois os picos apresentados fora da região de exotermia da reação possuem baixa amplitude, facilitando a visualização do comportamento da reação em termos de calor gerado.

Em calorimetria isoperibólica a temperatura da camisa é mantida constante, porém observando-se a Figura 20 e a Figura 21 nota-se que embora a temperatura da camisa retorne ao valor desejado após o término da exotermia da reação, este não é um comportamento desejado, pois ela não deveria ter variado, por isso calcularam-se dois valores para a conversão global. O termo “real” refere-se ao cálculo com o perfil de T_j mostrado pelas

figuras 20 e 21, já o termo “com T_j constante” refere-se ao cálculo da conversão com um valor constante para T_j ao longo de toda a reação.

As temperaturas consideradas para T_j são: 322,62 K na R4 e 323,78 K na R5. Estes valores foram obtidos antes do início da reação, com o reator carregado com todos os reagentes com exceção do iniciador, através de uma linha de tendência da temperatura da camisa durante um intervalo de 30 minutos.

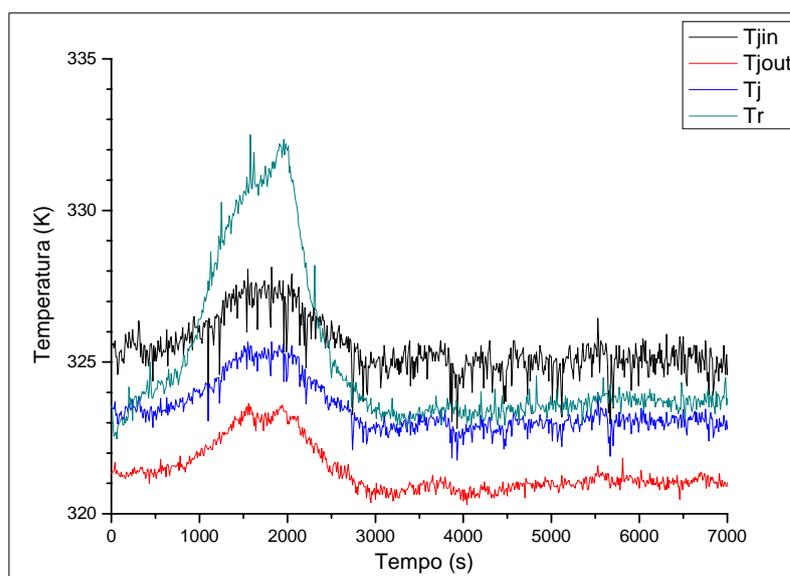


Figura 20 – Temperatura da entrada e da saída da camisa, temperatura da camisa e temperatura do reator na R4.

É importante ressaltar que a provável causa do aumento da temperatura da entrada da camisa T_{jin} , seja o efeito da condução de calor do reator para a camisa, isto é, o aumento da temperatura do reator interferiu na medição da temperatura da entrada da camisa.

Analisando a Figura 21 observa-se que, ΔT_j manteve-se praticamente constante ao longo da reação, indicando que a condução de calor deve ter interferido nos dois pontos de medição de temperatura da camisa, mesmo assim é válido lembrar que a temperatura da saída da camisa poderia ter aumentado somente pela exotermia da reação.

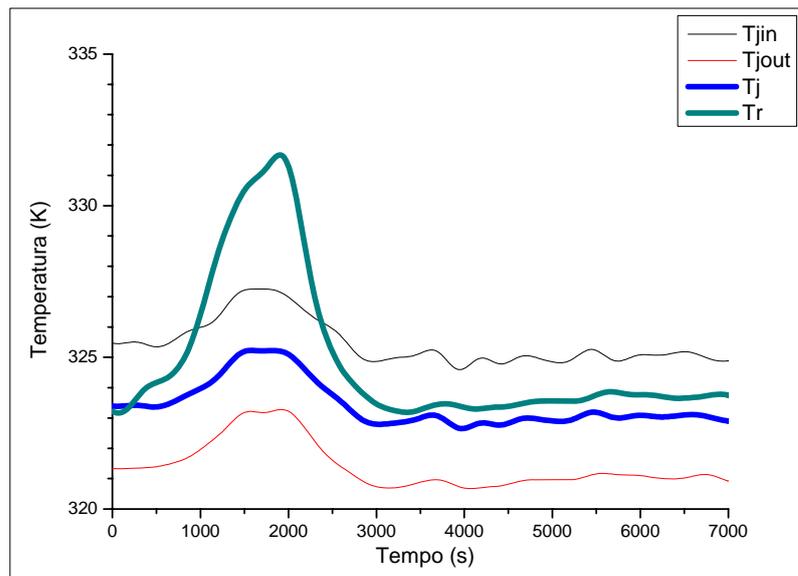


Figura 21 – Temperatura da entrada e da saída da camisa, temperatura da camisa e temperatura do reator na R4 – suavizadas.

Pelo fato de não haver um controle sobre a temperatura do reator esta mostrou uma elevação de aproximadamente 9 K , deste modo altos valores de conversão foram atingidos mais rapidamente.

Na Figura 22 percebe-se o efeito do aumento da diferença $(T_j - T_r)$ após os 3000 segundos de reação. Como Q_r é diretamente proporcional a esta diferença, o aumento contínuo apresentado é justificado, porém introduz um erro considerável na determinação dos parâmetros calorimétricos.

A massa de monômero encontrada pelo modelo não pode ser maior que a massa de monômero alimentada ao reator, esta consideração foi incluída no cálculo dos parâmetros calorimétricos e pode ser verificada na Figura 22 após os 6000 segundos de reação.

A Figura 23 mostra o quanto o aumento da temperatura da camisa interfere na determinação calorimétrica da taxa de polimerização R_p . O valor real encontrado é significativamente menor, apenas por levar em conta o aumento da temperatura da camisa na região de exotermia da reação.

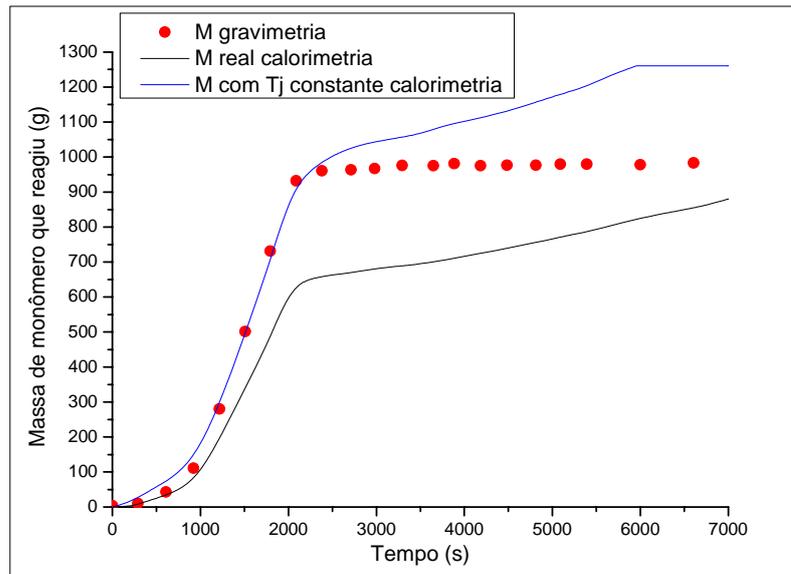


Figura 22 – Massa de monômero que reagiu na R4.

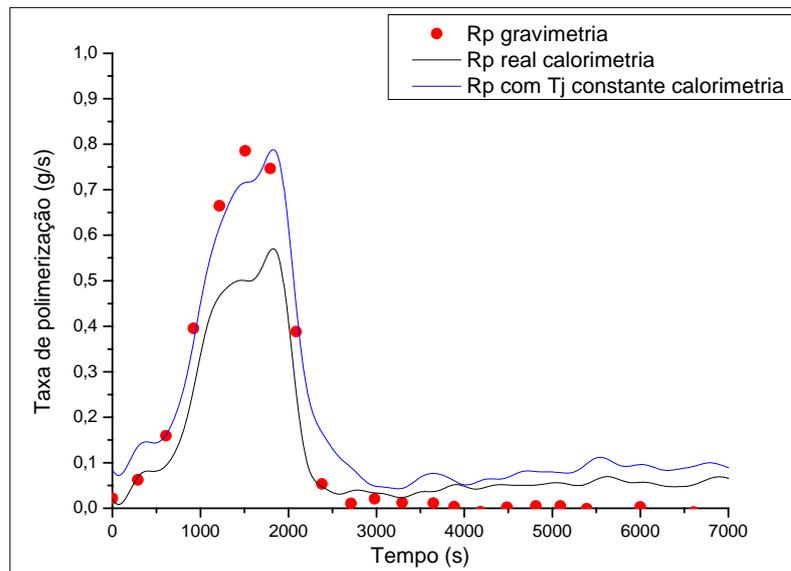


Figura 23 – Taxa de polimerização na R4.

Na Figura 24 e na Figura 25, encontram-se respectivamente, os perfis de conversão e de calor gerado para os dois casos na reação R4. A diferença no valor máximo de Q_r entre os casos, destaca ainda mais a interferência que o aumento da temperatura da camisa tem sobre a utilização desta técnica calorimétrica.

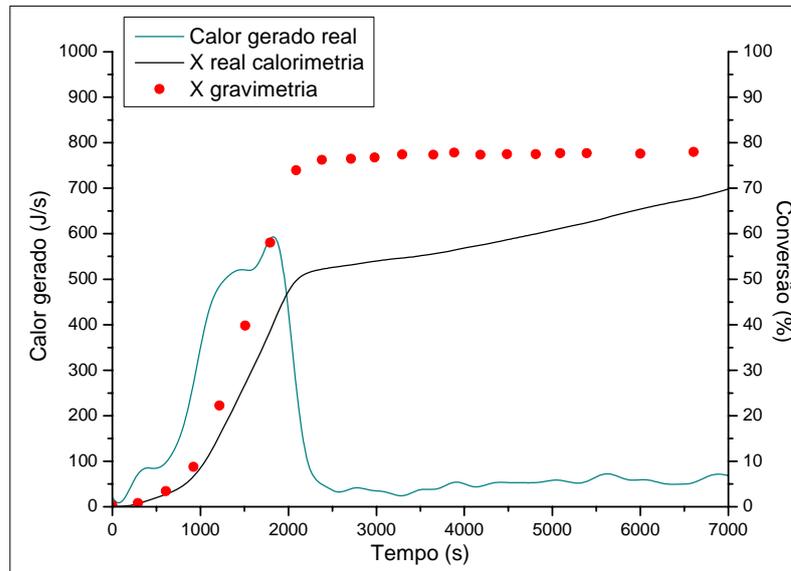


Figura 24 – Calor gerado e conversão global na R4 – real.

