

## CAPÍTULO – I

# INTRODUÇÃO

---

Polímeros são moléculas formadas por unidades básicas de repetição (meros), ligadas covalentemente. A matéria-prima para produção de um polímero é o monômero, uma molécula que gera a unidade básica de repetição. De acordo com seu comportamento mecânico, os polímeros podem ser divididos em três grandes grupos: borrachas ou elastômeros, plásticos e fibras. Durante a aplicação, esses materiais são comumente chamados de resinas (MANO, 1985).

Plásticos são materiais que contêm como componente principal um polímero orgânico sintético e que, embora sólidos em algum estágio de seu processamento, tornam-se fluidos e podem ser moldados por ação isolada ou conjunta de calor e pressão (MANO, 1985). Borracha ou elastômero é um material macromolecular que exibe elasticidade em longa faixa de condições a temperatura ambiente. Fibra é um corpo que tem uma elevada razão entre o comprimento e as dimensões laterais. Fibras são normalmente compostas por macromoléculas lineares, orientadas longitudinalmente. Em geral, as fibras apresentam estreita faixa de extensibilidade (parcialmente reversível) e resistem a pronunciadas variações de temperatura, sem que seja observada apreciável alteração de suas propriedades mecânicas.

Muitas das propriedades físicas finais dos polímeros são dependentes da massa molar do material. Como é possível produzir polímeros em largas faixas de massas molares, é possível obter grande variação das propriedades finais. Alterações do

tamanho da molécula, quando a molécula é pequena, provocam grandes mudanças das propriedades físicas. Essas alterações tendem a ser menores, à medida que aumenta o tamanho da molécula, sendo que muitas propriedades finais se aproximam de valores assintóticos para altas massas molares. A dependência das propriedades finais com a massa molar é usada para produzir vários *grades* comerciais<sup>1</sup>, a fim de atender aos parâmetros especificados para uma determinada aplicação ou técnica de processamento (CANEVAROLO JR, 2002).

CANEVAROLO JR (2002) apresenta uma descrição detalhada dos marcos históricos mais importantes da área genérica de Ciência dos Polímeros. Alguns desses pontos mais importantes são ressaltados a seguir. O primeiro contato do homem com materiais resinosos e graxas extraídas e/ou refinadas se deu na Antiguidade. Os egípcios e os romanos usavam resinas para carimbar, colar documentos e vedar vasilhames. No século XVI, com o descobrimento das Américas, espanhóis e portugueses tiveram o primeiro contato com o produto extraído de uma árvore natural das Américas (*Havea brasiliensis*). Esse extrato, produto da coagulação e secagem da seiva, apresentava alta elasticidade e flexibilidade, desconhecidas até então. Levado para a Europa, o produto adquiriu o nome de borracha, por causa da sua capacidade de apagar marcas de lápis. Sua utilização foi bastante restrita até a descoberta da vulcanização por Charles Goodyear, em 1839. A vulcanização (nome dado em honra ao deus Vulcano, deus das profundezas e do fogo na mitologia romana) é o processo através do qual a resina polimérica reage com enxofre para produzir uma rede de ligações cruzadas entre as cadeias poliméricas que constituem a borracha. Se um número suficiente de ligações cruzadas é formado, o artefato adquire uma forma fixa, não mais moldável, porém ainda

---

<sup>1</sup>Diz-se que um “*grade*” comercial é um produto com propriedades e aplicações definidas e especificadas.

flexível e elástica. Se, no entanto, muitas ligações cruzadas são formadas, o elastômero é convertido em um sólido rígido (COSTA, 2003).

Em 1846, Christian Schönbien, químico alemão, tratou o algodão com ácido nítrico e obteve a nitrocelulose, primeiro polímero semi-sintético produzido em laboratório. Em 1862, o inglês Parker dominou completamente essa técnica, patenteando a nitrocelulose (ainda é comum a cera Parquentina, nome derivado de Parker).

O primeiro polímero sintético foi produzido por Leo Baekland em 1912, obtido da reação entre fenol e formaldeído. Essa reação produz um sólido (resina fenólica), hoje conhecido por baquelite, termo derivado do nome de seu inventor (CANEVAROLO JR, 2002).

Até o fim da I Grande Guerra Mundial, todas as descobertas nessa área ocorreram ao acaso, por meio da observação empírica. Somente em 1920, Staundinger, cientista alemão, propôs de fato uma Teoria da Macromolécula. Staundinger propôs que vários materiais eram formados por moléculas de grande tamanho. Essa idéia foi fortemente combatida na época, levando algumas décadas para que fosse definitivamente aceita. Como reconhecimento, Staundinger recebeu o Prêmio Nobel de Química em 1953.

