

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ

LARISSA SCHLUSAZ

**POLIMERIZAÇÃO POR CONDENSAÇÃO EM ESCALA INDUSTRIAL:
DESLOCAMENTO DE EQUILÍBRIO EM REATOR BATELADA**

PONTA GROSSA

2022

LARISSA SCHLUSAZ

**POLIMERIZAÇÃO POR CONDENSAÇÃO EM ESCALA INDUSTRIAL:
DESLOCAMENTO DE EQUILÍBRIO EM REATOR BATELADA**

**polimerization by condensation in industrial scale: equilibrium shift in
batch reactor**

Trabalho de conclusão de curso de graduação apresentada como requisito para obtenção do título de Bacharel em Engenharia Química da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR).

Orientador(a): Luciano Fernandes

PONTA GROSSA

2022



[4.0Internacional](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/)

Esta licença permite remixe, adaptação e criação a partir do trabalho, para fins não comerciais, desde que sejam atribuídos créditos ao(s) autor(es) e que licenciem as novas criações sob termos idênticos. Conteúdos elaborados por terceiros, citados e referenciados nesta obra não são cobertos pela licença.

LARISSA SCHLUSAZ

**POLIMERIZAÇÃO POR CONDENSAÇÃO EM ESCALA
INDUSTRIAL: DESLOCAMENTO DE EQUILIBRIO EM REATOR
BATELADA**

Trabalho de Conclusão de Curso de Graduação
apresentado como requisito para obtenção do
título de Bacharel em Engenharia Química da
Universidade Tecnológica Federal do Paraná
(UTFPR).

Data de aprovação: 11 de novembro de 2022

Profº Drº Luciano Fernandes
Universidade Tecnológica Federal do Paraná
Orientador

Profº Drº Wagner Eduardo Richter
Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Profº Drº César Arthur Martins Chornobai
Universidade Tecnológica Federal do Paraná

PONTA GROSSA

2022

Dedico este trabalho inteiramente aos meus pais.
Os dois maiores incentivadores das realizações dos meus sonhos.
Muito obrigada.

AGRADECIMENTOS

Agradeço aos meus pais pelo apoio durante toda a minha vida, principalmente durante a universidade, por sempre me incentivarem a atingir meus objetivos, por serem meu ponto de apoio e meu guia. Aos meus amigos, especialmente os que foram meus companheiros durante os momentos árdus do curso, vocês foram essenciais nessa trajetória. Aos meus gestores que me proporcionaram o aprendizado necessário para este trabalho e que são minha inspiração no dia a dia. Ao meu orientador pelo suporte para a realização desde trabalho.

“Mesmo quando tudo parece desabar, cabe a mim decidir entre rir ou chorar, ir ou ficar, desistir ou lutar; porque descobri, no caminho incerto da vida, que o mais importante é o decidir.”

Cora Coralina

RESUMO

SCHLUSAZ, Larissa. **Polimerização por policondensação em escala industrial**: deslocamento de equilíbrio em reator batelada. 2022.37p. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Engenharia Química) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Ponta Grossa, 2022.

A fabricação de polímeros por policondensação, em escala industrial, muitas vezes requer longos tempos de processo demandando a aplicação de técnicas que tornem a reação mais rápida. Um dos procedimentos adotados industrialmente para a redução do tempo de processo, em reações de polimerização por condensação, é a aplicação de vácuo a partir do momento em que a reação se torna lenta. A aplicação de vácuo promove a retirada de moléculas de água da reação, que são formadas como subproduto do processo de policondensação, dessa forma o equilíbrio da reação é deslocado no sentido da formação dos produtos. A seguinte pesquisa terá por objetivo buscar correlação entre redução de tempo de processo e melhoria do vácuo aplicado através da análise da redução do índice de acidez da reação em relação ao tempo, após a aplicação de vácuo, em lotes anteriores e posteriores a troca de uma bomba de vácuo de simples estágio por uma bomba duplo estágio em um reator batelada.

Palavras-chave: polímero. condensação. deslocamento. batelada. vácuo.

ABSTRACT

SCHLUSAZ, Larissa. **Polymerization by polycondensation in industrial scale:** displacement of chemical equilibrium in batch reactor. 2022. 37p. Work of Conclusion Course (Graduation in Chemical Engineering) - Federal Technology University - Paraná. Ponta Grossa, 2022.

On an industrial scale, polymers manufactured by polycondensation often requires long process times, demanding the application of techniques that make the reaction faster. One of the procedures adopted industrially to reduce processing time in polymerization by condensation reactions is the application of vacuum from the moment the reaction becomes slow. The application of vacuum removes water molecules from the reaction, which are formed as a by-product of polycondensation process, thus the reaction equilibrium is shifted towards the formation of products. The following research will purpose to seek a correlation between process time reduction and vacuum improvement applied through the analysis of reduction in the acidity of the reaction in relation to time, after the vacuum application, in batches before and after the replacement of a single-stage vacuum pump by a double-stage pump in a batch reactor.

Keywords: polymer. condensation. shift. batch. vacuum.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

FIGURA 1-REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA MONÔMERO, MERO E POLÍMERO	17
FIGURA 2 - ESTERIFICAÇÃO DE FISCHER	20
FIGURA 3- REAÇÃO DE FORMAÇÃO DE POLITEREFTALADO DE ETILENO (PET).....	20
FIGURA 4- REPRESENTAÇÃO REAÇÃO MONÔMEROS A-A B-B	21
FIGURA 5- REATOR BATELADA	24

LISTA DE GRÁFICOS

GRÁFICO 1 – LOTE 1A	30
GRÁFICO 2- LOTE 2A	30
GRÁFICO 3 – LOTE 3A	30
GRÁFICO 4 – LOTE 4A	30
GRÁFICO 6 – LOTE 6A	31
GRÁFICO 5 – LOTE 5A	31
GRÁFICO 7 – LOTE 7A	31
GRÁFICO 8 – LOTE 8A	31
GRÁFICO 9 – LOTE 9A	31
GRÁFICO 10 – LOTE 10A	31
GRÁFICO 11 – LOTE 11A	32
GRÁFICO 12 – LOTE 12A	32
GRÁFICO 13 – LOTE 1B	32
GRÁFICO 14- LOTE 2B	32
GRÁFICO 15 – LOTE 3B	32
GRÁFICO 16 – LOTE 4B	32
GRÁFICO 17 – LOTE 6B	33
GRÁFICO 18 – LOTE 5B	33
GRÁFICO 19 – LOTE 7B	33
GRÁFICO 20 – LOTE 8B	33
GRÁFICO 21 – LOTE 9B	33
GRÁFICO 22 – LOTE 10B	33
GRÁFICO 23– LOTE 11B	34
GRÁFICO 24 – LOTE 12B	34

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	13
1.1 Justificativa	14
2. OBJETIVOS	15
2.1 Objetivo Geral	15
2.2 Objetivos Específicos	15
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	16
3.1 Polímeros	16
3.1.1 Histórico e Importância	16
3.1.2 Molécula	17
3.1.3 Classificação dos Polímeros quanto ao método de preparação:	17
3.1.4 Conceitos Importantes.....	18
3.2 Polimerização por Condensação	20
3.3 Deslocamento de Equilíbrio	22
3.3.1 Equilíbrio químico.....	22
3.3.2 Princípio de Le Chatelier.....	22
3.3.3 Fatores que afetam o equilíbrio químico	23
3.4 Reator Batelada	23
3.5 Policondensação em Escala Industrial	25
3.5.1 Vácuo.....	26
4 MATERIAIS E MÉTODOS	27
4.1 Metodologia de Análise do Índice de Acidez (I.A)	27
4.2 Formulário de Acompanhamento de Reação	27
4.3 Coleta de Dados	27
4.4 Análise de Dados	28
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES	29
6 CONCLUSÃO	35

REFERÊNCIAS	36
--------------------------	----

1. INTRODUÇÃO

A reação de polimerização por condensação, como toda polimerização, ocorre através da reação das moléculas que possuem grupos funcionais em número suficiente e adequados para a formação da macromolécula. A formação da cadeia polimérica pode ocorrer através da homopolimerização de monômeros difuncionais com grupos diferentes que tenham a possibilidade de reagirem entre si, ou através da copolimerização entre dois monômeros difuncionais (FAZENDA, 2009).