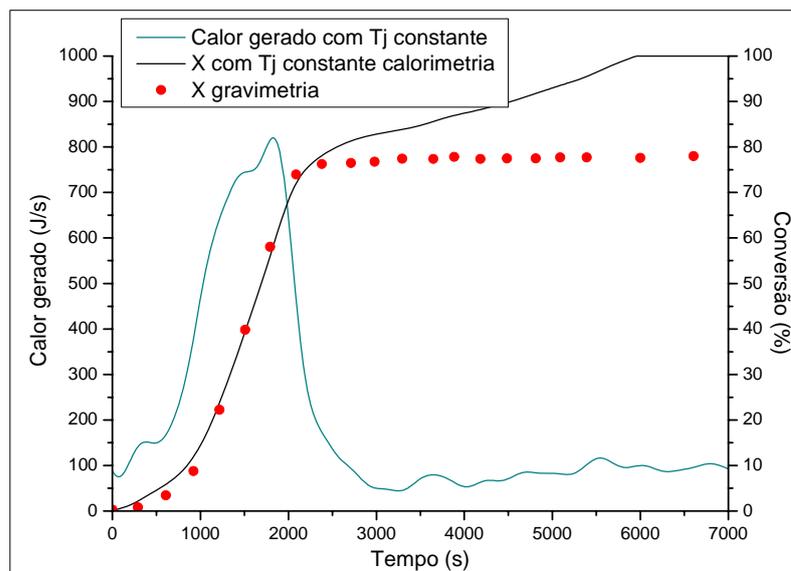


Figura 25 – Calor gerado e conversão global na R4 – com T_j constante.

Embora a ação das válvulas seja constante, variações podem estar ocorrendo no fluxo de vapor e de água, interferindo nas medidas de temperatura. A Figura 26 mostra que a condição isoperibólica foi atingida com 70 % de abertura da válvula fria e 38 % da quente o que no estado estacionário proporcionou uma temperatura no reator de aproximadamente 323,15 K.

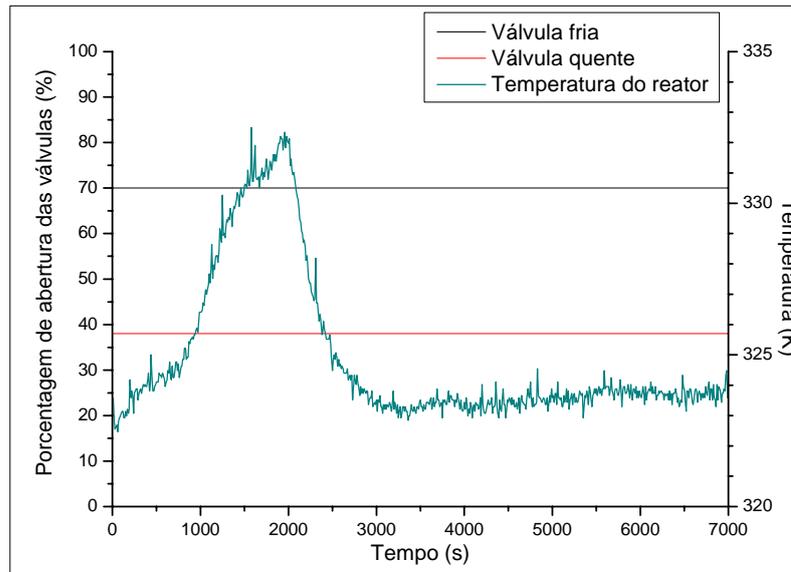


Figura 26 – Ação das válvulas e temperatura do reator na R4.

As figuras 27 e 28 referem-se à reação R5, onde a quantidade de iniciador foi reduzida pela metade em comparação com a reação R4 e R3. Estas figuras mostram que o tempo de exotermia da reação aumentou e que a diferença $(T_j - T_r)$ tornou-se praticamente constante após este período.

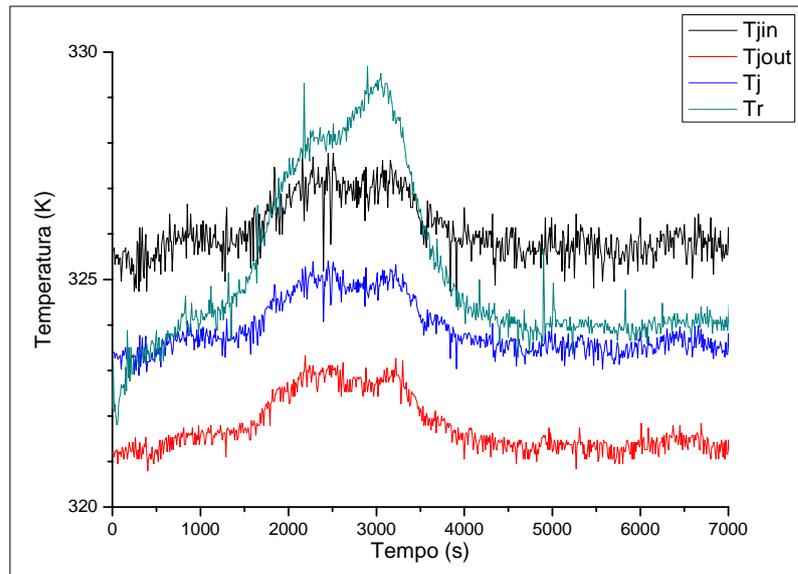


Figura 27 – Temperatura da entrada e da saída da camisa, temperatura da camisa e temperatura do reator na R5.

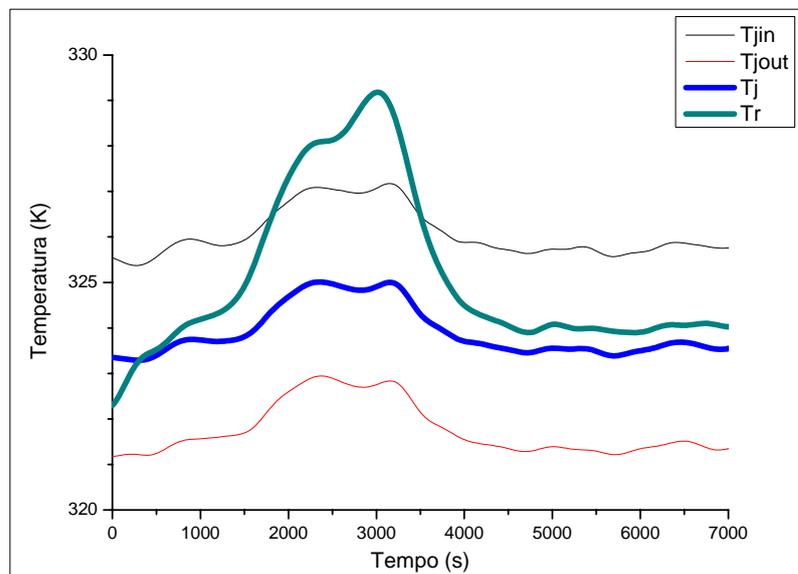


Figura 28 – Temperatura da entrada e da saída da camisa, temperatura da camisa e temperatura do reator na R5 – suavizadas.

A análise da Figura 29, em relação à Figura 22, ou seja, comparando-se respectivamente as reações R5 e R4, que têm concentrações diferentes de iniciador, nota-se que na R5 os valores calorimétricos e gravimétricos estão mais próximos na etapa final da reação, o que também pode ser evidenciado observando a Figura 30 que mostra a taxa de polimerização da reação R5.

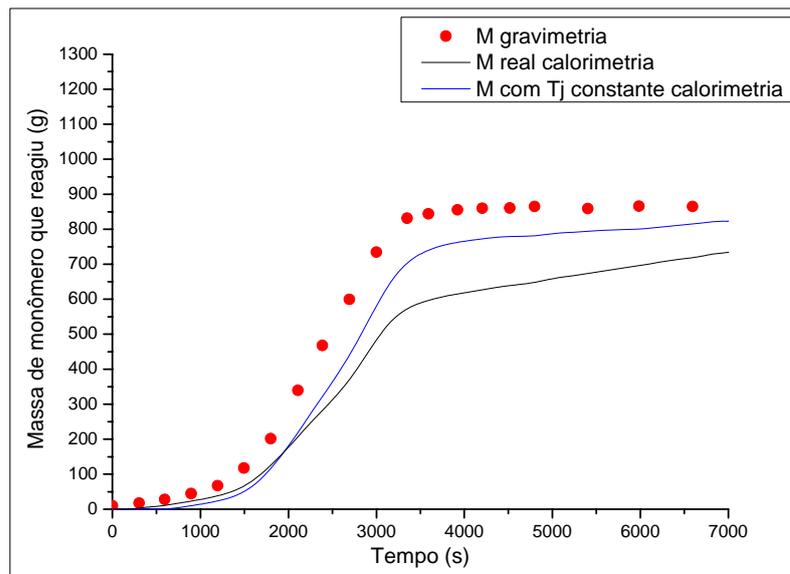


Figura 29 – Massa de monômero que reagiu na R5.

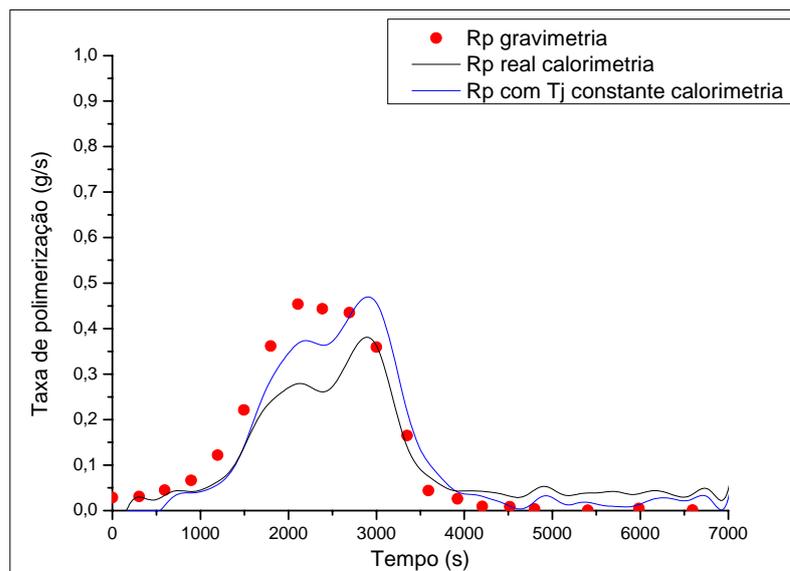


Figura 30 – Taxa de polimerização na R5.