Do outro lado do Atlântico, W.H. Carothers, químico norte-americano que trabalhava na Du Pont, sistematizou a partir de 1929 o estudo das reações de condensação que geram as poliamidas, que ele batizou de NYLON. Existem duas versões para explicar essa denominação. A primeira versão, mais satírica, admite que as letras foram tiradas da frase “Now You’re Lost, Old Nippon”, referindo-se ao Japão, na época uma potência emergente que dominava o mercado de fibras e seda. A segunda versão, provavelmente mais verdadeira, admite que a denominação se refere aos dois maiores centros urbanos do ocidente (Nova York e Londres), maiores consumidores potenciais do novo produto desenvolvido no laboratório.

De 1937 até o final da década de 80, o Prof. Paul Flory foi um incansável pesquisador nesse campo, tendo desenvolvido trabalhos sobre a cinética de polimerização, sobre o comportamento de polímeros em solução, sobre a relação entre a viscosidade e a massa molar das cadeias poliméricas, dentre outros campos. Como reconhecimento, o Prof. Paul Flory recebeu o prêmio Nobel de Química em 1974.

Com o advento da II Guerra Mundial (1939-1945), ocorreu enorme aceleração do desenvolvimento de novos polímeros sintéticos. Como exemplo, é possível citar o desenvolvimento da borracha sintética SBR (copolímero de estireno e butadieno) pela Alemanha, como resultado do fechamento de suas fronteiras com os países fornecedores da borracha natural.

No início da década de 1950, Karl Ziegler, na Alemanha, e Giulio Natta, na Itália, desenvolveram catalisadores organometálicos para produção de polímeros estereorregulares, como polipropileno isotático. Até então, esse polímero só tinha sido obtido na forma irregular atática, que resulta em um produto viscoso com poucas aplicações industriais. O novo produto, um plástico rígido, abriu imensa área de interesse pela síntese estereoespecífica e produção de estruturas químicas com forma controlada. Por isso, Ziegler e Natta dividiram o Prêmio Nobel de Química em 1963.

Diz-se que um material é isotático quando os grupos químicos ligados à cadeia principal estão distribuídos regularmente ao longo de um mesmo lado da cadeia polimérica, como mostrado na Figura 1a (SUMMERS, 1997). De forma similar, diz-se que um material é sindiotático quando os grupos químicos ligados à cadeia principal estão distribuídos regularmente e de forma alternada ao longo da cadeia polimérica, como mostrado na Figura 1b. Quando a distribuição é irregular, diz-se que o material é atático, como mostrado na Figura 1c. A maior parte dos materiais poliméricos, incluindo o PVC produzido por mecanismos de radicais livres, tem a estrutura atática.

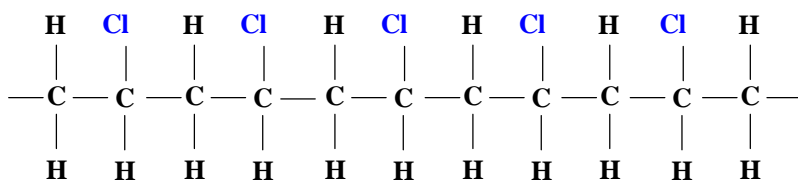


Figura 1a - Ilustração da configuração estereorregular isotática do PVC.

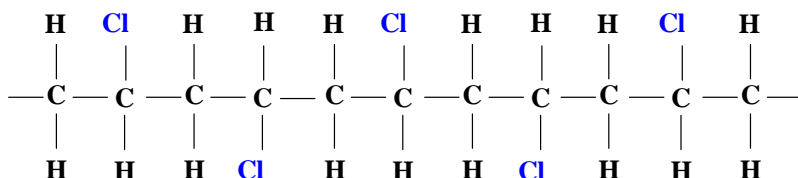


Figura 1b - Ilustração da configuração estereorregular sindiotática do PVC.

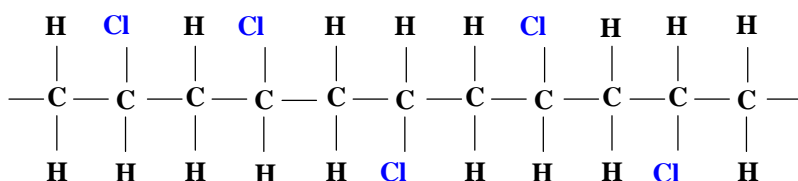


Figura 1c - Ilustração da configuração estereorregular atática do PVC.

O primeiro registro da polimerização do MVC e a obtenção do poli (cloreto de vinila) ocorreu em 1872, por E. Baumann. Baumann detalhou a mudança do MVC, induzida pela luz, para um produto sólido branco, o qual pensou se tratar de um isômero do monômero. As propriedades desta substância descritas por ele concordam com as propriedades apresentadas pelo PVC (SUMMERS, 1997).

