

Thiago Machado Neubauer

**ESTUDO DO PROCESSO DE POLIMERIZAÇÃO EM
SOLUÇÃO DA POLI(N-VINIL-2-PIRROLIDONA)**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina para a obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Química.

Orientador: Prof.^a Dr.^a Cristiane da Costa Bresolin.

Coorientadores: Prof. Dr. Adriano Cancelier e Prof. Dr. Ricardo Antonio Francisco Machado.

Florianópolis
2017

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária
da UFSC.

Neubauer, Thiago Machado

Estudo do processo de polimerização em solução da Poli(N-vinil-2-pirrolidona) / Thiago Machado Neubauer ; orientadora, Prof.^a Dr.^a Cristiane da Costa Bresolin, coorientador, Prof. Dr. Adriano Cancelier, coorientador, Prof. Dr. Ricardo Antonio Francisco Machado, 2017.

90 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Florianópolis, 2017.

Inclui referências.

1. Engenharia Química. 2. poli(N-vinil-2-pirrolidona). 3. Monitoramento de processos poliméricos. 4. Modelagem Matemática. I. da Costa Bresolin, Cristiane . II. Cancelier, Adriano . III. Francisco Machado, Ricardo Antonio IV. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. V. Título.

Thiago Machado Neubauer

**ESTUDO DO PROCESSO DE POLIMERIZAÇÃO EM
SOLUÇÃO DA POLI(N-VINIL-2-PIRROLIDONA)**

Esta Dissertação foi julgada adequada para obtenção do Título de Mestre e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina.

Florianópolis, ____ de _____ de ____.

Prof.^a Cristiane da Costa Bresolin, Dr.^a
Orientadora

Prof. Adriano Cancelier, Dr.
Coorientador

Prof. Ricardo Antonio Franisco Machado, Dr.
Coorientador

Prof.^a Cíntia Soares, Dr.^a
Coordenadora do Programa de Pós-Graduação

Banca Examinadora:

Prof.^a Cláudia Sayer, Dr.^a
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof. Bruno Augusto Mattar Carciofi, Dr.
Universidade Federal de Santa Catarina

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, quero agradecer a minha família por todo o apoio ao longo dessa jornada. E esse agradecimento também inclui você, mãe, por sempre ter sido o exemplo que eu busco ser.

Aos meus amigos que me ajudaram ao longo do meu mestrado, tanto os de Santa Maria, Florianópolis e Toledo. Vocês foram parte da base que me permitiu chegar até aqui.

Seria injusto não ser nominal ao falar de alguns amigos que fiz ao longo dessa jornada.

Cristian, Luiz, Dani, Alessandra e Diego, gostaria de agradecer a vocês por sempre estarem disponíveis a me ouvir e entregar uma palavra de apoio, também agradeço pela amizade de vocês, pelos momentos engraçados, cheios de doces e de risadas. A amizade que vocês me ofereceram foi um dos motivos do sucesso dessa jornada.

Agradeço aos meus orientadores, Cristiane Bresolin e Ricardo Antonio Francisco Machado, por terem compartilhado seu conhecimento comigo e fornecido uma direção pela qual eu pude seguir.

Agradeço também ao meu orientador de 6 anos, Adriano Cancelier, por mais uma vez ter oferecido seu tempo e seu conhecimento para me ajudar a vencer mais esse desafio.

A Universidade Federal de Santa Catarina, ao programa de pós graduação em Engenharia Química, fica meu agradecimento pela oportunidade oferecida. Agradeço ao Laboratório de Controle e Processos de Polimerização pela infraestrutura e recursos disponibilizados para a execução desse trabalho. Fica um agradecimento também ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico pelo apoio financeiro.

Por fim, agradeço ao Cigano Igor, por sempre funcionar quando precisei, a Nestlé, por ter feito o leite condensado Moça, a *Mathworks*, por ter desenvolvido o Maltab, e ao criador do café que tomamos hoje.