A Figura 31 e a Figura 32 mostram que a geração de calor na R5 foi mais lenta que na R4. Lembrando que a concentração de iniciador foi reduzida pela metade na R5.

A conversão gravimétrica global na reação R3 chegou á 85 % (Figura 18), na reação R4 foi de 77 % (Figura 24) e na R5 foi ainda menor 69 %.

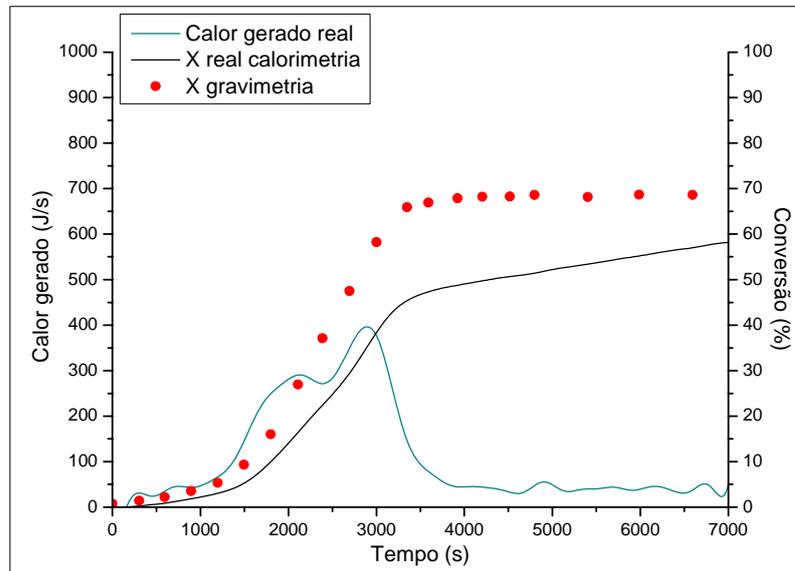


Figura 31 – Calor gerado e conversão global na R5 – real.

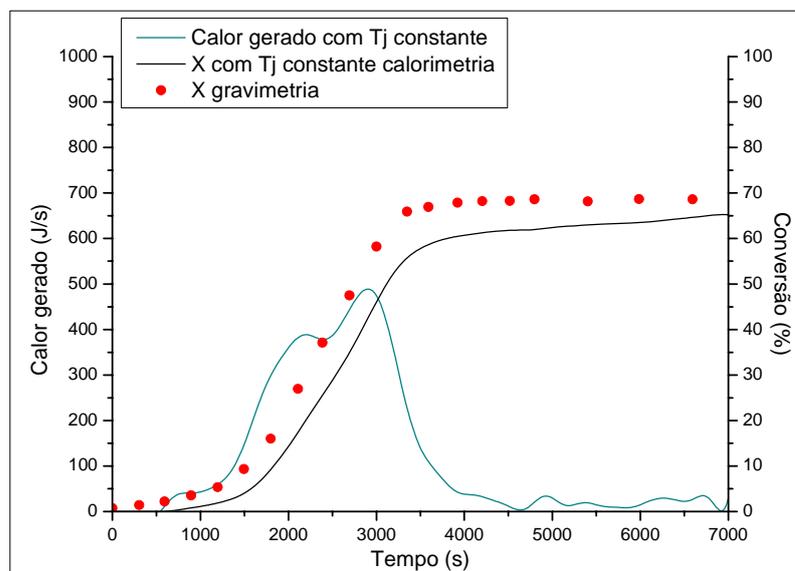


Figura 32 – Calor gerado e conversão global na R5 – com T_j constante.

A Figura 33 mostra a ação das válvulas e a temperatura do reator ao longo da reação R5.

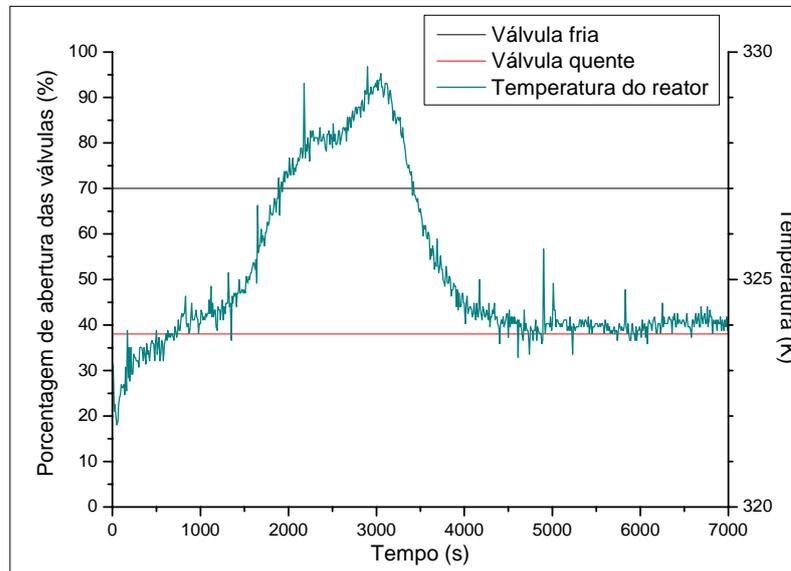


Figura 33 – Ação das válvulas e temperatura do reator na R5.

No presente trabalho UA foi considerado constante ao longo da reação, Q_{lossr} foi desprezado e o aumento da temperatura do reator interferiu na temperatura da camisa. Estes fatores influenciaram diretamente no cálculo do calor gerado pela reação e estão relacionados com a vazão do fluido refrigerante e com a diferença de temperatura entre a entrada e a saída da camisa.

Estudos adicionais são necessários para identificar qual é o melhor valor para ΔT_j nesta situação, por outro lado se $T_{jout} \sim T_{jin}$ a camisa não terá dinâmica própria tornando obrigatório o uso da calorimetria de fluxo de calor.

Vale a pena frisar também que, o tempo de residência na camisa é baixo (aproximadamente 18 s) e que a diferença de temperatura é devida a forte troca de calor entre o reator e o ambiente.

6. CONCLUSÕES

A qualidade de um polímero é fortemente influenciada durante a fase de produção. Para se atingir objetivos tais como, alta produtividade, qualidade do produto final, baixo custo, operação segura, dentre outros, é essencial disponibilizar de sistemas de monitoramento e controle capazes de acompanhar a evolução do processo e atuar de forma eficaz quando preciso. Como a disponibilidade de sensores em linha para processos de polimerização é limitada, estudos sobre a aplicabilidade de técnicas calorimétricas para fornecer estimativas confiáveis das variáveis envolvidas são comuns nessa área.

Na busca pela metodologia que melhor se adaptasse à estimativa conjunta de variáveis como conversão, calor gerado e coeficiente global de trocas térmicas, o presente trabalho expôs e analisou o desempenho das técnicas calorimétricas isotérmica e isoperibólica aplicadas a um reator encamisado de aço inoxidável do tipo tanque agitado com um volume interno de 5 litros, instrumentado para operar como um reator calorimétrico. O estudo envolvendo o uso destas técnicas em reações de polimerização em emulsão de acetato de vinila evidenciou características particulares de cada uma.

Na comparação direta entre a técnica calorimétrica isotérmica utilizando o balanço de energia da camisa para determinar o fluxo de calor trocado através desta e a isoperibólica utilizando a calorimetria de fluxo de calor, ficou claro que a segunda mostrou-se mais conveniente para a estimativa da conversão global a partir de medidas de temperatura e do modelo obtido pelo balanço de energia.

Com base no estudo sobre calorimetria isotérmica identificou-se que reações com uma rápida liberação calor dificultam a determinação dos parâmetros calorimétricos, resultando em uma redução da conversão global calorimétrica com relação à conversão gravimétrica global. Todavia, deve-se levar em conta que esta técnica depende da estabilidade do controle da temperatura do reator, sendo que este utiliza água como fluido refrigerante.

Assim o presente trabalho demonstrou que ambas as técnicas calorimétricas analisadas permitem a sua utilização “em linha” para reatores semelhantes ao utilizado. A escolha entre elas depende das características da formulação da reação e do reator empregado.

7. SUGESTÕES

A continuação natural do presente trabalho seria a implementação “em linha” das metodologias apresentadas para a estimativa da conversão global em reações de polimerização em emulsão de acetato de vinila. Entretanto, estudos adicionais podem fornecer valiosas informações sobre o desempenho das técnicas calorimétricas utilizadas. Neste sentido, pode-se sugerir:

- A verificação do desempenho da calorimetria isotérmica e isoperibólica em reações de copolimerização em emulsão;
- Implementação destas técnicas calorimétricas na estimativa da conversão global em outras técnicas de polimerização e em processos semi-contínuos;
- A definição de uma metodologia que permita a aplicação da calorimetria em processos em maior escala (scale-up).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BARANDIARAN, M.; de ARBINA, L.; de la CAL, J.; GUGLIOTA, L.; ASUA, J., **Parameter estimation in emulsion copolymerization using reaction calorimeter data**, Journal of Applied Polymer Science, vol. 55, 1231-1239, 1995.

BOLZAN, A., **Ajuste e implementação de um controle adaptativo para um reator semi-batelada**, 1991. 209f. Tese (Doutorado em Engenharia Química)-Engenharia Química COPPE-UFRJ, Rio de Janeiro.

BONVIN, D.; De VALLIÈRE, P.; RIPPIN, D. W., **Application of estimation techniques to batch reactors – I. modeling thermal effects**, Computers and Chemical Engineering, vol. 13, no. 1/2, 1-9, 1989.

DEBELAK, K.; HUNKELER, D., **Temperature control of highly exothermic batch polymerization reactors**, John Wiley & Sons, 761-772, 1997.

De VALLIÈRE, P.; BONVIN, D., **Application of estimation techniques to batch reactors – II. Experimental studies in state and parameter estimation**, Computers and Chemical Engineering, vol. 13, no. 1/2, 11-20, 1989.

EMILIE, B., **Ph.D. Dissertation**, 1984. Université Claude Bernard, Lyon, France.

FÉVOTTE, G.; BARUDIO, I.; GUILLOT, J., **An adaptive inferential measurement strategy for on-line monitoring of conversion in polymerization processes**, Thermochemica Acta, vol. 289, 223-242, 1996.