A cadeia polimérica obtida através da reação de policondensação forma-se vagarosamente, a maioria das reações envolvidas em processos de policondensação possuem altas energias de ativação, fazendo com que o processo tenha que ocorrer a altas temperaturas.

Geralmente, por tratar-se de reações vagarosas, o processo de polimerização por condensação ocorre em reatores batelada, que são reatores descontínuos que operam em regime fechado, usualmente sob agitação constante.

O equilíbrio químico resulta de um balanço entre as reações direta e inversa. Na maioria dos casos, esse equilíbrio é bastante sensível. Variações nas condições experimentais podem perturbar o equilíbrio e alterar a posição de equilíbrio, dando origem a maior ou menor quantidade do produto desejado (CHANG, 2010).

1.1 Justificativa

A maioria dos desenvolvimentos tecnológicos realizados no último século devem-se ao advento dos polímeros como material alternativo. As fibras sintéticas, plásticos e borrachas transformaram o desenvolvimento de importantes setores como o automotivo, farmacêutico, têxtil, eletrônico, de embalagens, da medicina, entre outros (NUNES, 2014).

A polimerização por condensação na maioria das vezes ocorre entre dois grupos funcionais e em etapas, essas etapas podem levar horas ou até mesmo dias, para que as cadeias poliméricas sejam formadas (FAZENDA, 2009).

O presente trabalho busca analisar o processo produtivo através da reação de polimerização por condensação e seu equilíbrio químico em escala industrial, em reator batelada, podendo identificar melhorias de processo que impactem no tempo de reação e na produtividade.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Analisar a reação de polimerização por condensação através da escala industrial em um reator batelada.

2.2 Objetivos Específicos

- Buscar parâmetros e formas de deslocamento de equilíbrio favorecendo a formação de produtos;
- Verificar se os parâmetros favorecem o aumento de produtividade através da diminuição do tempo de reação;
- Avaliar se os parâmetros em teste favorecem a melhoria no processo;
- Mensurar o impacto do vácuo no tempo de reação;

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Polímeros

Polímeros são substâncias químicas com alto peso molecular, que são formadas por uma reação de polimerização, que nada mais é do que a junção de compostos químicos de baixo peso molecular (FAZENDA, 2009). Esses compostos de baixo peso molecular são chamados de monômeros e reagem entre si para formarem macromoléculas, de alto peso molecular, através de ligações covalentes.

3.1.1 Histórico e Importância

As primeiras aplicações da química dos polímeros eram voltadas a melhorar características de polímeros naturais (borracha, celulose etc.). Por volta de 1839, Charles Goodyear criava o processo de vulcanização, aquecendo borracha natural com enxofre e mudando suas características naturais.

Já em 1910, foi patenteado por Leo Baekeland o primeiro polímero totalmente sintético, chamado de baquelite. Mesmo com esses sucessos em relação a modificação de polímeros naturais e a criação de um polímero sintético, sua estrutura ainda não era conhecida (CAREY, 2011).

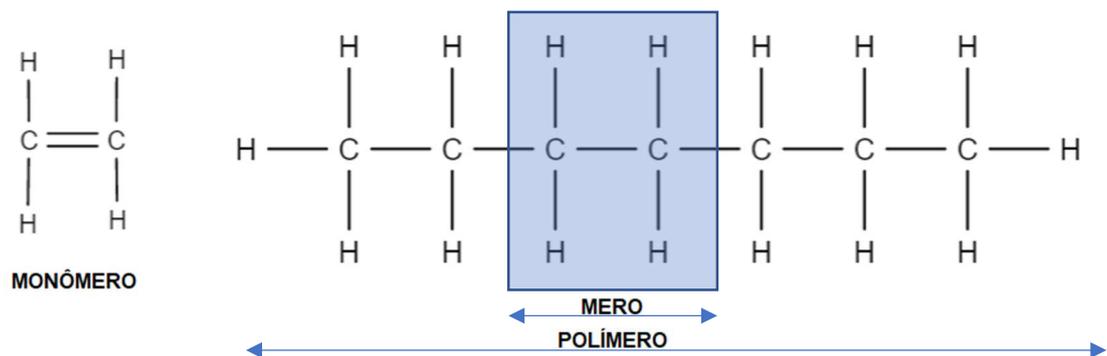
Em 1920, Hermann Staudinger iniciava seus estudos sobre a estrutura dos polímeros, através desses estudos provou que as propriedades mais marcantes dos polímeros dependem do grande tamanho das moléculas e mostrou que a menor partícula é a macromolécula, correspondendo a molécula na química em geral, recebendo o Nobel em Química por seus estudos em 1956, acelerando o desenvolvimento da química dos polímeros.

Neste último século, grande parte das mudanças tecnológicas realizadas pelo homem deveu-se ao surgimento dos polímeros como material alternativo. Assim, os plásticos, borrachas e fibras sintéticas revolucionaram o desenvolvimento dos setores automotivo, eletroeletrônico, têxtil, farmacêutico, de embalagens, da medicina, entre outros (NUNES, 2011).

3.1.2 Molécula

Devido ao longo tamanho das moléculas poliméricas, elas são frequentemente chamadas de macromoléculas, essas macromoléculas são compostas por unidades denominadas meros (palavra de origem grega e que significa parte) as quais se repetem ao longo da cadeia. O mero também pode ser chamado de monômero, termo que se refere uma molécula estável da qual se origina o polímero.

Figura 1 - Representação esquemática monômero, mero e polímero



Fonte: Adaptado de Callister, 2006

Dímeros são moléculas formadas pela combinação de dois monômeros, idênticos ou não, de forma similar, o trímero é uma combinação de três moléculas monoméricas. Já um oligômero é um polímero de baixo peso molecular, composto pela combinação de um número pequeno de unidades repetitivas (FAZENDA, 2009).

Quando todas as unidades de repetição da cadeia são do mesmo tipo, o polímero é chamado de homopolímero. Já quando as unidades ao longo da cadeia são de (dois ou mais) tipos diferentes, denomina-se copolímero (CALLISTER, 2006).

3.1.3 Classificação dos Polímeros quanto ao método de preparação:

São diversos os métodos de classificação dos polímeros, e em termos de método de preparação eles podem ser divididos em polímeros formados por polimerização de adição, polimerização de condensação ou polimerização por rearranjo de cadeia. Polimerização de adição ocorre através da reação de

polimerização entre os monômeros não apresenta formação de subprodutos, ou seja, não há perda de massa na forma de compostos de baixa massa molar. Polimerização de condensação é a polimerização que ocorre entre monômeros bifuncionais reativos e que durante a reação ocorre a eliminação de moléculas de baixa massa molar como H₂O, NH₃, HCl etc. E polimerização por rearranjo de cadeia (PU): polimerização que ocorre pela modificação de outro polímero por meio de reações como hidrólise, esterificação, acetilização entre outras (NUNES, 2014).

3.1.4 Conceitos Importantes

3.1.4.1 Grau de conversão (P)

De acordo com Fazenda (2009, p.19), o grau de conversão (P) pode ser definido como a fração de grupos funcionais que reagiram no instante de tempo (t), também pode ser chamado de “extensão de polimerização” por medir o quanto ocorreu da polimerização no instante (t), em relação a polimerização total.

$$P = \frac{N_0 - N}{N_0}$$

Onde:

N₀ = Número inicial de monômeros

N = Número de monômeros existentes no tempo (t)

(N₀ - N) = Número de monômeros reagidos no tempo (t)

3.1.4.2 Peso molecular

Normalmente um polímero é constituído por uma mistura de macromoléculas, com pesos moleculares diferentes, mas com estrutura química semelhantes, o que faz com que o conceito de peso molecular de um polímero seja diferente de um composto químico comum.