*“I am a slow walker, but I never walk
backwards”.*

(Abraham Lincoln, 1860)

RESUMO

A poli(N-vinil-2-pirrolidona) encontra várias aplicações na indústria devido suas características físico-químicas únicas, porém para poder ser utilizado deve atingir determinados parâmetros de qualidade, com destaque para a baixa quantidade de monômero residual exigida. O cumprimento dessas especificações exige um avançado conhecimento do processo, o qual pode ser de difícil obtenção devido a influência das relações intermoleculares presentes na polimerização de monômeros solúveis em água. Para obter esse conhecimento, uma rede de instrumentos foi desenvolvida para monitorar in-line o comportamento da temperatura e da viscosidade ao longo de polimerizações aquosas da N-vinil-2-pirrolidona em conjunto com um modelo matemático desenvolvido para representar o processo em estudo. Foram conduzidas reações variando-se a concentração de monômero, iniciador e o modo de operação. Para os casos em batelada, verificou-se que o aumento da concentração de monômero causa um efeito negativo na conversão, devido a questões mecánísticas causadas pela presença de grupos polares no monômero, certa hidrofobicidade do polímero e altas viscosidades,. O modelo matemático proposto apresentou boa concordância com os dados experimentais nesse modo de operação, embora não tenha representado bem os momentos finais das reações mais viscosas, devido às limitações difusionais que o aumento da viscosidade causa no sistema reacional. Buscando a produção da poli(N-vinil-2-pirrolidona) com menores teores de monômero residual, realizaram-se reações semibatelada em relação ao iniciador, com o momento de adição definido com auxílio do perfil de viscosidade e da predição do modelo. As reações com 23% de monômero e 0,1% ou 0,05% de iniciador alcançaram os parâmetros de qualidade do grau técnico, permitindo sua utilização em processos industriais. Para a condução semibatelada o modelo apresentou maior concordância com os dados experimentais, possivelmente devido às menores viscosidades obtidas, tendo assim menor influência dos efeitos difusionais .

Palavras-chave: Poli(N-vinil-2-pirrolidona). Monitoramento de processos poliméricos. Modelagem Matemática.

ABSTRACT

Poly (N-vinyl-2-pyrrolidone) has several applications in the industry due to its unique physicochemical characteristics, but in order to be used it must reach certain parameters of quality, especially the low amount of residual monomer required. The compliance with these specifications requires an advanced knowledge of the process, which may be difficult to obtain due to the influence of the intermolecular relationships present in the polymerization of water soluble monomers. To obtain this knowledge, a network of instruments was developed to in-line monitor the behavior of temperature and viscosity along aqueous polymerizations of N-vinyl-2-pyrrolidone together with a mathematical model developed to represent the process under study. Reactions were conducted by varying the concentration of monomer, initiator and mode of operation. For the batch cases, it was verified that the increase of the monomer concentration causes a negative effect on the conversion, due to mechanistic issues caused by the presence of polar groups in the monomer, some hydrophobicity of the polymer and high viscosities. The proposed mathematical model showed good agreement with the experimental data in this mode of operation, although it did not represent well the final moments of the more viscous reactions, due to the diffusion limitations that increase of viscosity causes in the reaction system. In order to obtain the poly (N-vinyl-2-pyrrolidone) with lower residual monomer contents, feed batch reactions were performed in relation to the initiator, with the addition moment defined using the viscosity profile and model prediction. Reactions with 23% of monomer and 0.1% or 0.05% of initiator reached the technical grade quality parameters, allowing their use in industrial processes. For the fed batch conduction, the model presented better agreement with the experimental data, possibly due to the lower viscosities obtained, and so a lesser influence of the diffusion effects.

Keywords: Poly (N-vinyl-2-pyrrolidone). Monitoring of polymer processes. Mathematical Modeling.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Estrutura da poli(N-vinil-2-pirrolidona).....	23
Figura 2 - Síntese da NVP proposta por Reppe.....	24
Figura 3 - Esquema da Rota de síntese da PVP.....	28
Figura 4 - Esquema de um reator exemplificando diferentes Classes de instrumentação	35
Figura 5 - Diagrama P&I do sistema reacional	40
Figura 6 - Etapas da polimerização radicalar	42
Figura 7 - Arquitetura da comunicação Placa -PC	46
Figura 8 - Saída gráfica do algoritmo.....	46
Figura 9 - Evolução da conversão para reações de polimerização em solução com 23 % de NVP e diferentes teores de PTB.....	52
Figura 10 - Evolução da conversão para reações de polimerização em solução com 46 % de NVP e diferentes teores de PTB.....	52
Figura 11 - Estruturas na ressonância amídica	55
Figura 12 - Ressonância na NVP.	55
Figura 13 - Perfis de viscosidade registrados ao longo das reações de polimerização em modo batelada (valores de viscosidade para temperatura de referência de 25°C).....	57
Figura 14 - Perfis de Temperatura obtidos.....	60
Figura 15 - Comparação entre os perfis de viscosidade e temperatura obtidos na reação B46-1	61
Figura 16 - Perfis de conversão simulados e experimentais para reações de polimerização com 0,1 % de PTB.	62
Figura 17 - Perfis de conversão simulados e experimentais para reações de polimerização com 0,05 % de PTB.	63
Figura 18 - Evolução da conversão para as reações de polimerização com 23 % de NVP e 0,1 % de PTB em modo semibatelada (reações SB23-1a e SB23-1b), para diferentes tempos de adição do iniciador. ..	66
Figura 19 - Evolução da conversão para as reações de polimerização com 23 % de NVP e 0,05 % de PTB em modo semibatelada (reações SB23-2a e SB23-2b), para diferentes tempos de adição do iniciador. ..	67
Figura 20 - Evolução da conversão para as reações de polimerização com 46 % de NVP e 0,1 % de PTB em modo semibatelada (reações SB46-1a e SB46-1b), para diferentes tempos de adição do iniciador. ..	67
Figura 21 - Evolução da conversão para as reações de polimerização com 46 % de NVP e 0,05 % de PTB em modo semibatelada (reações SB46-2a e SB46-2b), para diferentes tempos de adição do iniciador. ..	68
Figura 22 - Comparação entre os perfis simulados e experimentais da conversão para as reações de polimerização com 23 % de NVP e 0,1 %	