FREIRE, F. B., **Calorimetria em linha através de observadores de estado não-lineares: estimativa conjunta da taxa de geração de calor e do coeficiente global de troca de calor em reatores de polimerização**, 2003. 152f. Tese (Doutorado em Engenharia Química)-Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo.

GESTHUISEN, R.; KRÄMER, S.; NIGGEMANN, G.; LEIZA, J. R.; ASUA, J. M., **Determining the best reaction calorimetry technique: theoretical development**, Computers and Chemical Engineering, vol. 29, 349–365, 2005.

GLOOR, P. E.; WARNER, R. J., **Developing feed policies to maximize productivity in emulsion polymerization processes**, Thermochemica Acta, vol.289, no. 2, 243-265, 1996.

GILBERT, R. G., **Emulsion polymerization: a mechanistic approach**, Harcourt and Brace, London, 1995.

GIORDANI, D. S., **Estudo comparativo entre observador de estado não-linear de alto ganho e calorimetria associada a redes neurais artificiais para previsão de composição de copolímeros produzidos em emulsão com altos teores de sólidos**, 2003. 195f. Tese (Doutorado em Engenharia Química)-Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

LANDAU, R. N., **Expanding the role of reaction calorimetry**, Thermochemica Acta, vol. 289, 101-126, 1996.

MANO, E. B., **Introdução a polímeros**, Editora Edgard Blücher LTDA, São Paulo, 1985.

MAZZUCCO, M. M., **Um sistema difuso para o controle de temperatura de unidades de processamento em batelada**, 2003. 297f. Tese (Doutorado em Engenharia de Produção)-Programa de Pós-graduação em Engenharia de Produção, Universidade Federal de Santa Catarina-UFSC, Florianópolis.

MaCGREGOR, J., **On-line reactor energy balances via Kalman Filtering**, Proceedings IFAC-PRP-6 conf. Akron, USA, 1986.

MOSEBACH, M.; REICHERT, K., **Adiabatic reaction calorimetry for data acquisition of free-radical polymerizations**, Journal of Applied Polymer Science, vol. 66, 673-681, 1997.

REID, R.C.; PRAUSNITZ, J.M.; POLING, B.E., **The Properties of Gases and Liquids**, Ed. McGraw-Hill, New York, 1987.

SÁENZ DE BURUAGA, I.; ECHEVARRIA, A.; ARMITAGE, P.; de la CAL, J.; LEIZA, J.; ASUA, J., **On-line control of a semi-batch emulsion polymerization reactor based on calorimetry**, AICHE, vol. 43, no. 4, 1997.

SÁENZ DE BURUAGA, I. **Control en línea de reactores de polimerización en emulsión basado en medidas calorimétricas**, 1998. 278f. Tesis (Doctor em Ciencias Químicas)-Facultad de Ciencias Químicas de San Sebastián, San Sebastián.

SCHULER, H.; SCHIMIDT, C.U., **Calorimetric-state estimators for chemical reactors diagnosis and control: review of methods and applications**, Chemical Engineering Science, vol. 47, no. 4, 899-915, 1992.

SEBORG, D. E.; EDGAR, T. F.; MELLICHAMP, D. A., **Process dynamics and control**, John Wiley & Sons, New York, 1989.

VICENTE, M.; BENAMOR, S.; GUGLIOTTA, L. M.; LEIZA J. R.; ASUA, J. M., **Control of molecular weight distribution in emulsion polymerization using on-Line reaction calorimetry**, Ind. Eng. Chem., vol. 40, 218-227, 2001.

APÊNDICE

APÊNDICE A - Cálculo da taxa de calor correspondente às perdas globais para os arredores da camisa Q_{lossj}

Com o reator carregado com todos os reagentes com exceção do iniciador, na temperatura de reação e em estado estacionário, mediram-se as temperaturas da entrada e saída da camisa e do reator durante um intervalo de tempo. Com estes valores encontrou-se o valor de Q_{lossj} resolvendo o balanço de energia do reator e da camisa considerando $Q_r = 0 J/s$. O mesmo procedimento foi realizado após o término da reação com o reator carregado com látex.

A Figura 34 mostra o perfil da taxa de calor correspondente às perdas globais para os arredores da camisa na reação R1, antes e após o término da reação.

Nota-se que os valores encontrados antes e após a reação estão muito próximos, por este motivo optou-se por utilizar um valor intermediário $Q_{lossj} = 5243 J/s$.

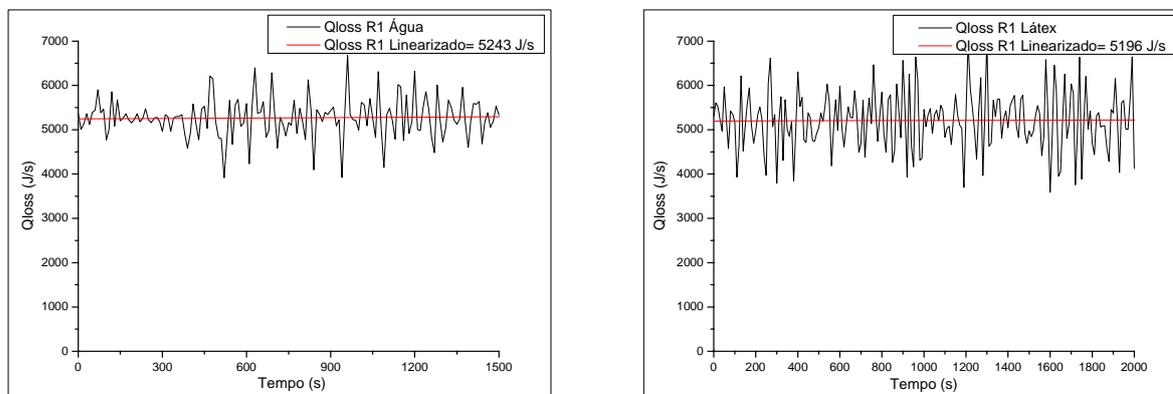


Figura 34 – Taxa de calor correspondente às perdas globais para os arredores da camisa na reação R1, antes e após o término da reação.

É importante ressaltar que houve um aumento da intensidade do ruído nas medições das temperaturas na reação R2 e R3, devido à troca de todos os conversores para PT100, o que dificultou a determinação do valor real de Q_{lossj} na reação R2 e R3.

Na Figura 35 e na Figura 36 encontram-se respectivamente, os perfis da taxa de calor correspondente às perdas globais para os arredores da camisa na reação R2 e na reação R3.

O valor de Q_{lossj} utilizado no cálculo de Q_j na reação R2 foi $Q_{lossj} = 4170 \text{ J/s}$ e na reação R3 foi $Q_{lossj} = 3567 \text{ J/s}$.

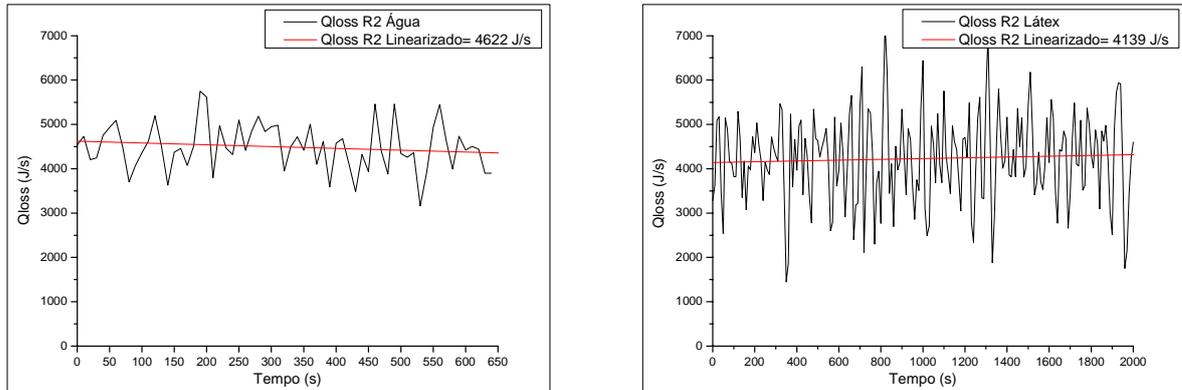


Figura 35 – Taxa de calor correspondente às perdas globais para os arredores da camisa na reação R2, antes e após o término da reação.

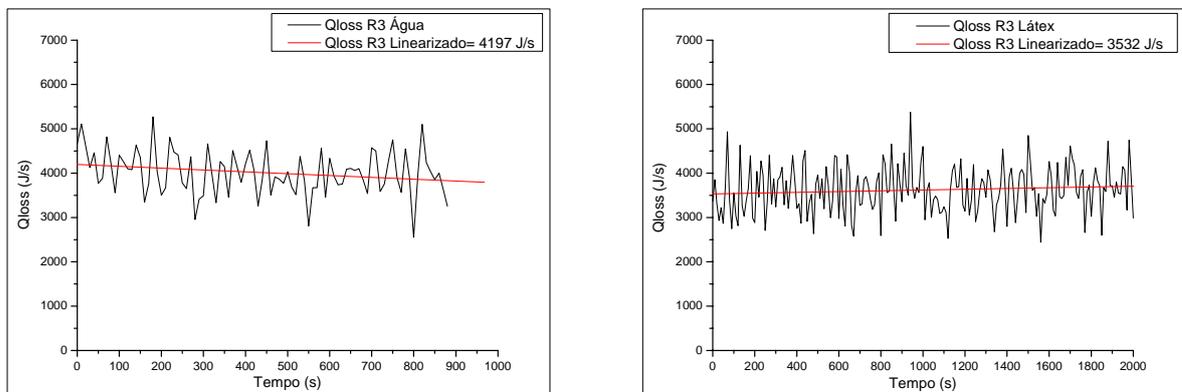


Figura 36 – Taxa de calor correspondente às perdas globais para os arredores da camisa na reação R3, antes e após o término da reação.

A diferença entre o valor de Q_{lossj} na R1 e na R2 pode ser devida ao aumento do teor de sólidos de 20 % para 30 % na reação R2.

A reação R3 foi realizada com o mesmo teor de sólidos da reação R2, mas a uma temperatura inferior a da reação R2, o que justifica a redução no valor de Q_{lossj} pois a diferença entre a temperatura da camisa e a temperatura ambiente é menor na reação R3.

APÊNDICE B - Cálculo do coeficiente global de troca térmica UA

O procedimento utilizado para se estimar o valor de UA foi descrito na seção (4.5.2.).