Nos compostos químicos convencionais, cada espécie tem seu peso molecular correspondente, bem como seu isômero. Já um polímero é formado

por uma mistura de macromoléculas de diferentes pesos moleculares (FAZENDA, 2009).

Devido a essa característica dos materiais poliméricos é necessária a definição do peso molecular médio e a distribuição do peso molecular.

- Peso molecular médio numérico: é a média aritmética dos pesos moleculares das macromoléculas existentes na massa reacional do polímero.
- Peso molecular médio em peso: é denominado peso molecular médio ponderal e pode ser definido como a média ponderal dos pesos moleculares das macromoléculas existentes em determinada massa de polímero

3.1.4.3 Funcionalidade

De acordo com Fazenda (2009, p.16), os monômeros apresentam grupos funcionais através dos quais ocorre a polimerização, a funcionalidade de um monômero é dada pelo número desses grupos funcionais existentes na molécula.

O conceito de funcionalidade de um monômero é especialmente importante para reações de polimerização por condensação, reações que serão particularmente abordadas neste trabalho.

Os grupos funcionais apresentados na molécula podem ser resultantes de formas diferentes:

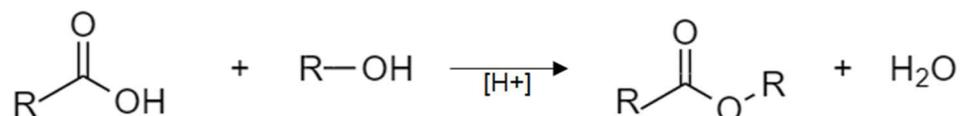
- Nos polímeros por adição, a polimerização ocorre através da dupla ligação entre carbonos e os grupos funcionais presentes na cadeia polimérica são originados por monômeros com grupos funcionais distintos.
- Nos polímeros por condensação, os grupos funcionais presentes na cadeia polimérica são devido a presença de excesso de monômeros, em relação a estequiometria.

3.2 Polimerização por Condensação

Dentre as reações de condensação, destacam-se as que promovem a formação do produto através da perda de moléculas pequenas como água, ácido clorídrico, amônia e metanol, que podem ser chamadas de produtos secundários. Quando os reagentes são bifuncionais, pode-se obter um polímero em virtude de o crescimento da molécula ocorrer em duas direções (MANO, 2004).

Um exemplo de reação por condensação é a esterificação de Fischer, onde um ácido carboxílico, reage com um álcool formando éster e água.

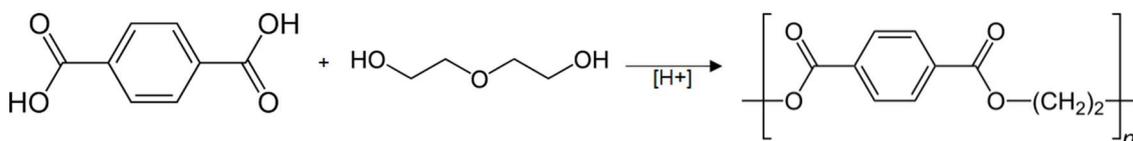
Figura 2 - Esterificação de Fischer



Fonte: Adaptado de Klein (2016)

Se considerarmos um diácido carboxílico reagindo com um diol, nesse caso, cada substância pode reagir duas vezes possibilitando a formação de um polímero (KLEIN, 2016).

Figura 3- Reação de formação de politereftalado de etileno (PET)



Fonte: Adaptado de Klein (2016)

A polimerização por condensação ocorre em etapas, sendo construída através da união de pedaços, a macromolécula é formada da reação de monômeros, dímeros, trímeros, tetrâmeros e oligômeros (FAZENDA, 2009).

Como a policondensação ocorre em etapas, é importante citar a diferença em relação às reações de poliadição:

Enquanto nas poliadições o monômero é consumido progressivamente do meio reacional, na policondensação os monômeros desaparecem nas etapas iniciais da reação, produzindo dímeros, que irão reagir em etapas, gradativamente, para gerar moléculas maiores (MANO, 2004, p.224).

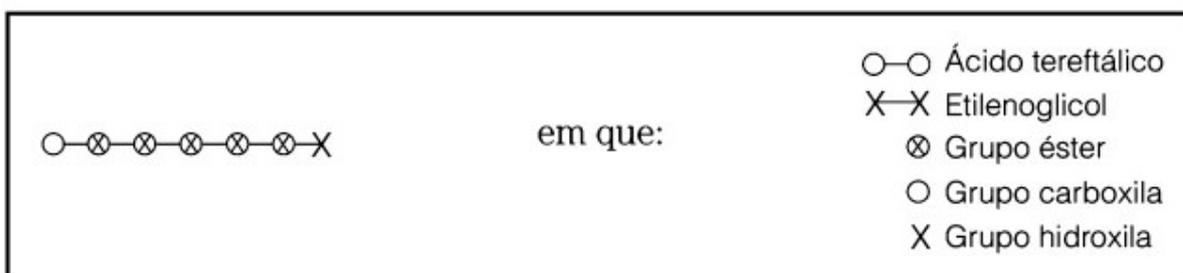
A formação da cadeia polimérica por condensação pode ocorrer através da homopolimerização de monômeros bifuncionais com grupos funcionais diferentes, ou através da copolimerização de dois monômeros bifuncionais com funções diferentes do outro.

Nas policondensações, as cadeias poliméricas de alto peso molecular só são formadas com longos tempos de reação, necessitando de horas ou mesmo vários dias. Como são reações que ocorrem em equilíbrio, conforme a reação ocorre os produtos secundários (moléculas de baixo peso molecular), precisam ser retiradas do meio reacional, para que ocorra o deslocamento de equilíbrio na direção do produto de interesse (FAZENDA, 2009).

A maioria das reações de polimerização por condensação possuem altas energias de ativação, e por isso, geralmente ocorrem sob altas temperaturas.

Um dos fatores determinantes para que a policondensação ocorra é a funcionalidade média da mistura de reagentes, que deve ser próxima de dois. De acordo com Fazenda (2009, p.49), o sistema mais simples que pode resultar em um polímero através da condensação é composto por moléculas que possuem dois grupos funcionais, ou seja, do tipo A-B, A-A ou B-B, conforme a figura a seguir, onde temos um ácido tereftálico (com dois grupos carboxila) reagindo com o etilenoglicol (com dois grupos hidroxila):

Figura 4 - Representação reação monômeros A-A B-B



Fonte: Fazenda (2009)

Um dos métodos de acompanhamento da evolução da conversão dos monômeros em polímeros é através do índice de acidez de um polímero em formação, pois esse valor fornece indiretamente uma noção sobre a massa molecular do produto, isso porque durante a reação ocorre o consumo da funcionalidade carboxílica para a formação do produto. Sendo assim, o índice de acidez da massa reacional é um indicativo de grau de conversão atingido até o momento da análise (VERONA, 2004).

Com isso, de acordo com Fazenda (2009, p.61), o grau conversão (P) pode ser calculado aproximadamente utilizando a seguinte equação:

$$P = \frac{IA_0 - IA}{IA_0}$$

Onde:

IA₀= Índice de acidez no início da reação;

IA= Índice de acidez em qualquer instante da reação;

3.3 Deslocamento de Equilíbrio

3.3.1 Equilíbrio químico

O equilíbrio químico é um processo dinâmico e, conceitualmente, é a condição em que as velocidades das reações direta e inversa são iguais e as concentrações de reagentes e produtos não variam com o tempo. São raras as reações que ocorrem em apenas um sentido, a maior parte das reações é reversível, em menor ou maior extensão (CHANG, 2010).