de PTB em modo semibatelada (reações SB23-1a e SB23-1b), para diferentes tempos de adição do iniciador.	70
Figura 23 - Comparação entre os perfis simulados e experimentais da conversão para as reações de polimerização com 23 % de NVP e 0,05 % de PTB em modo semibatelada (reações SB23-2a e SB23-2b), para diferentes tempos de adição do iniciador.	71
Figura 24 - Comparação entre os perfis simulados e experimentais da conversão para as reações de polimerização com 46 % de NVP e 0,1 % de PTB em modo semibatelada (reações SB46-1a e SB46-1b), para diferentes tempos de adição do iniciador.	71
Figura 25 - Comparação entre os perfis simulados e experimentais da conversão para as reações de polimerização com 46 % de NVP e 0,05 % de PTB em modo semibatelada (reações SB46-2a e SB46-2b), para diferentes tempos de adição do iniciador.	72
Figura 26 - Perfis de viscosidade registrados ao longo das reações de polimerização em modo semibatelada (com a adição de iniciador sendo feita antes do período gelificado).....	73
Figura 27 - Reator encamisado com 5 de volume útil.....	89
Figura 28 - Processador do sinal viscosímetro.....	89
Figura 29 - Painel elétrico com os instrumentos conectados ao componente central de controle.....	90

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Massas molares viscosimétricas calculadas a partir do Valor de K.	26
Tabela 2 - Especificações para a PVP no grau técnico.....	27
Tabela 3 - Especificações para a PVP no grau farmacêutico	27
Tabela 4 - Parâmetros do modelo.....	44
Tabela 5 - Formulações utilizadas nas reações de polimerização conduzidas em modo batelada.....	48
Tabela 6 - Formulações utilizadas nas reações de polimerização conduzidas em modo semibatelada.	49
Tabela 7 - Potencial zeta ao longo das reações.	54
Tabela 8 - Massas molares viscosimétricas dos polímeros obtidos nas reações de polimerização em modo batelada.	58
Tabela 9 - Concentração de monômero crítica de solvatação (C_c), a partir da qual ocorre dispersão do gel, para as reações de polimerização em modo batelada.....	59
Tabela 10 - Massas molares médias previstas pelo modelo para as reações de polimerização em modo batelada e erro calculado em relação aos valores experimentais.....	65
Tabela 11 - Conversões obtidas nas reações de polimerização em modo semibatelada.	68
Tabela 12 - Massas molares viscosimétricas dos polímeros obtidos nas reações de polimerização em modo semibatelada.....	69
Tabela 13 - Massas molares médias previstas pelo modelo para as reações de polimerização em modo semibatelada e erro calculado em relação aos valores experimentais.	73