Na Figura 37 encontra-se o perfil do coeficiente global de troca térmica na reação R4, já na Figura 38 o da reação R5. Observando estas figuras percebe-se a dificuldade em se obter um valor real para o parâmetro global UA , ou seja, a intensidade do ruído inerente às medições de temperatura é capaz de suprimir a informação desejada, por isso, o valor linearizado apresenta um erro de aproximadamente 5 unidades.

O coeficiente de troca térmica U decresce durante a polimerização já que a viscosidade do látex aumenta com a fração de sólidos, todavia, com os resultados obtidos não foi possível comprovar esta mudança de U .

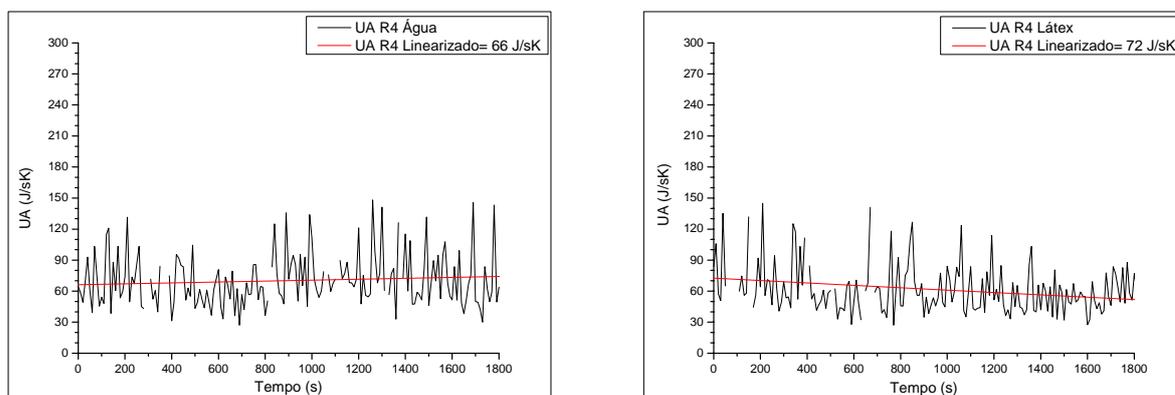


Figura 37 – Coeficiente global de troca térmica na reação R4, antes e após o término da reação.

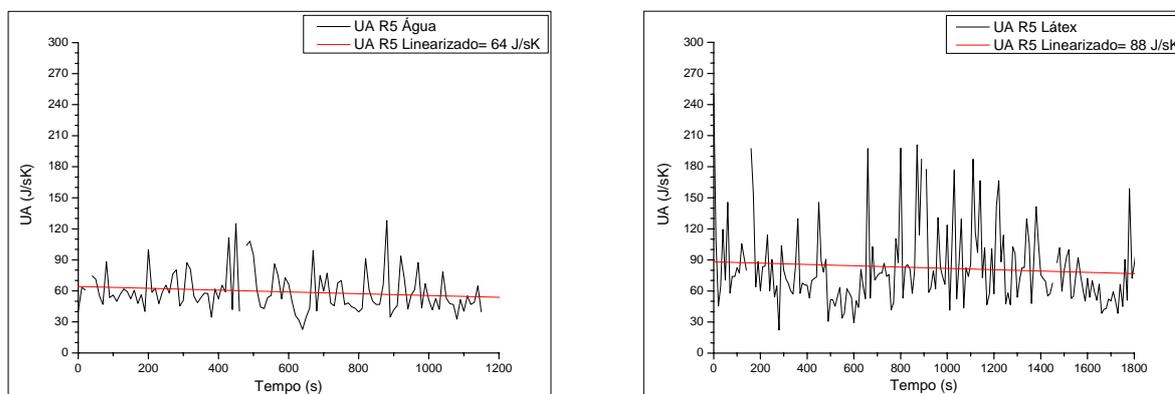


Figura 38 – Coeficiente global de troca térmica na reação R5, antes e após o término da reação.

APÊNDICE C - Projeto do controlador

Desenvolvimento de um modelo para o processo

Três termos são importantes para o modelo:

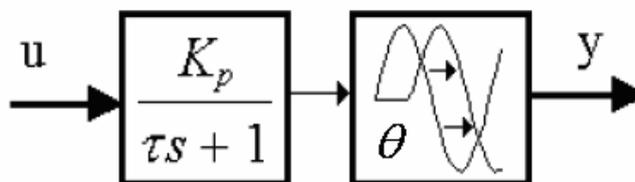
- **Ganho do processo:** expressa quanto se altera a variável de saída para cada unidade de variação da variável de entrada. O ganho é uma razão, e pode ser calculado pela expressão:

$$K_p = \frac{\Delta y}{\Delta u}$$

onde y é a variável de saída e u é a variável de entrada;

- **Tempo morto** (θ - *delay time*) é o tempo que o processo leva para começar a responder à variação em degrau;
- **Constante de tempo do processo** (τ) é o tempo que o processo demora, uma vez iniciada a variação, para chegar aos 63 % da variação total final.

Os processos químicos podem ser representados por um diagrama de blocos como o seguinte:



O ganho e a constante de tempo do processo aparecem como coeficientes de uma razão denominada função de transferência. A variável “S”, em última análise, representa a derivada. O tempo morto aparece no bloco imediatamente posterior ao primeiro.

Para se levantar a função de transferência, ou seja, determinar os valores de K_p , τ e θ do processo, aplicou-se um degrau na variável de entrada e registrou-se a evolução da variável de saída no tempo, até a estabilização em um novo patamar. Os termos K_p , τ e θ foram lidos segundo o método de Sundaresan e Krishnaswamy (Seborg *et al.*, 1989).

O reator foi carregado com 5 L de água, sob agitação de 250 rpm, e o período de amostragem de 5 s.

Para se obter um degrau foi aberta a válvula de aquecimento em 20 %.

Método de Sundaresan e Krishnaswamy:

A Figura 39 mostra como foram determinados os parâmetros do método de Sundaresan e Krishnaswamy

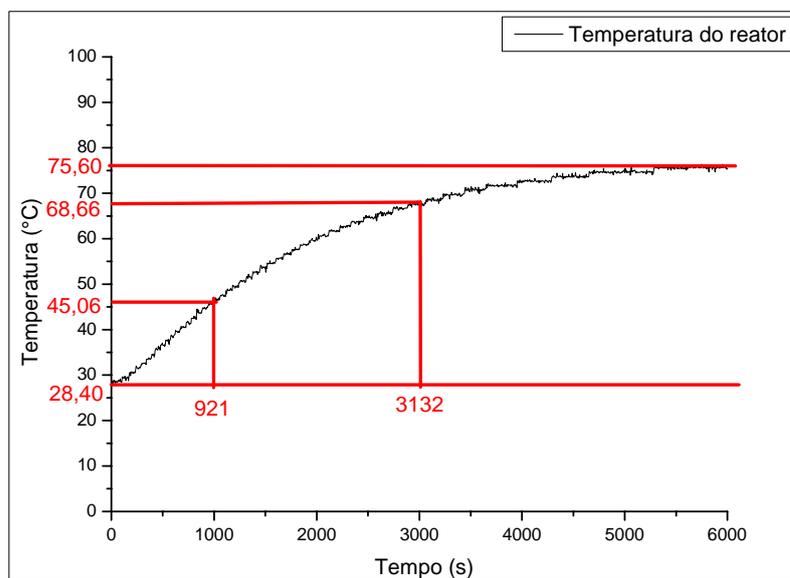


Figura 39 – Determinação dos parâmetros do processo – Método de Sundaresan e Krishnaswamy.

$$T_1 = 0,353 \cdot 47,2 = 16,66 + 28,4 = 45,06 \text{ } ^\circ\text{C}$$

$$T_2 = 0,853 \cdot 47,2 = 40,26 + 28,4 = 68,66 \text{ } ^\circ\text{C}$$

Pelo gráfico temos:

$$t_1 = 921 \text{ s} = 15,35 \text{ min}$$

$$t_2 = 3132 \text{ s} = 52,20 \text{ min}$$

$$\theta = 1,3t_1 - 0,29t_2$$

$$\theta = 1,3 \cdot 15,35 - 0,29 \cdot 52,20$$

$$\theta = 4,82 \text{ min}$$

$$\tau = 0,67(t_2 - t_1)$$

$$\tau = 0,67(52,20 - 15,35)$$

$$\tau = 24,69 \text{ min}$$

$$K_p = \frac{75,6 - 28,4}{20} = 2,36 \text{ } ^\circ\text{C}/\%$$

Projeto do controlador – Método em malha aberta

Alguns métodos propostos para sintonia de controlador PID baseiam-se apenas nos parâmetros do processo (K_p , τ e θ), não levam em conta o controlador, resultando de uma análise do processo em malha aberta.

Método de Cohen e Coon

O método proposto por Cohen e Coon (Seborg *et al.*, 1989) resume-se na Tabela 8:

Tabela 8 – Parâmetros do controlador – Cohen e Coon.

Controlador	k_c	τ_i	τ_d
P	$\frac{1}{k_p} \frac{\tau}{t_d} \left(1 + \frac{t_d}{3\tau}\right)$		
PI	$\frac{1}{k_p} \frac{\tau}{t_d} \left(0,9 + \frac{t_d}{12\tau}\right)$	$t_d \frac{\left(30 + 3\frac{t_d}{\tau}\right)}{\left(9 + 20\frac{t_d}{\tau}\right)}$	
PID	$\frac{1}{k_p} \frac{\tau}{t_d} \left(\frac{4}{3} + \frac{t_d}{4\tau}\right)$	$t_d \frac{\left(32 + 6\frac{t_d}{\tau}\right)}{\left(13 + 8\frac{t_d}{\tau}\right)}$	$t_d \frac{4}{\left(11 + 2\frac{t_d}{\tau}\right)}$

SEBORG *et al.*, 1989.

Parâmetros calculados pelo método de Cohen e Coon, usando o método de Sundaresan e Krishnaswamy:

Controlador	Parâmetro	Cohen & Coon (Calculado)	Cohen & Coon (Ajustado)
PID	K_c ($\%/^\circ\text{C}$)	3,00	2,44
	τ_i (s)	660,00	571,80
	τ_d (s)	101,40	87,67

Embora seja projetado um controlador PID a parte derivativa frequentemente é desconsiderada (a ação derivada do controlador PID (τ_d) é fixada igual à zero). Isso por que a ação derivativa ao tentar corrigir o estado oscilatório (aumentar o coeficiente de amortecimento) acaba exigindo de forma acentuada o acionamento das válvulas automáticas. Ação efetuada também por Debelak e Hunkeler (1997).