As reações reversíveis possuem uma grandeza chamada constante de equilíbrio, que nada mais é do que quociente entre as constantes das velocidades direta e inversa da reação a uma determinada temperatura. E ela nos fornece a previsão o sentido em que a reação irá prosseguir

3.3.2 Princípio de Le Chatelier

Quando uma perturbação é aplicada em um sistema em equilíbrio dinâmico, ele tende a se ajustar para reduzir ao mínimo o efeito da perturbação (ATKINS, JONES e LAVERMAN 2018).

Ou seja, a variação em qualquer um dos fatores que definem as condições de equilíbrio em um sistema, causará uma reação no sistema de modo a contrabalancear o efeito da variação.

3.3.3 Fatores que afetam o equilíbrio químico

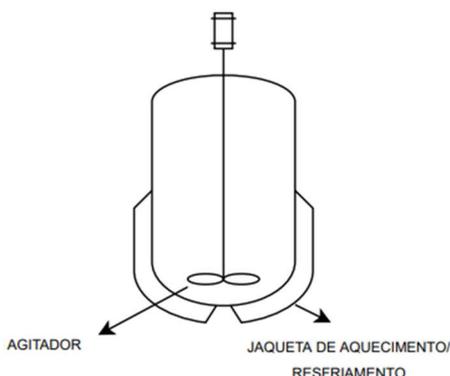
O equilíbrio químico é resultante de um balanço entre as reações direta e inversa e normalmente, esse equilíbrio é bastante sensível. Muitas variações nas condições experimentais podem causar uma perturbação no equilíbrio e essa perturbação pode levar a uma maior ou menor produção do produto desejado. As variáveis que podem ser controladas experimentalmente são: concentração/pressão e temperatura. (CHANG, 2010).

- **Concentração:** O aumento da concentração de alguma espécie do sistema em equilíbrio acarreta uma reação que favorece o consumo dessa espécie. Se for um reagente, o deslocamento favorecerá a formação de produtos. Se for um produto, o deslocamento irá favorecer a formação de reagentes.
- **Pressão:** Se um sistema em equilíbrio sofre compressão, a reação se ajustará de modo a reduzir esse aumento de pressão causado pela compressão, reduzindo seu número de partículas em fase gasosa, deslocando o equilíbrio a favor do sentido de menor volume. Do mesmo modo, ao reduzirmos a pressão do sistema em equilíbrio, aumentam o número de partículas em fase gasosa e o equilíbrio será deslocado favorecendo o sentido de maior volume.
- **Temperatura:** Em reações exotérmicas (que liberam calor), um aumento de temperatura acarreta um deslocamento de equilíbrio favorecendo a reação inversa, enquanto uma diminuição de temperatura favorece a reação direta. Em reações endotérmicas (que absorvem calor), um aumento na temperatura favorece a reação direta enquanto uma diminuição na temperatura favorece a reação inversa.

3.4 Reator Batelada

O reator batelada normalmente é utilizado para operações em pequena escala, testes de novos processos, fabricação de produtos com alto valor agregado e para processos que são de difícil conversão em operações contínuas. Reatores em batelada possuem a vantagem de permitir que reações com altas conversões possam ser obtidas embora possuam altos custos de operação e apresentem a possibilidade de variação nos produtos entre as bateladas (FOGLER, 2014).

Figura 5 - Reator batelada



Fonte: Adaptada de Fogler (2014)

Na maior parte dos reatores do tipo batelada, quanto maior a permanência do reagente no reator, maior é a conversão do reagente em produto, até que seja atingido o equilíbrio da reação ou que ocorra o total consumo do reagente. Conseqüentemente, nos processos em batelada, a conversão é uma função do tempo que os reagentes permanecem no reator (FOGLER, 2014).

Tabela 1 - Vantagens e desvantagens

Vantagens	Desvantagens
Permite altas conversões;	Elevado custo de mão de obra;
Possui, geralmente, tempo de residência bem estabelecido;	Varição em algumas características dos produtos de batelada para batelada;
Permite variados tipos de operações;	Dificuldade de produção em larga escala;
Facilidade de limpeza;	Apresenta controle de temperatura limitado.
Apresenta resultados positivos no controle de processo de reações viscosas.	

Fonte: Adaptada de Fogler (2014)

No caso da reação de polimerização por condensação, o reator do tipo batelada é utilizado pois esse processo ocorre em etapas e pode-se dizer que é um processo demorado, impossibilitando uma operação contínua, além de ter a necessidade de altas conversões. Como em reatores em batelada, a conversão é uma função do tempo de permanência dos reagentes no reator, esse tipo de reator é a escolha ideal para processos de polimerização por condensação. Além de, na maioria dos casos, reações de polimerização terem um aumento de viscosidade com o avanço reação.

3.5 Policondensação em Escala Industrial

Quando se trata de reações em escala industrial os tempos de reação, temperaturas e pressões são otimizados para produzir os produtos corretamente e reduzir a geração de resíduos, diminuir os custos e fazer com que o processo ocorra com segurança. Pensando em reações químicas industriais, um dos fatores mais relevantes é a produtividade e um dos métodos utilizados para obtenção de uma maior produtividade é o deslocamento de equilíbrio da reação química em questão.

Existem várias formas de causar o deslocamento de equilíbrio de uma reação, favorecendo a formação de produtos, e quando se refere a polimerização por condensação pode-se utilizar o aumento de temperatura reacional (por ser uma reação endotérmica), aumento da concentração de reagentes e a retirada de produtos.

Na produção de polímeros por condensação, quando a conversão atinge cerca de 80% a reação torna-se lenta podendo ser necessário um longo período para que a reação atinja a conversão desejada. Neste caso, os métodos empregados para reduzir esse tempo de reação consistem em deslocar o equilíbrio da reação para a formação de produtos através da retirada de moléculas pequenas que são originadas como subproduto da reação e essa retirada pode ocorrer por aplicação de nitrogênio, gás carbônico, mistura azeotrópica com xileno ou vácuo (VILAR, 2004).

Para o atual trabalho será abordado o método de retirada dessas pequenas moléculas usando vácuo.

3.5.1 Vácuo

Vácuo, conceitualmente, é a total ausência de matéria, sendo esse conceito apenas teórico já que o vácuo absoluto não existe na natureza. Considera-se então vácuo como o vácuo parcial, onde há redução na presença de matéria e não sua total ausência.

Como dito anteriormente, o vácuo é utilizado para a retirada de pequenas moléculas originadas como subproduto da reação de polimerização por condensação, fazendo assim com que ocorra o deslocamento de equilíbrio da reação favorecendo a formação de produtos.

O vácuo é gerado por bombas de vácuo, que são equipamentos que tem como proposta a retirada de moléculas de fluido de um determinado volume. Como a reação de policondensação, geralmente, libera água como subproduto e a reação ocorre a altas temperaturas, existem moléculas de água presentes como vapor no meio reacional e essas moléculas são retiradas da reação usando o vácuo gerado pela bomba.

Como qualquer equipamento, existem vários modelos de bomba de vácuo com inúmeras diferenças, uma delas referente ao tipo de selagem da bomba. Dentre os modelos, abordaremos as bombas de selagem por anel líquido que são subdivididas em bombas de simples e de duplo estágio e que diferem entre si em relação ao número de câmaras de sucção e de eficácia do vácuo gerado. Nas bombas de simples estágio existe apenas uma câmara de sucção responsável por puxar e empurrar o fluido. Já uma bomba de vácuo de duplo estágio, possui duas câmaras de sucção, enquanto a primeira câmara puxa o fluido em vácuo profundo e empurra-o para a segunda câmara em vácuo moderado, o fluido em vácuo moderado é empurrado para a atmosfera pela segunda câmara. O Quadro 1 a seguir mostra como são denominadas as bombas para facilitar a compreensão.