De 1912 a 1926 a indústria alemã Chemische Fabrik Griesheim-Elektron falhou na tentativa de construir equipamentos capazes de processar o PVC que superassem sua instabilidade ao calor. Tal fato levou à suspensão da manutenção das diversas patentes editadas, tendo aberto caminho para que outras empresas passassem a tentar produzir o PVC (SUMMERS, 1997).

Finalmente, em 1926, W. Semon, pesquisador da B. F. Goodrich, descobriu que misturando-se o PVC com tricresil fosfato ou dibutil ftalato (hoje os chamados plastificantes), era possível processá-lo e torná-lo altamente elástico, com aspecto borrachoso. Deste modo, Semon inventou o primeiro elastômero termoplástico, de extrema importância para o recobrimento de fios e cabos elétricos durante a crise da borracha na Segunda Guerra Mundial, e aplicação neste segmento até os dias de hoje. O problema da baixa estabilidade ao calor foi posteriormente superado com o desenvolvimento de uma série de compostos organometálicos e sais (principalmente os baseados em chumbo, cádmio, bário, zinco, cálcio e estanho), com propriedades de estabilização dos intermediários responsáveis pelas reações de degradação térmica. Estes aditivos são hoje conhecidos como estabilizantes térmicos (SUMMERS, 1997).

Os desafios de hoje estão relacionados à redução dos custos variáveis das plantas, aumento das produtividades com tecnologias que minimizem a geração de resíduos e que assegurem que a qualidade e a consistência do produto final sejam mantidas através da operação segura do processo. Estes objetivos são difíceis de alcançar sem o uso de técnicas eficientes e confiáveis para compreensão e caracterização da polimerização (KAMMONA *et al.*, 1999).

Os principais fatores que limitam o desenvolvimento de estratégias para controlar as propriedades do polímero incluem a disponibilidade limitada e o custo da instrumentação em linha, a falta de um entendimento detalhado da dinâmica do processo e o comportamento não linear do processo, altamente sensível a perturbações. Tecnologias de controle de processos apropriadas e técnicas de otimização dão subsídios para reduzir custos e melhorar a consistência do produto, através da capacitação do processo para operar o mais próximo das restrições econômicas, de planta e de segurança (KAMMONA *et al.*, 1999). Nesse cenário, a técnica de

espectroscopia de infravermelho próximo (NIRS) parece oferecer algumas oportunidades.

SANTOS *et al.* (1998, 1999, 2000) observaram que o espectro na região do infravermelho próximo (NIR) do sistema de polimerização em suspensão responde a mudanças de diâmetro médio de partícula em comprimentos de onda específicos. Analisando a polimerização de suspensão do estireno, SANTOS *et al.* (1998, 1999, 2000) verificaram que as regiões mais sensíveis estavam compreendidas entre 1630 e 1680 nm. Estas mudanças possibilitaram o uso do NIRS para monitoramento em linha e controle do diâmetro médio de partículas de poliestireno produzidas em reator batelada.

GOSSEN *et al.* (1993) reportaram a existência de forte correlação entre espectros NIR e diâmetro médio de partícula, medido fora de linha com técnicas de espalhamento de luz, em polimerizações em emulsão do copolímero metacrilato de metila e estireno. Neste caso, a composição de todos os componentes principais do látex (água, poliestireno, poli (metacrilato de metila), estireno e metacrilato de metila), assim como a distribuição de tamanho de partícula foram monitoradas com os modelos de calibração desenvolvidos.

Um sistema de imersão NIR foi usado por DeTHOMAS *et al.* (*apud* KAMMONA *et al.*, 1999) para monitorar a reação de polimerização de um di-isocianato (MDI) com um poliol em solução, para produção de poliuretano em um reator piloto. Foi acompanhado o consumo de isocianato pelo espectrofotômetro, conectado diretamente ao reator através de feixe de fibras óticas. A titulação foi utilizada como técnica de calibração. Isso mostra que a técnica NIRS pode ser útil em diferentes sistemas, para medições de composição e de morfologia.

É importante observar que os espectros de suspensões de poli (cloreto de vinila) (PVC), obtidos através de polimerizações em suspensão e em modo batelada,

apresentaram mudanças significativas na região de 1200 nm e 2200 nm em estudos exploratórios realizados no Laboratório de Modelagem, Simulação e Controle de Processos (LMSCP) do Programa de Engenharia Química (PEQ) da COPPE (PINTO *et al.*, 2002). Isso parece indicar que certas propriedades do PVC podem ser monitoradas ao longo da reação por NIRS, em reações conduzidas em suspensão e em batelada.