Respostas obtidas após a aplicação do controlador (malha fechada)

As simulações foram realizadas com o reator carregado com 5 L de água, sob agitação de 250 rpm, e o período de amostragem de 10 s.

Controlador PID

A Figura 40 mostra a temperatura do reator durante a aplicação do controlador PID com set point de 90 °C.

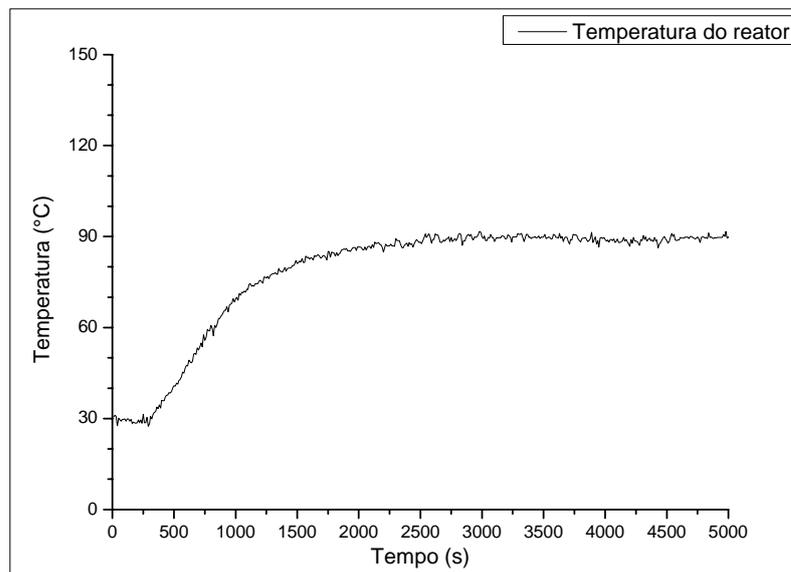


Figura 40 – Temperatura do reator durante a aplicação do controlador PID.

A variação ao longo do valor desejado é de +/- 2 °C o que pode ser fruto de um mau ajuste do controlador, entretanto foram executados vários experimentos modificando os parâmetros do controlador e verificou-se que pequenas modificações nos parâmetros já ajustados resultam na existência de off-set.

Outra observação importante é quanto a constante de tempo do processo que em malha fechada ficou maior que em malha aberta.

A Figura 41 mostra a temperatura da entrada da camisa e a Figura 42 à temperatura da saída da mesma, durante a aplicação do controlador PID.

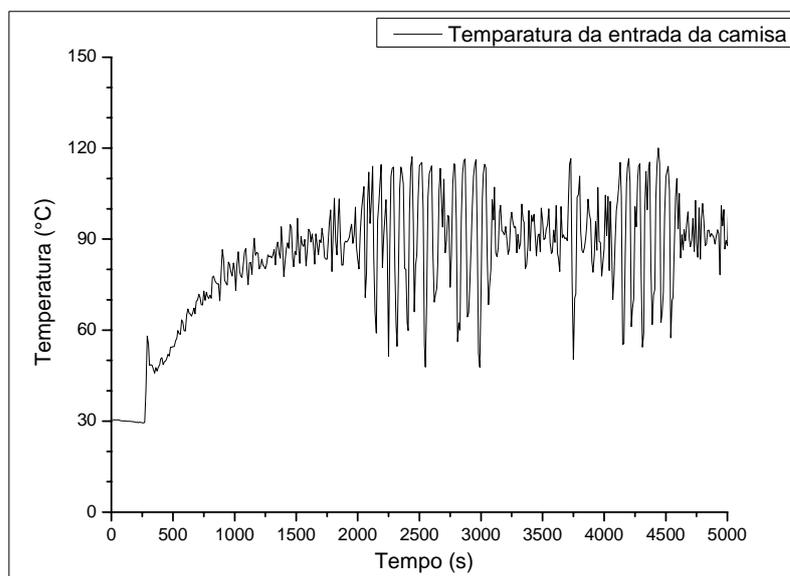


Figura 41 – Temperatura da entrada da camisa durante a aplicação do controlador PID.

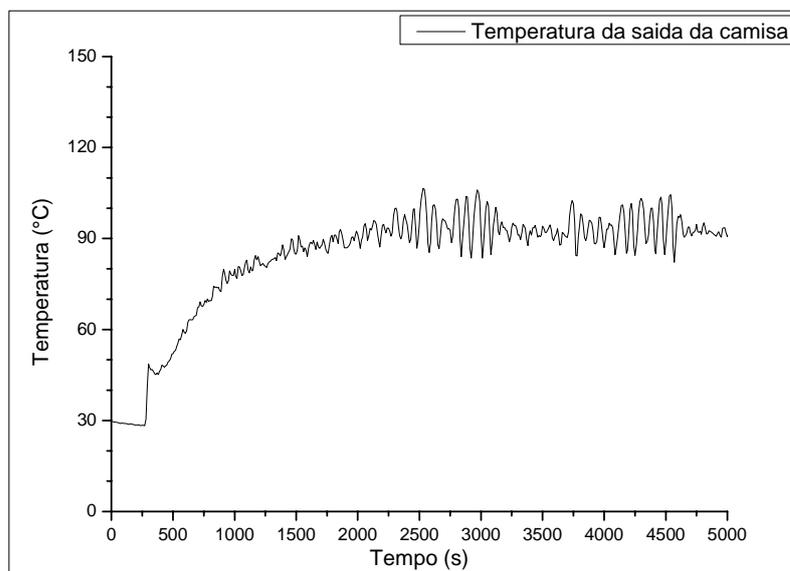


Figura 42 – Temperatura da saída da camisa com a aplicação do controlador PID.

A variação da abertura das válvulas mostrada na Figura 43 é fortemente reduzida se utilizado um controlador PI.

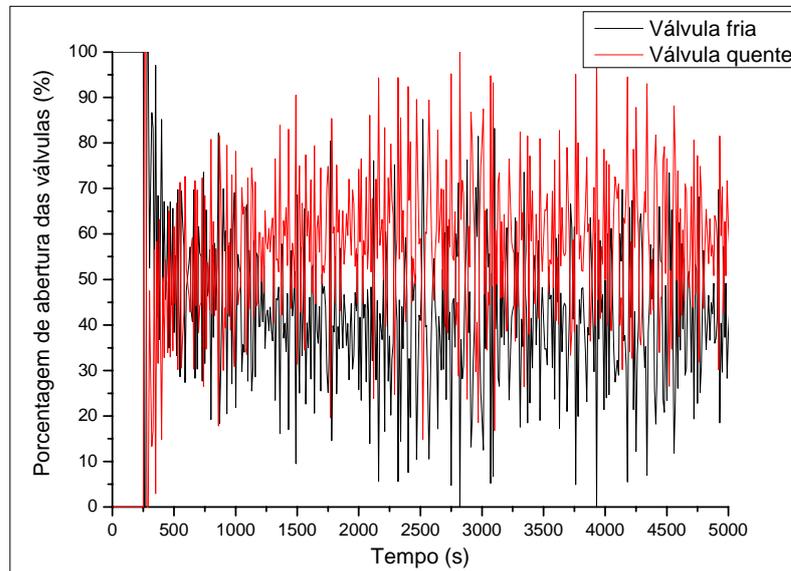


Figura 43 – Ação das válvulas com a aplicação do controlador PID.

Controlador PI

Controlador	Parâmetro	Cohen & Coon (Ajustado)
PI	K_c (%/°C)	1,5
	τ_i (s)	500,0

A Figura 44 mostra a temperatura do reator durante a aplicação do controlador PI com set point de 90 °C .

A Figura 45 e a Figura 46 mostram a temperatura da entrada e da saída da camisa, respectivamente. A oscilação da temperatura da entrada da camisa após os 1500 s faz com que o off-set aumente, o que representa uma desvantagem no uso deste controlador.

Na Figura 47 pode-se observar que o desgaste das válvulas de controle será muito menor se utilizarmos um controlador PI.

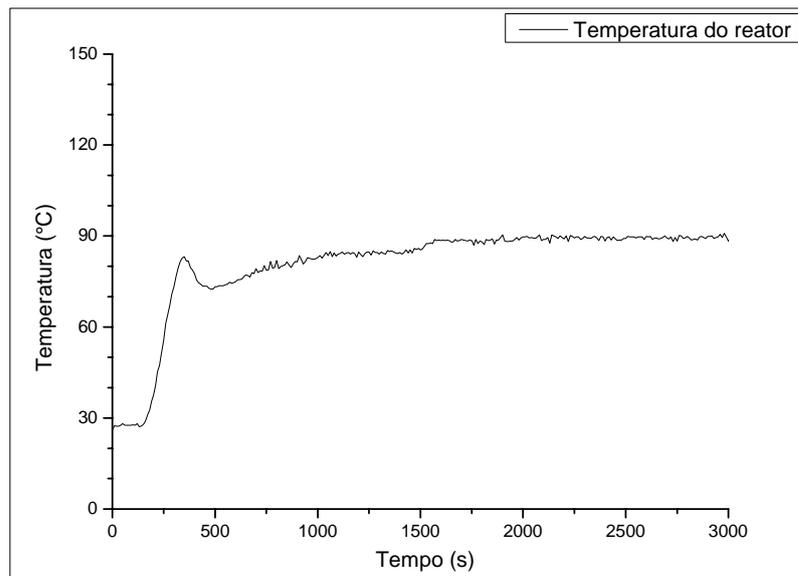


Figura 44 – Temperatura do reator durante a aplicação do controlador PI.

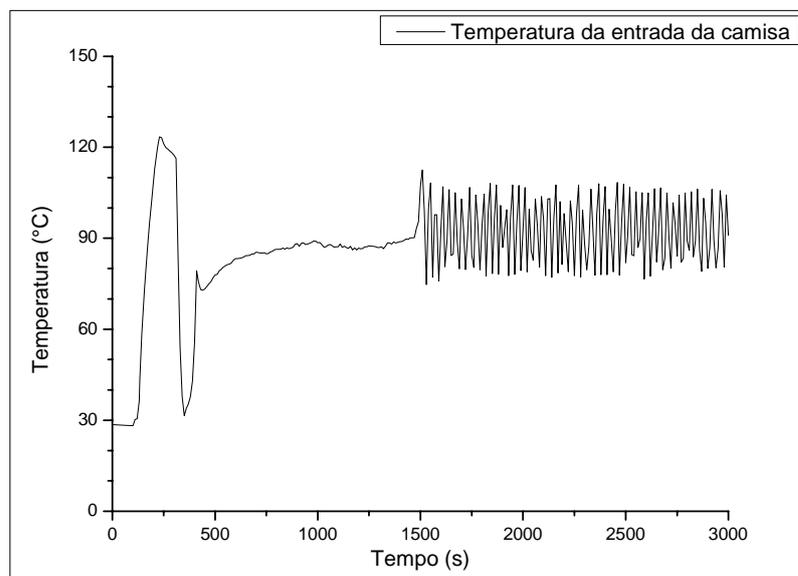


Figura 45 – Temperatura da entrada da camisa durante a aplicação do controlador PI.