Quadro 1 - Nomenclatura bombas de vácuo

SIGLA	BOMBA
BV1	Bomba de vácuo simples estágio
BV2	Bomba de vácuo duplo estágio

Fonte: Autoria própria (2021)

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Visando mensurar as melhorias de tempo de processo da empresa Z, em decorrência da troca da bomba de vácuo do reator Y, de uma bomba simples estágio por uma bomba de duplo estágio, o presente trabalho realizou um levantamento de dados usando os formulários de acompanhamento de reação, do produto W, obtido através da reação de policondensação entre um diálcool e um diácido carboxílico, onde constam as informações de: índice de acidez versus tempo e duração de processo.

4.1 Metodologia de Análise do Índice de Acidez (I.A)

A análise se baseia unicamente em uma reação ácido-base (neutralização), onde uma base conhecida (KOH a 0,1 mol/L) reage com a amostra em questão, e através de uma relação estequiométrica obtém-se o teor de ácido na amostra, que é expresso em função do KOH consumido (mgKOH/g).

4.2 Formulário de Acompanhamento de Reação

O formulário de acompanhamento de reação é um documento disponibilizado ao setor de produção a fim de serem anotadas todas as informações importantes para o processo, como: início do processo, dados de carregamento e aquecimento, início da destilação e da aplicação de vácuo, índice de acidez em função do tempo, quantidade de condensado retirada no pré-vácuo e pós-vácuo, início e final do resfriamento, dentre outras.

As informações referentes às análises são coletadas junto ao laboratório de controle de qualidade, setor responsável pela realização das análises, e anotadas no formulário de acompanhamento.

4.3 Coleta de Dados

Os dados foram coletados dos formulários de acompanhamento de processo de 12 lotes anteriores e 12 lotes posteriores a troca da bomba. As informações coletadas são: Índice de acidez em função do tempo e tempo total de processo, sendo o tempo medido através do número de amostras retiradas e das anotações de início e final do processo. As amostras começam a ser

retiradas 4 horas após o início da destilação, e a retirada de amostras se mantém de 1 em 1 hora até os parâmetros medidos atingirem as especificações do produto.

O tempo total de processo, em termos de reação, é iniciado com a destilação e finalizado com o início do processo de resfriamento do reator, para posteriormente ocorrer a descarga e o envase do produto.

4.4 Análise de Dados

Plotando um gráfico de dispersão, do número de amostras versus o índice de acidez a partir da aplicação de vácuo e realizando uma aproximação para função exponencial, através do coeficiente da variável X pode-se mensurar o efeito da troca de bomba. Quanto maior o coeficiente que acompanha a variável, maior a velocidade com que o índice de acidez diminui.

$$y = C e^{-ax} = \frac{C}{e^{ax}}$$

Desse modo, comparando o tempo de processo total com o coeficiente da equação, pode-se obter a correlação entre o maior valor do coeficiente “a” e um menor valor de tempo de processo total, traduzindo a relação entre índice de acidez e taxa de conversão dos monômeros em polímeros.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Primeiramente, para facilitar a compreensão, os lotes foram divididos entre A (anteriores) e B (posteriores) à troca de bomba de vácuo, conforme os Quadros 2 e 3.

Quadro 2 – Classificação Lotes

Lotes	Classificação
A	Anterior à troca de bomba de vácuo
B	Posterior à troca de bomba de vácuo

Fonte: Autoria própria (2022)

Quadro 3 – Identificação Lotes Anteriores

Anteriores			Posteriores		
Identificação		Lote	Identificação		Lote
1	A	X5173	1	B	X2000
2	A	X6529	2	B	X2589
3	A	X6575	3	B	X2807
4	A	X6679	4	B	X2807
5	A	X7073	5	B	X5501
6	A	X7455	6	B	X1099
7	A	X8823	7	B	X4008
8	A	X9576	8	B	X4761
9	A	X0718	9	B	X5440
10	A	X0759	10	B	X5448
11	A	X1370	11	B	X5621
12	A	X1525	12	B	X5671

Fonte: Autoria própria (2022)

Após a identificação dos lotes foram coletados os dados de Índice de acidez em função do tempo e tempo total de processo de cada lote.

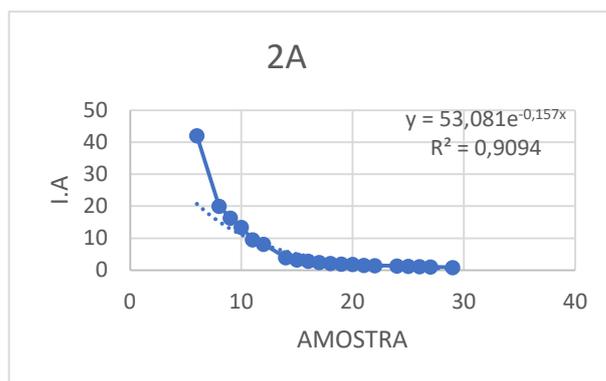
A determinação do Índice de Acidez dos produtos em processo e produtos acabados – mensura a presença de ligantes em uma amostra que pode se comportar como ácido. É uma importante propriedade, tanto como parâmetro de processo quanto qualidade de produto acabado. No primeiro caso, essa medida pode ser usada como parâmetro de andamento de processos de

polimerização por condensação ou neutralização simples, uma vez que o índice de acidez é inversamente proporcional ao grau de polimerização. No segundo caso, o índice de acidez pode mostrar importantes dados, como a estabilidade do produto ou sua tendência à hidrólise, por exemplo.

Para o produto analisado (Produto W) a especificação do índice de acidez (I.A) para liberação é de $I.A < 1 \text{ mgKOH/g}$.

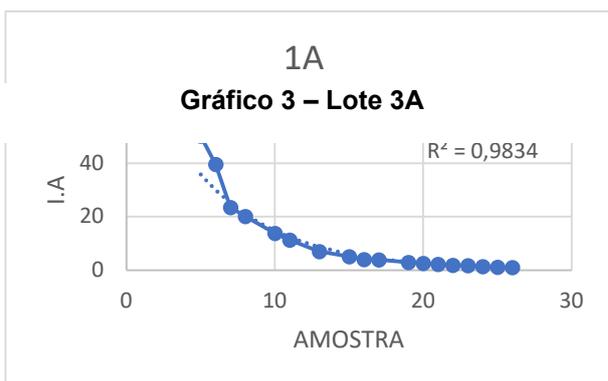
Com os dados de índice de acidez em função do tempo, tempo dado através número de amostras coletadas, foram plotados os gráficos de dispersão do número de amostras versus o índice de acidez a partir da aplicação de vácuo. Para mensurar o efeito da troca de bomba no tempo de processo através da redução de I.A, foi utilizada a aproximação para função exponencial e a partir dos coeficientes da variável X foram realizadas as análises entre os lotes do grupo A e B.

Gráfico 1 – Lote 2A



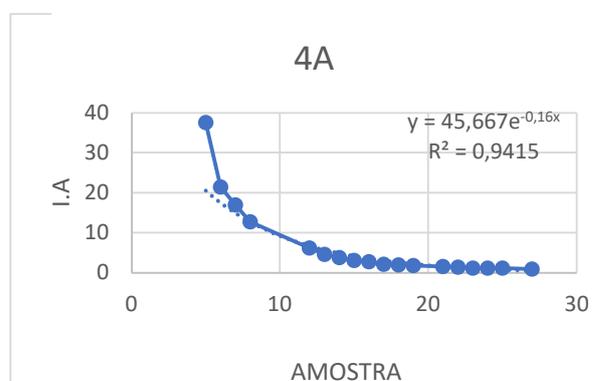
Fonte: Autoria Própria (2022)

Gráfico 2- Lote 1A



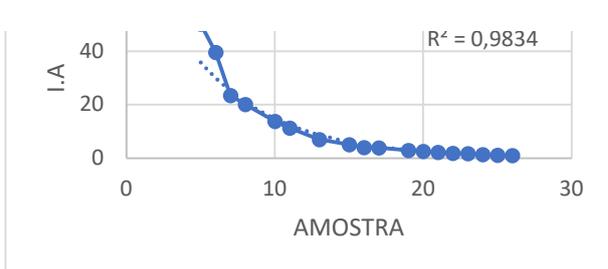
Fonte: Autoria Própria (2022)