SUMÁRIO

	CAPÍTULO I.....	19
1	INTRODUÇÃO.....	19
1.1	OBJETIVOS.....	20
	CAPÍTULO II.....	23
2	O POLÍMERO POLI(N-VINIL-2-PIRROLIDONA) (PVP).....	23
2.1	O PROCESSO DE OBTENÇÃO DA PVP.....	27
2.2	MODELAGEM DO PROCESSO PRODUTIVO DA PVP.....	32
2.3	MEDIÇÃO DE VARIÁVEIS POLIMÉRICAS.....	34
2.3.1	Instrumentação de processos poliméricos.....	34
2.3.1.1	Monitoramento da viscosidade.....	37
2.3.1.2	Monitoramento da temperatura.....	38
	CAPÍTULO III.....	39
3	MATERIAIS E MÉTODOS.....	39
3.1	MATERIAIS.....	39
3.2	UNIDADE EXPERIMENTAL.....	39
3.3	MODELO PROPOSTO.....	41
3.4	ALGORITMOS DO SISTEMA.....	45
3.4.1	Algoritmo do monitoramento e controle.....	45
3.4.2	Algoritmo do modelo do processo.....	47
3.5	METODOLOGIA EXPERIMENTAL.....	48
3.6	CARACTERIZAÇÃO DO POLÍMERO OBTIDO.....	49
3.6.1	Análise da massa molar viscosimétrica.....	49
3.6.2	Análise da conversão.....	50
3.6.3	Análise do potencial zeta.....	50
	CAPÍTULO IV.....	51
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	51
4.1	POLIMERIZAÇÃO DA PVP CONDUZIDA EM MODO BATELADA.....	51
4.1.1	Análise do desempenho do modelo proposto.....	62
4.2	POLIMERIZAÇÃO DA PVP CONDUZIDA EM SEMIBATELADA.....	65
5	CONCLUSÃO.....	75
	REFERÊNCIAS.....	77
	ANEXO A.....	87
	ANEXO B.....	89

CAPÍTULO I

1 INTRODUÇÃO

O avanço tecnológico e a globalização do mercado tem exigido das indústrias um aperfeiçoamento dos seus processos de forma a manterem seus produtos competitivos dentro de uma economia internacionalizada (DUNK, 2002; MCNALLY; AKDENIZ; CALANTONE, 2011). Na indústria química, essa exigência se estende a especificações mais rigorosas na qualidade de seus produtos finais e a processos produtivos mais eficientes (MASCIOLI, 2007).

Essa demanda por produtos com alto grau de especificação e por processos eficientes também se aplica ao mercado de polímeros. As propriedades finais desses compostos são resultado de uma complexa composição formada ao longo da reação de polimerização. Assim, o cumprimento das rigorosas especificações exige um conhecimento profundo do processo (MOULI; MADHURANTHAKAM; PENLIDIS, 2016).

Um ramo que exige a obtenção de polímeros com rigorosas especificações, sendo também um dos setores que mais utiliza a amplitude de aplicações que esses compostos apresentam, é o ramo farmacêutico (JONES, 2004; KADAJJI; BETAGERI, 2011). Dentro desse setor industrial, pode-se destacar a extensa gama de aplicações que o poli(N-vinil-2-pirrolidona), PVP, encontra sendo utilizado como excipiente farmacêutico para os mais variados princípios ativos (FOLTTMANN; QUADIR, 2008). Para poder ser utilizada na fabricação de medicamentos ou cosméticos a PVP deve atingir rigorosas especificações internacionais (BÜHLER, 2005). Além do ramo farmacêutico, esse polímero encontra aplicação em outros sistemas industriais, sendo utilizado em adesivos, revestimentos fotográficos e suspensões poliméricas (LIU et al., 2004; DU et al., 2006; KOCZKUR et al., 2015), os quais exigem a PVP em grau técnico, o qual também possui um produto com certas especificações, embora menos rigorosas (KROSCHIWTZ, 1990).

Para ambas aplicações, tanto na farmacêutica quanto a técnica, um dos requisitos mais limitantes e também estudados, é a concentração de monômero residual após o processo de polimerização (MACHADO, 2014). Os trabalhos apresentados na literatura, que objetivaram a redução das concentrações da N-vinil-2-pirrolidona no polímero final, exigem uma etapa ou reagente adicional ao processo polimerização (STRAUB et al., 1980; KITADA; FUJISE; HAMAGUCHI, 2002;

MIYAI; NAKAJIMA; NAKA, 2006; MASCIOLI, 2007). Porém, estes procedimentos podem inviabilizar economicamente o processo devido ao alto custo das operações unitárias que podem estar envolvidas. Além disso, pode-se resultar na agregação de subprodutos ao polímero final, provenientes da adição de agentes externos ou das condições de processo aplicadas.

Neste sentido, quanto maior o teor de N-vinil-2-pirrolidona presente na solução de PVP, maior a eficiência requerida a essas etapas de refinamento para a obtenção de um produto com o respectivo grau de especificação e assim maior o impacto que essas podem ter sobre o processo global. Portanto, uma melhoria no processo de polimerização da PVP em si conduziria a uma amenização na posterior etapa de refinamento da solução final desse polímero.