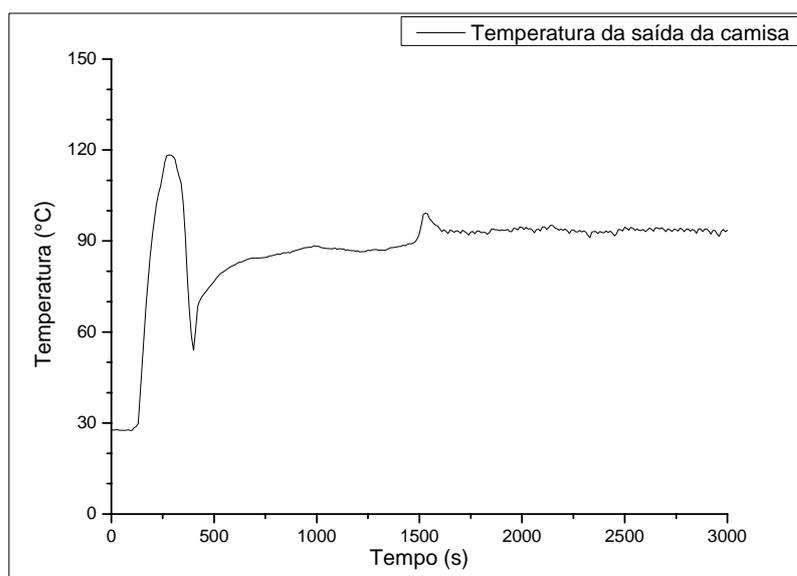


Figura 46 – Temperatura da saída da camisa com a aplicação do controlador PI.

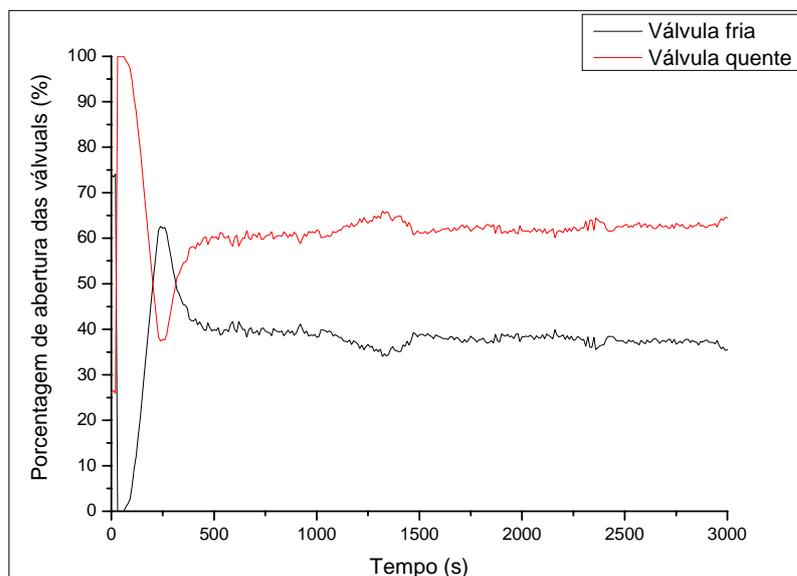


Figura 47 – Ação das válvulas com a aplicação do controlador PI.

Um estudo sobre o controle de temperatura em processos em batelada é apresentado no trabalho de Mazzuco (2004). O autor utiliza um sistema difuso para o controle de temperatura de unidades de processamento em batelada. Bolzan (1991) utiliza o balanço de energia do reator para implementar um controle adaptativo para um reator semi-batelada.

APÊNDICE D - Procedimento para se iniciar a utilização da planta piloto

1. Ligar a caldeira;
2. Verificar se o compressor de ar está ligado e efetuar a purga da linha de ar comprimido;
3. Abrir a válvula que libera o ar para as válvulas automáticas (quente e fria);
4. Abrir as duas válvulas de acesso da água fria;
5. Ligar a chave ON/OFF do inversor de frequência;
6. Ligar o micro computador;
7. Abrir o software 4Ctrl:
 - Setar o valor do período de amostragem (10 s);
 - Ligar acessórios;
 - Setar o valor da rotação do eixo do agitador (*rpm*);
 - Setar a calibração do sensor de temperatura;
 - Ligar a bomba para a circulação do fluido refrigerante;

Se for usado o controle automático, setar os parâmetros do controlador e o set point, caso contrário setar a abertura das válvulas automáticas. A Figura 48 mostra a interface do software 4Ctrl.

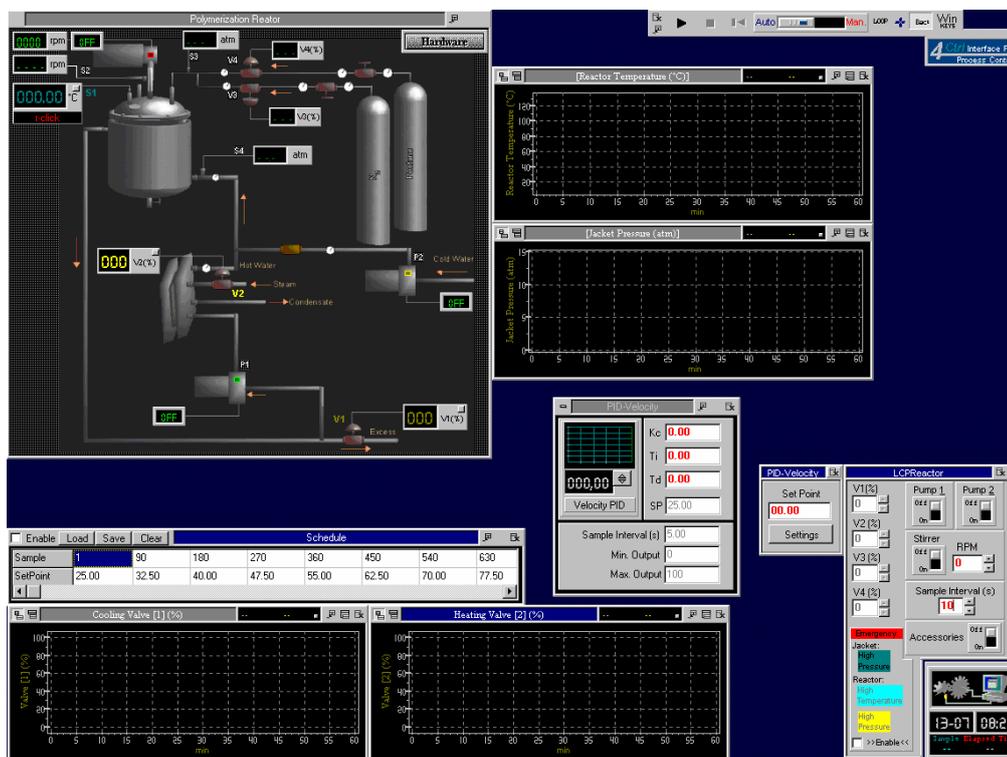


Figura 48 – Interface do software 4Ctrl.

8. Abrir o software ADDA2812:

- Selecionar uma pasta para o salvamento de dados e definir qual é o canal AD de leitura;
- Canal 0: Temperatura do reator;
- Canal 1: Temperatura da entrada da camisa;
- Canal 2: Temperatura da saída da camisa;
- Habilitar salvamento de dados;
- Trabalhar em malha aberta, pois o software 4Ctrl pode estar em malha fechada;
- Definir o período de amostragem (10 s);
- Dar “play” na aquisição de dados;

Como se está operando em malha aberta, somente o salvamento de dados e a indicação do sinal medido serão de interesse. Utiliza-se este software por que o software 4Ctrl não habilita a aquisição de dados de mais de um canal de aquisição dados.

A Figura 49 mostra a interface do software ADDA2812, os ícones para salvamento de dados e os canais disponíveis.

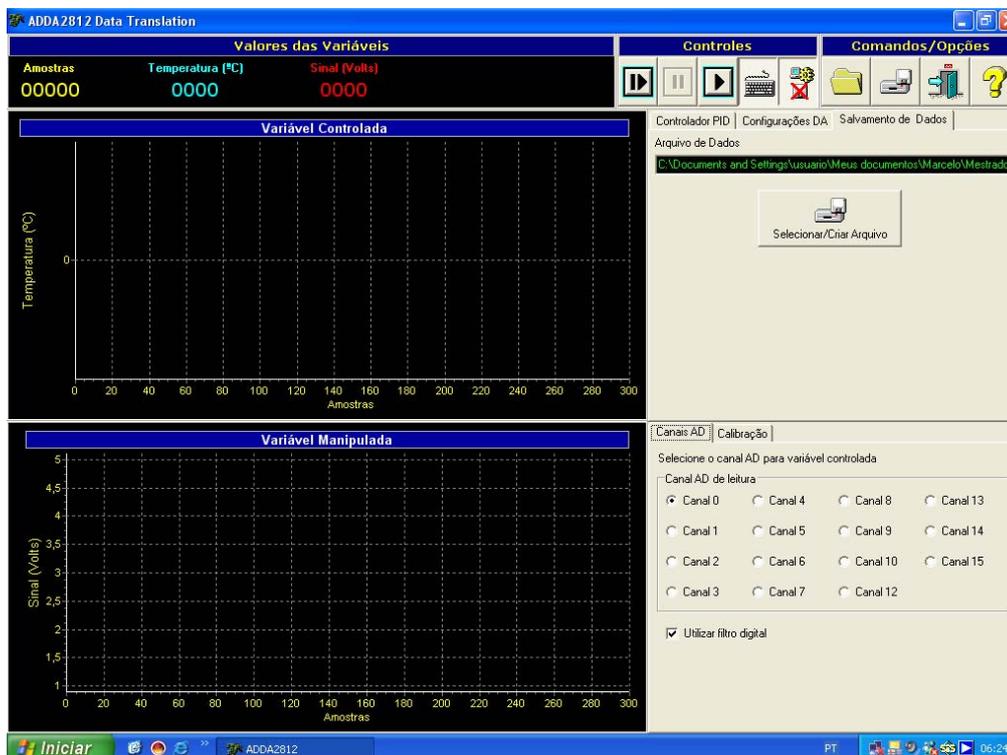


Figura 49 – Interface do software ADDA2812.