Gráfico 4 – Lote 4A



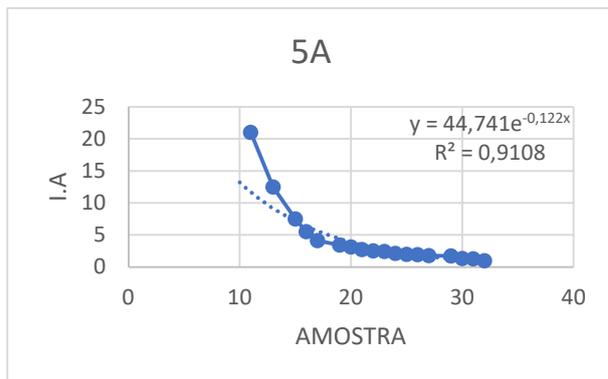
Fonte: Autoria Própria (2022)

Gráfico 3 – Lote 3A



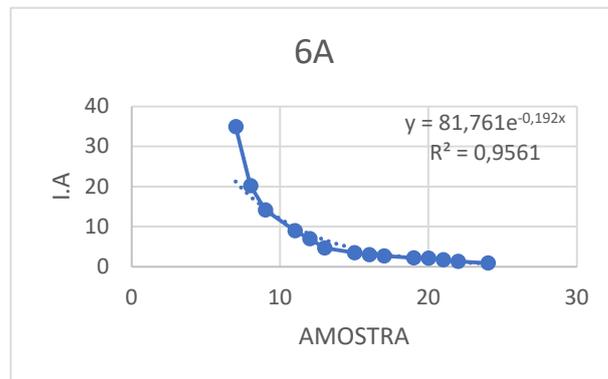
Fonte: Autoria Própria (2022)

Gráfico 5 – Lote 5A



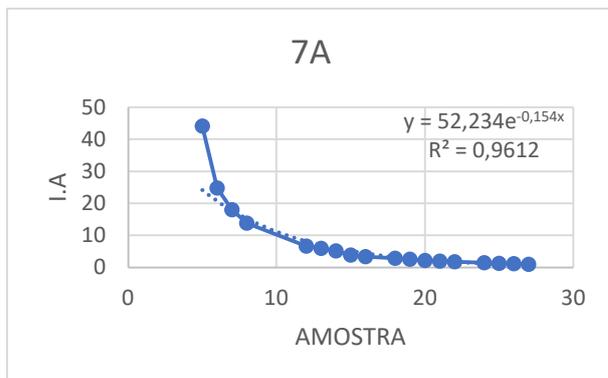
Fonte: Autoria Própria (2022)

Gráfico 6 – Lote 6A



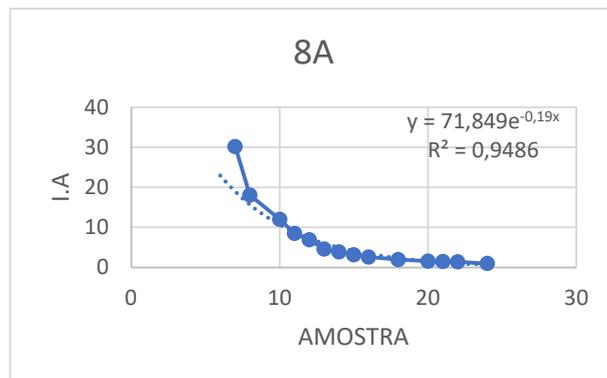
Fonte: Autoria Própria (2022)

Gráfico 8 – Lote 7A



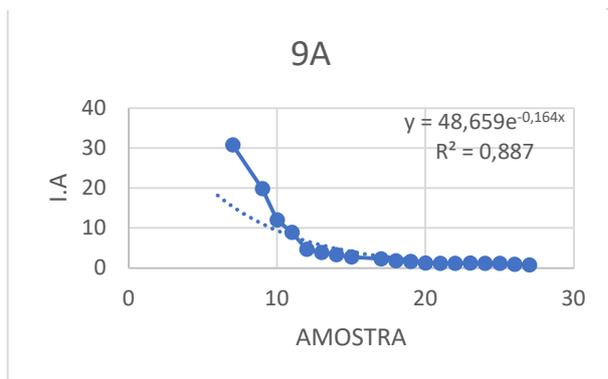
Fonte: Autoria Própria (2022)

Gráfico 7 – Lote 8A



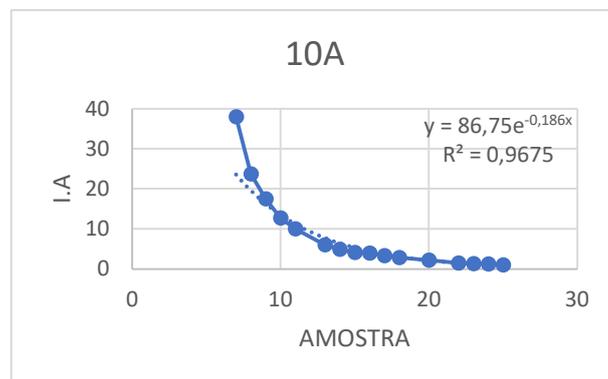
Fonte: Autoria Própria (2022)

Gráfico 10 – Lote 9A



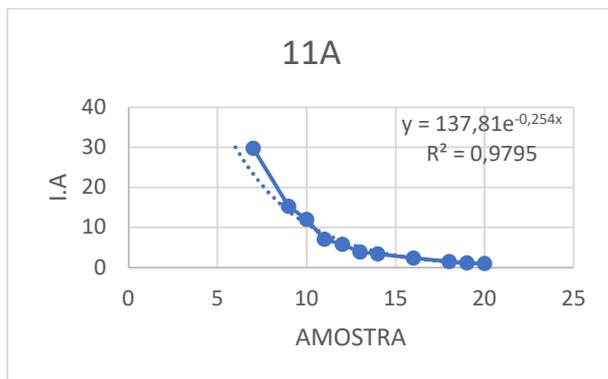
Fonte: Autoria Própria (2022)

Gráfico 9 – Lote 10A



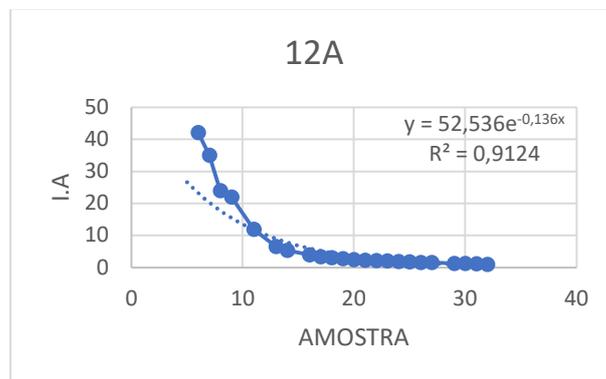
Fonte: Autoria Própria (2022)

Gráfico 11 – Lote 11A



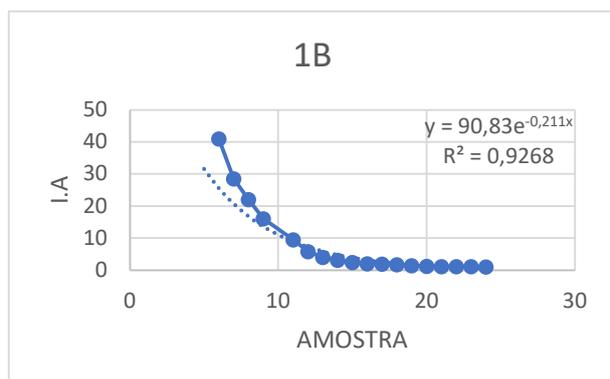
Fonte: Autoria Própria (2022)