O objetivo principal deste trabalho é desenvolver um esquema para monitoramento e predição de variáveis morfológicas do PVC *in-situ* e em tempo real com o uso de uma sonda NIR e propor uma estratégia para o controle da morfologia do PVC, utilizando a técnica de espectroscopia de infravermelho próximo. As variáveis morfológicas (tamanhos médios de partícula, porosidade, BD (*bulk density*), etc) são extremamente importantes para as tecnologias de PVC, dado que elas influenciam bastante o desempenho do processo de transformação da resina em produto final. A construção de um modelo de calibração a partir do NIRS pode permitir o acompanhamento da evolução da morfologia da resina em tempo real, enquanto a adoção da estratégia de controle proposta pode permitir a manipulação da velocidade de agitação e/ou de injeção de dispersantes durante as polimerizações, para que sejam produzidas resinas com as propriedades finais requeridas.

A motivação principal para o desenvolvimento deste trabalho é o fato de que, durante a produção industrial de polímeros, ocorrem perdas consideráveis por falhas e/ou flutuação das condições operacionais. Pretende-se que a adoção de um sistema de controle avançado permita a redução dos índices de perda no processo industrial de produção do PVC. Outra motivação relevante para a realização deste trabalho foram os resultados obtidos em polimerizações de estireno (SANTOS *et al.*, 1998, 1999, 2000) e o trabalho de GOSSEN *et al.* (1993), onde a distribuição de tamanho de partícula e a composição de todos componentes principais do látex em copolimerizações de



metacrilato de metila e estireno foram monitoradas com os modelos de calibração construídos com o método de regressão PLS (Mínimos Quadrados Parciais). Estudos preliminares realizados com o PVC oriundo de diferentes formulações mostraram que os espectros NIRS são distintos para as diferentes formulações, indicando que pode ser possível correlacionar a qualidade da resina com o espectro de NIRS (PINTO *et al.*, 2002).

É importante enfatizar que esta tese apresenta caráter bastante original pelos seguintes aspectos:

- i) Não há publicações reportando estudos de espectroscopia NIRS aplicados ao processo de produção do PVC em suspensão;
- ii) Não há dados industriais reportados na literatura a respeito do monitoramento de variáveis morfológicas em tempo real em processos de polimerização em suspensão;
- iii) Não há relatos do uso do NIRS para monitoramento de variáveis morfológicas, além do tamanho médio de partículas.

Logo, o presente trabalho está inserido num contexto bastante original e potencialmente útil para aplicações reais na indústria do PVC. Particularmente, este trabalho abre oportunidades para novos desenvolvimentos na área de controle de morfologia de partículas poliméricas em sistemas reais de polimerização.

A apresentação desta tese está organizada em 5 (cinco) Capítulos, incluindo esta introdução, e 4 Apêndices (A, B, C e D). No Capítulo II é feita uma revisão sobre os processos de polimerização, dando foco aos processos de polimerização para produção do PVC. O mecanismo cinético da polimerização do PVC por radicais livres é apresentado e discutido. Alguns dados sobre o PVC e sua utilização são apresentados. Uma revisão bastante extensa é apresentada sobre a formação de partícula do PVC, focando nos fenômenos físicos envolvidos (quebra e coalescência de gotas) e as formas

utilizadas para modelar e controlar estes fenômenos. Apresentam-se também as correlações existentes entre propriedades físicas e processamento de resinas de PVC. Por último, é apresentada uma breve revisão sobre espectroscopia de infravermelho próximo (teoria, aplicações da técnica na academia e indústria, calibração e métodos de regressão utilizados no tratamento de dados experimentais).

No Capítulo III é descrito o sistema experimental utilizado para condução das reações de polimerização. São descritas também as principais etapas das reações de polimerização realizadas em escala bancada e em planta piloto.

No Capítulo IV são apresentados e discutidos os resultados obtidos nas diferentes fases do trabalho. Um modelo empírico para o monitoramento e controle de variáveis morfológicas é proposto.

No Capítulo V são apresentadas as conclusões finais e sugestões para trabalhos futuros.

Nos apêndices A, B e C são mostrados os resultados complementares obtidos ao longo do Capítulo 4 e no Apêndice D são mostrados os métodos padronizados utilizados no controle de qualidade do PVC.

Este trabalho foi desenvolvido no Laboratório de Modelagem, Simulação e Controle de Processos (LMSCP) do Programa de Engenharia da COPPE/UFRJ e faz parte de uma linha de pesquisa iniciada há aproximadamente 14 anos, a respeito do uso de tecnologias de monitoramento e controle de processos baseados em espectroscopia do infravermelho próximo.