A Figura 50 mostra a interface do software ADDA2812, os ícones para ajuste do período de amostragem, a operação em malha aberta, o salvamento de dados habilitado e os ícones para calibração do sensor de medição de temperatura.

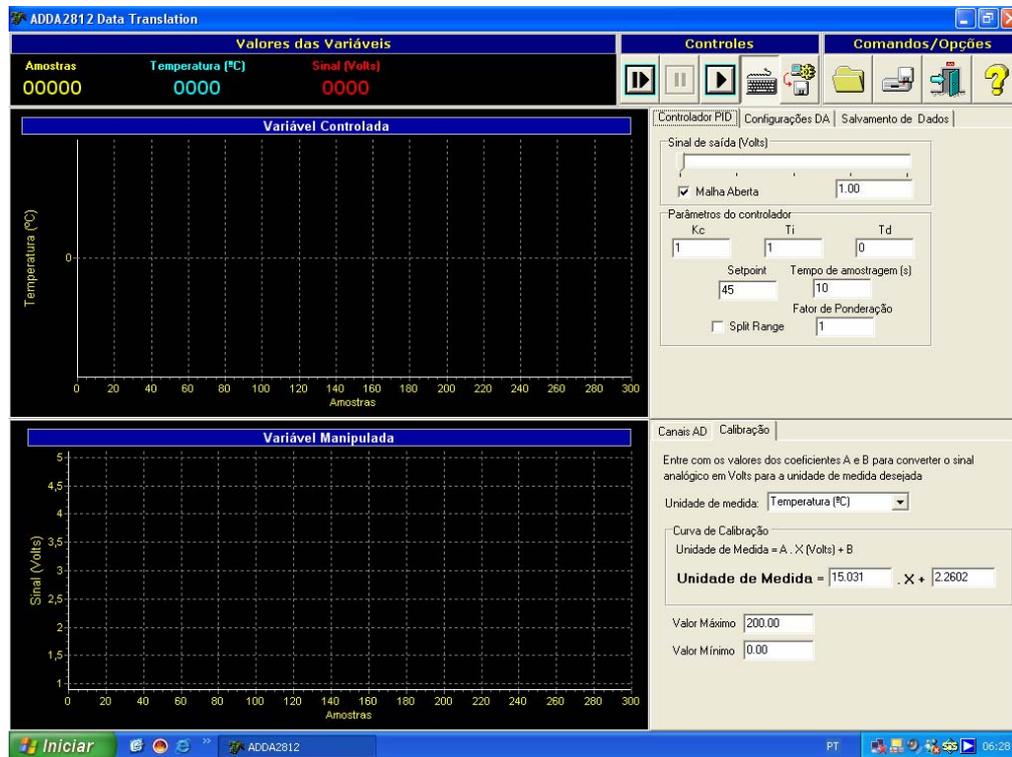


Figura 50 – Interface do software ADDA2812.

9. Executar a purga na tubulação de vapor, abrindo as duas válvulas de acesso, a válvula de purga e um pouco a válvula automática;
10. Fechar a válvula de purga e abrir as válvulas de retorno do condensado para a caldeira;
11. Durante o período da purga no sistema de aquecimento (vapor), deixar a válvula automática da parte fria 100% aberta para que a temperatura inicial do processo não seja alterada;
12. Carregar o reator.

APÊNDICE E - Procedimento para calibração dos sensores de temperatura

1. Ligar o conversor para PT100 (através da fonte de alimentação de 24 VCC);
2. Verificar qual é a faixa de temperatura de atuação dos equipamentos (PT100 e Conversor) para iniciar a calibração;
3. Com o circuito de medição montado, devemos medir a tensão de retransmissão na saída do conversor e a temperatura próxima ao PT100. A tensão deve estar entre 0 e 10 VCC uma vez que é este sinal que alimenta o circuito Analógico/Digital da aquisição de dados;
4. Para iniciar a calibração é necessário que o circuito esteja todo montado, por que até mesmo o comprimento dos cabos pode interferir na medição da tensão. É importante que o circuito não sofra interferência de ruídos.
5. Para se obter uma temperatura próxima de 0 °C, coloca-se o PT100 e o termômetro em água gelada, então verifica-se a temperatura no termômetro e a tensão no multímetro instalado na saída do conversor;
6. Durante a calibração deve-se aproximar ao máximo a ponta de medição do termômetro ao ponto de medição do PT100 para que as temperaturas se igualem;
7. Com os valores de temperatura e tensão, graficamos uma reta que irá mostrar como varia a temperatura com a tensão de alimentação do circuito de aquisição de dados;
8. Com o coeficiente angular e linear desta reta, calibramos o sistema de aquisição de dados. Assim através de uma interface é possível saber qual é a temperatura em determinado ponto onde se está medindo;
9. Cuidados devem ser tomados quanto a não idealidade dos sensores e conversores, podem existir casos em que a linearização por partes seja necessária.

APÊNDICE F - Especificações dos equipamentos

Microcomputador:

Características:

- Processador: Pentium (r) Pro Processor 200 MHz;
- Unidade de disco rígido: 4,0 GBytes;
- Monitor: Samsung - SyncMaster 753V - 17”;
- Sistema operacional MS Windows™ 98.

Placas Analógica-Digital/Digital-Analógica:

Fabricante: DataTranslation

Características:

- Modelo: DT2812;
- Aplicação: microcomputador tipo PC/XT/AT;
- Barramento ISA/EISA, com capacidade de transferência via DMA;
- Entradas analógicas;
 - Resolução 12 bits;
 - Taxa de amostragem de 60 KHz;
 - 16 canais de entrada analógicos em modo comum ou 8 canais em modo diferencial;
 - Faixa de entrada: 0 a 1,25 V, 2,5 V, 5 V, 10 V, +/- 1,25 V, +/-2,5 V, +/- 5V, +/- 10 V;
- Saídas analógicas;
 - Resolução 12 bits;
 - 2 Canais de saída analógica;
 - Faixa de saída: +/- 5 V (@ +/- 5 mA);
- Entradas digitais;
 - 8 canais de entrada digital;
- Saídas digitais;
 - 8 canais de saída digital;
- 2 contadores/temporizadores de 16 bits dedicados à contagem de eventos e medidas de frequências;
- 1 contador/temporizador de 16 bits programável;

Fabricante: DECISION-COMPUTER International CO., LTD.

Características:

- Aplicação: microcomputador tipo PC/XT/AT;
- Barramento ISA;
- 8 canais Digital-Analógico;
- Resolução 8/12/14 bits;
- Faixa de tensão de saída +/- 9 V.

Fabricante: DECISION-COMPUTER International CO., LTD.

Características:

- Aplicação: microcomputador tipo PC/XT/AT;
- Barramento ISA;
- 8 entradas TTL;
- 8 saídas a relê;
- Tensão máxima entre os terminais do relê: 120 VCA;
- Corrente máxima entre os terminais do relê: 1A CC por relê.

Conversor de sinal Tensão-Corrente:

Fabricante: ICI Instrumentação e Controle Industriais Ltda.

Características:

- Configuração para termo-resistências, termopares e sinais padronizados;
- Sinal de saída: 0 a 20 mA, 4 a 20 mA ou 0 a 10 Volts (optoisolado), configuráveis;
- 2 níveis de alarme configuráveis;
- Fonte auxiliar para transmissor: 5, 10, 12, 24 VCC;
- Alimentação: 110 ou 220 VCA.

Fonte de alimentação:

Fabricante: Expectron

Características:

- Alimentação: 220 VCA;
- Saída: 24 VCC.

Conversores para PT100:

Fabricante: Conexel

Características:

- Alimentação: 24 VCC;
- Corrente de alimentação do PT100: 2,2 mA;
- Entrada: PT100 a três fios;
- Saída: 1-10 VCC;
- Faixa de operação: -50 a 250 °C.

Relé:

Fabricante: Schrack

Características:

- Alimentação: 24 VCC;
- Corrente máxima de manobra: 10 A;
- Tensão de manobra: 250 V.

Contatores:

Fabricante: WEG

Características:

- Modelo: CAW 04;
- Corrente máxima de manobra: 6 A;
- Tensão de manobra: 230 V.

Tubulações:

Fabricante: Tupy

Características:

- Material: Ferro galvanizado;
- Diâmetro: ½ in, ¾ in;
- Conexões: ½ in, ¾ in.

Manômetros:

Fabricantes: Willy (0-100 psi); Vaportécnica (0-150 psi); Ashcroft (0-30 psi);

Record (0-7 kgf/cm²); FTB (0-300 psi).

Bomba Centrífuga:

Fabricante: Schneider

Características:

- Modelo: BC-98;
- Potência: 1/2 CV;
- Rotação nominal: 3450 rpm;
- Alimentação: 220 V;
- Vazão: 4,60 m³/h.

Reator:

Fabricante: Suprilab Ltda.

Características:

- Reator encamisado, agitado;
- Material: Aço Inox 316L;
- Capacidade: 5L;
- Pressão máxima: 15 kgf/cm².

Trocador de calor:

Fabricante: Alfa Laval

Características:

- Tipo: Placas;
- Correntes cruzadas.

Válvulas pneumáticas:

Fabricante: Badge Meter Inc.

Características:

- Igual percentagem ar-abre/falha-fecha;
- Sinal de entrada 3 a 15 psi;
- Parte interna em aço inox 316, corpo em aço carbono;
- Conexões tipo rosca 1/2 in.

Transdutores Eletropneumáticos:

Fabricante: Fisher Controls

Características:

- Modelo: 646;
- Entrada: 4 a 20 mA;
- Saída: 3 a 15 psig.

Filtros Reguladores de Pressão:

Fabricante: Fisher Controls

Características:

- Modelo: 67AF.

PT100:

Fabricante:

Características:

- Corrente máx de excitação:
- Faixa de temperatura: -50 a 450 °C.

Agitador:

Motor:

Fabricante: Eberle

Características:

- Motor de indução trifásico: 220/380 VCA;
- Modelo: B63A2;
- Rotação nominal: 3360 rpm;
- Potência: 1/3 CV;
- IP 55;
- Isolamento: B.

Redutor:

Fabricante: Motoredutor-Motovario

Características:

- Relação de redução: 1:5;

Inversor de frequência:

Fabricante: Siemens

Características:

- Modelo: Micromaster;
- Alimentação: 220V.