Gráfico 12 – Lote 12A



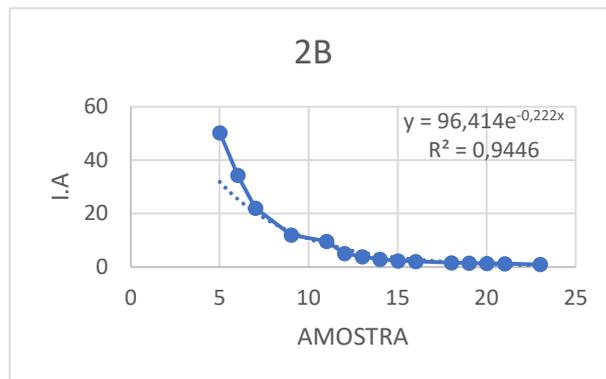
Fonte: Autoria Própria (2022)

Gráfico 13 – Lote 1B



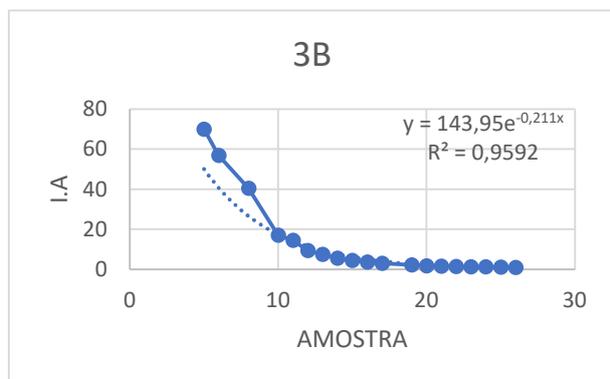
Fonte: Autoria Própria (2022)

Gráfico 14 – Lote 2B



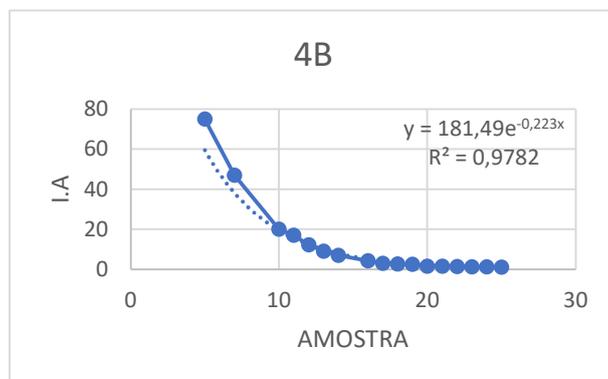
Fonte: Autoria Própria (2022)

Gráfico 15 – Lote 3B



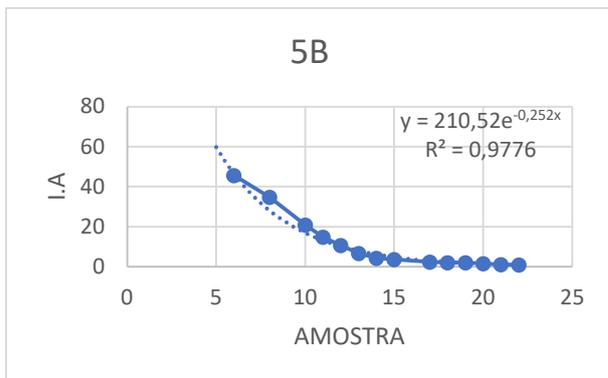
Fonte: Autoria Própria (2022)

Gráfico 16 – Lote 4B



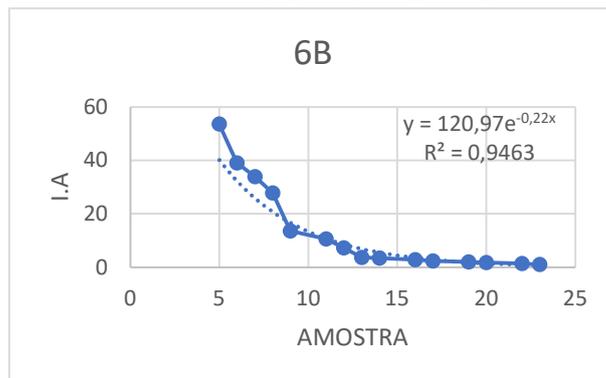
Fonte: Autoria Própria (2022)

Gráfico 17 – Lote 5B



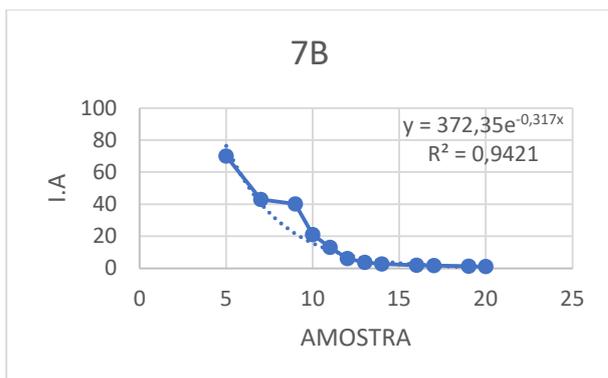
Fonte: Autoria Própria (2022)

Gráfico 18 – Lote6B



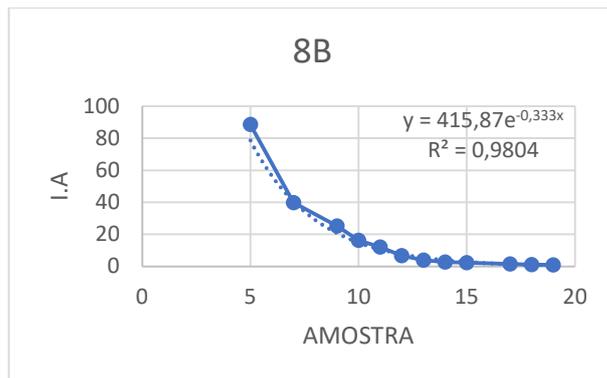
Fonte: Autoria Própria (2022)

Gráfico 19 – Lote 7B



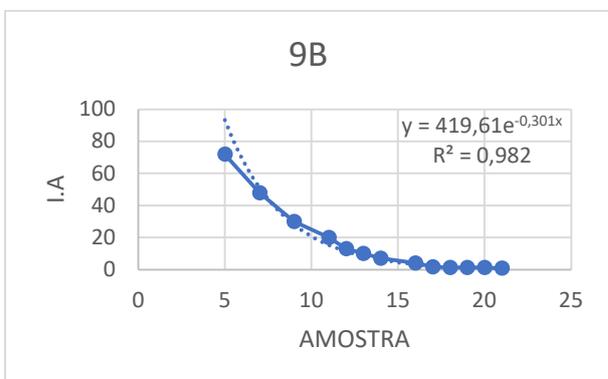
Fonte: Autoria Própria (2022)

Gráfico 20 – Lote 8B



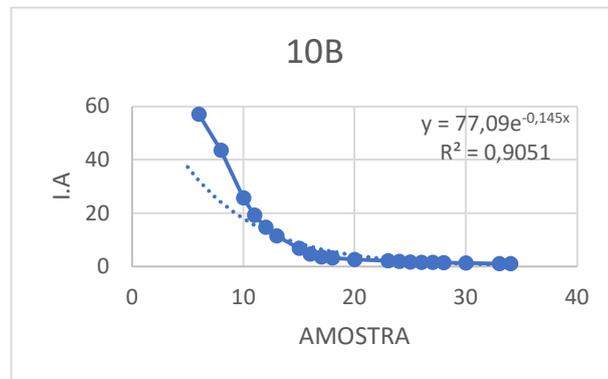
Fonte: Autoria Própria (2022)