O entendimento deste processo de polimerização pode ser facilitado com o uso de modelos matemáticos validados (RICHARDS; CONGALIDIS, 2006), pois esses equacionamentos permitem explorar estratégias operacionais, avaliando o impacto dos efeitos das mudanças processuais nas propriedades do produto final, sem a necessidade da realização de inúmeros experimentos (OSSWALD; HERNANDEZ-ORTIZ, 2006).

Esses modelos podem ser utilizados juntamente com a implementação de estratégias de monitoramento das propriedades moleculares e das variáveis do processo, pois esses sistemas podem fornecer informações em tempo real do andamento da reação (HIROTA, 2009), tornando assim possível a identificação de distúrbios e de efeitos não previstos pelo modelo matemático (RICHARDS; CONGALIDIS, 2006). Assim, a utilização conjunta dessas estratégias, além de permitir um entendimento mais profundo do processo, torna possível a melhoria do desempenho do processo em estudo.

1.1 OBJETIVOS

Este trabalho tem como principal objetivo estudar e melhorar o processo de polimerização em solução da N-vinil-2-pirrolidona, de forma a obter poli(N-vinil-2-pirrolidona) com qualidade adequada a, no mínimo, especificação técnica.

Para atingir isso, são objetivos específicos desta dissertação de mestrado:

1. Realizar a adequação de um reator químico para que o mesmo seja capaz de monitorar e registrar as temperaturas e viscosidade do meio reacional;

2. Propor um modelo matemático para representar a cinética das reações de polimerização da PVP em solução e a massa molar do polímero obtido ao final da reação, validando-o com resultados experimentais;
3. Avaliar o efeito da concentração de monômero e de iniciador na cinética da polimerização e na massa molar do polímero;
4. Baseando-se nas simulações e no monitoramento, propor uma modificação no modo de condução do processo para permitir a obtenção de maiores conversões de N-vinil-2-pirrolidona;
5. Avaliar se o produto final apresenta uma conversão e uma massa molar dentro do grau de especificação técnico.

Para organizar a apresentação desse trabalho, este foi dividido em cinco capítulos. O capítulo 2 traz a fundamentação teórica necessária ao entendimento e desenvolvimento do trabalho, apresentando o polímero de interesse, o estudo acerca do processo produtivo desse e os conceitos de monitoramento e instrumentação de polimerizações. O capítulo 3 apresenta a unidade experimental, modelo proposto, os algoritmos elaborados e os métodos experimentais conduzidos. Os resultados e discussões e as conclusões obtidos nesse trabalho, são apresentados nos capítulos 4 e 5, respectivamente.

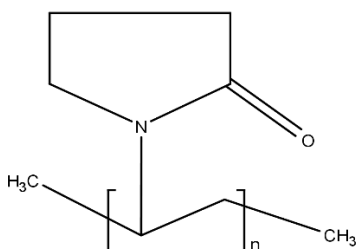
CAPÍTULO II

Este capítulo destina-se a fazer uma revisão bibliográfica sobre os principais temas abordados neste trabalho. Inicialmente, apresentam-se as características, aplicações e modos de obtenção da poli(N-vinil-2-pirrolidona). Após isso, desenvolve-se uma discussão sobre a instrumentação de processos poliméricos, abordando desde as questões da aplicação desta nos reatores de polimerização até os princípios teóricos que regem as medições que foram utilizadas nesse trabalho.

2 O POLÍMERO POLI(N-VINIL-2-PIRROLIDONA) (PVP)

A poli(N-vinil-2-pirrolidona), cuja estrutura química é apresentada na Figura 1, é um polímero formado por cadeias de múltiplos meros de N-vinil-2-pirrolidona. Na sua forma desidratada, é um pó levemente amarelado com densidade de 1,2 g/cm³ e com temperatura de transição vítrea acima de 110°C (SANTOS, 2008). Apresenta, como uma das suas principais características, alta higroscopicidade (FOLTTMANN; QUADIR, 2008).

Figura 1 - Estrutura da poli(N-vinil-2-pirrolidona).