Gráfico 21 – Lote 9B



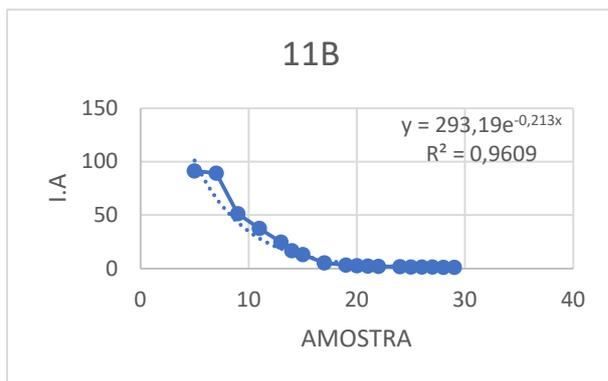
Fonte: Autoria Própria (2022)

Gráfico 22 – Lote 10B



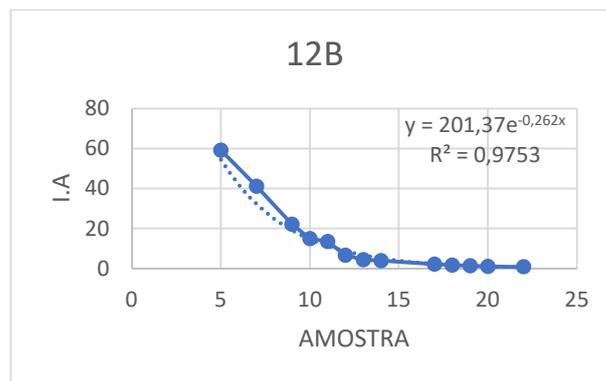
Fonte: Autoria Própria (2022)

Gráfico 23 – Lote 11B



Fonte: Autoria Própria (2022)

Gráfico 24 – Lote 12B



Fonte: Autoria Própria (2022)

Plotados os gráficos, foram coletados os valores dos coeficientes que acompanham a variável X e esses valores foram comparados com os tempos de processo totais obtidos através das folhas de acompanhamento de processo, conforme Tabela 2.

Tabela 2 – Comparação entre Coeficiente e Tempo de Processos dos Lotes do Grupo A e B

Lote	Tempo de Processo (horas)	Coeficiente	Lote	Tempo de Processo (horas)	Coeficiente
1A	30	0,177	1B	28	0,221
2A	33	0,157	2B	27	0,222
3A	27	0,199	3B	30	0,211
4A	31	0,160	4B	29	0,223
5A	36	0,122	5B	26	0,251
6A	28	0,192	6B	27	0,220
7A	31	0,154	7B	24	0,317
8A	28	0,190	8B	23	0,333
9A	31	0,164	9B	25	0,301
10A	29	0,186	10B	38	0,145
11A	24	0,190	11B	33	0,213
12A	36	0,136	12B	26	0,261

Fonte: Autoria própria (2022)

Para uma análise mais aparente do impacto da troca de bomba de vácuo, foram calculadas as médias de tempo de processo dos grupos A e B e os resultados obtidos encontram-se no Quadro 6.

Quadro 4 – Médias de Tempo de Processo

Lotes	Média Tempo de Processo (horas)
A	30,33
B	28,00

Fonte: Autoria própria (2022)

6 CONCLUSÃO

Realizando a análise através dos coeficientes que acompanham a variável X nas equações dos lotes A (anteriores a troca da bomba) e dos lotes B (posteriores a troca de bomba) pode-se observar que os maiores coeficientes foram obtidos nos lotes B, assim como os menores tempos de processo, indicando que houve uma correlação entre a troca da bomba de vácuo e a diminuição de tempo de processo através da maior diminuição no índice de acidez do produto W em função do tempo de reação no reator Y.

Calculando a média dos tempos de processos do grupo A e do grupo B, verifica-se que a média dos tempos de processo do grupo B obteve uma redução de tempo de processo médio de 8% em relação ao grupo A.

Pode-se observar também que a correlação não se mostra eficiente para todos os lotes pois existem outros fatores que podem interferir no andamento da reação e conseqüentemente na diminuição do índice de acidez. Como por exemplo:

- Maior número de reatores com demanda de aquecimento, impactando na taxa de aquecimento da reação;
- Maior número de reatores com vácuo aplicado, aumentando a demanda de resfriamento do líquido de selagem das bombas, o que diminui a efetividade do vácuo aplicado devido ao aumento da temperatura do líquido de selagem;
- Como o processo não é totalmente automatizado e determinados parâmetros de reação dependem da atenção e de ações do Operador de processos, podem existir variações consideráveis entre os lotes.

REFERÊNCIAS

ATKINS, Peter; JONES, Loretta; LAVERMAN, Leroy. **Princípios de química: questionando a vida moderna e o meio ambiente**. [Digite o Local da Editora]: Grupo A, 2018. E-book. ISBN 9788582604625. Disponível em: <https://integrada.minhabiblioteca.com.br/#!/books/9788582604625/>. Acesso em: 15 out. 2022.

CALLISTER, Willian D. **Fundamentos da Ciência e Engenharia de Materiais**. 2 ed. Rio de Janeiro: Grupo LTC, 2006.

CAREY, Francis. A. **Química Orgânica – V2**. [Porto Alegre]: Grupo A, 2011. 9788580550542. Disponível em: <https://integrada.minhabiblioteca.com.br/#!/books/9788580550542/>. Acesso em: 30 nov. 2021.

CARRAHER JUNIOR, Charles. **Polymer chemistry**. 6. ed. Palm Beach Gardens: Marcel Dekker, Inc, 2003.

CHANG, Raymond. **Química Geral**. São Paulo: Grupo A, 2010. 9788563308177. Disponível em: <https://integrada.minhabiblioteca.com.br/#!/books/9788563308177/>. Acesso em: 01 dez. 2021.

DAVID, KLEIN, **Química Orgânica - Vol. 2, 2ª edição**. Rio de Janeiro: Grupo GEN, 2016. 9788521631910. Disponível em: <https://integrada.minhabiblioteca.com.br/#!/books/9788521631910/>. Acesso em: 02 dez. 2021.

FAZENDA, Jorge.M. R. **Tintas ciência e tecnologia**. São Paulo: Editora Blucher, 2009. 9788521217657. Disponível em: <https://integrada.minhabiblioteca.com.br/#!/books/9788521217657/>. Acesso em: 24 out. 2021.

FOGLER, H. Scott. **Cálculo de Reatores - O Essencial da Engenharia das Reações Químicas**. Rio de Janeiro: Grupo GEN, 2014. 978-85-216-2638-1. Disponível em: <https://integrada.minhabiblioteca.com.br/#!/books/978-85-216-2638-1/>. Acesso em: 02 dez. 2021.

MANO, Eloisa. B. **Química Experimental de Polímeros**. Rio de Janeiro: Editora Blucher, 2004. 9788521214977. Disponível em: <https://integrada.minhabiblioteca.com.br/#!/books/9788521214977/>. Acesso em: 01 dez. 2021.

NUNES, Edilene.de.Cássia. D.; LOPES, Fábio.Renato. S. **Polímeros - Conceitos, Estrutura Molecular, Classificação e Propriedades**. São Paulo:

Editora Saraiva, 2014. 9788536520506. Disponível em: <https://integrada.minhabiblioteca.com.br/#/books/9788536520506/>. Acesso em: 30 nov. 2021.

VERONA, Cenira Cristina. **Estudo do impacto da variabilidade de resinas alquídicas nas propriedades de tintas**. 2004. 124 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2004. Disponível em: <https://www.lume.ufrgs.br/bitstream/handle/10183/4753/000459536.pdf?...1>. Acesso em: 05 dez. 2021

VILAR, Walter. **QUÍMICA E TECNOLOGIA DOS POLIURETANOS**. 3 ed. Rio de Janeiro: Vilar Consultoria, 2004. Disponível em: <https://poliuretanos.com.br/>. Acesso em: 1 dez. 2022.