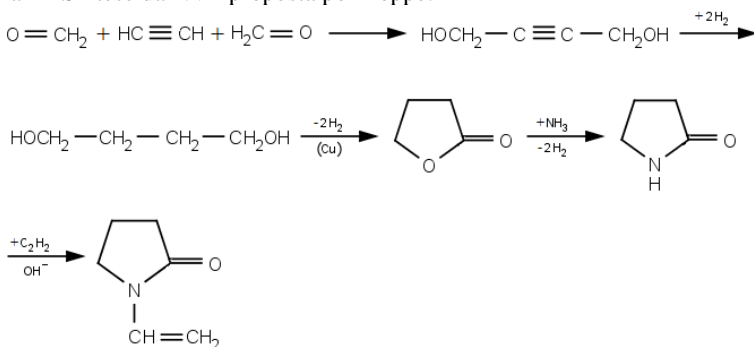
Fonte: Autor (2017).

A N-vinil-2-pirrolidona, NVP, é um líquido translúcido, incolor, solúvel em água e em uma grande variedade de solventes orgânicos em diferentes proporções e tem ponto de ebulição de 90°C, na pressão de 1,3kPa. Comercialmente, devido à presença de inibidores, apresenta coloração levemente amarelada (BÜHLER, 2005). A rota de síntese proposta por Walter Reppe para a NVP é apresentada na Figura 2.

A polimerização dessa substância foi descoberta por Walter Reppe em 1939 e apresentada no seu trabalho “*Polymeric N-Vinyl Lactams and Process of Producing Same*”, com seu polímero sendo utilizado, em soluções salinas, na Segunda Grande Guerra Mundial

como substituto do plasma sanguíneo, graças a sua capacidade de formar finos filmes quando solubilizada em água (KALÁSZ; ANTAL, 2006). A PVP não é mais utilizada para esse fim, pois o organismo não metaboliza o polímero, e como resultado de uma administração parenteral, pequenas quantidades dos componentes com alto peso molecular podem permanecer no corpo (BÜHLER, 2005). Esse problema não aparece quando a PVP é administrada pela via oral, permitindo sua aplicação em fármacos com essa via de administração. Nesse ramo, também é utilizada para prolongar o tempo de vida de fármacos na corrente sanguínea permitindo uma liberação mais controlada do princípio ativo (KANEDA et al., 2004).

Figura 2 - Síntese da NVP proposta por Reppe.



Fonte: Adaptado de Bühler (2005).

Desde sua descoberta, a PVP desperta bastante interesse das indústrias químicas, farmacêuticas e cosméticas (BÜHLER, 2005; KALÁSZ; ANTAL, 2006; FOLTTMANN; QUADIR, 2008). Os dois últimos são responsáveis pela maior parte do consumo mundial da poli(N-vinil-2-pirrolidona) (FOLTTMANN; QUADIR, 2008; MAHMOUD; NONNSTAT, 2015). Demonstração desse interesse é o fato da BASF ter investido cerca de 56 milhões de euros para aumentar a capacidade de seus polos produtivos em 2015 (NONNSTAT, 2015).

As principais plantas produtoras de PVP estão localizadas nos EUA, México e na Europa Ocidental (NONNSTAT, 2015), com destaque para as plantas da BASF em Ludwigshafen (Alemanha), Geismar (Lousiana, EUA), e Xangai (China), sendo essa última a mais recente (MAHMOUD, 2016).

A grande atenção que esse polímero vinílico recebe é devido as suas propriedades físico-químicas únicas, tais como sua excelente aderência em vários materiais, alta solubilidade em água e em solventes orgânicos, estabilidade em uma ampla faixa de pH e sua capacidade de formar complexos estáveis com polímeros e tensoativos (GUPTA; CHEN; LEE, 2015; MAHMOUD; NONNSTAT, 2015). Além disso, destaca-se o fato de que a PVP apresenta biocompatibilidade e não toxicidade embora seu monômero seja tóxico e carcinogênico (PALERMO et al., 2000). Por fim, destaca-se seu comportamento reológico não Newtoniano, diminuindo sua viscosidade em altas taxas de cisalhamento, então sendo um fluido pseudoplástico (BÜHLER, 2005)

Devido às propriedades citadas, a PVP encontra importantes aplicações em vários tipos de indústrias (TAGHIZADEH; SALEHI, 1995; CHAUDHARI; PATIL, 2012; MAHMOUD; NONNSTAT, 2015). Esse polímero é um dos mais utilizados para a estabilização de drogas em dispersões e também para evitar a recristalização desses compostos (FOLTTMANN; QUADIR, 2008; CHAUDHARI; PATIL, 2012). Também encontra aplicação como responsável pela estabilidade coloidal e biocompatibilidade, de nanopartículas de ferrita as quais são utilizadas nas técnicas de ressonância magnética (JABEROLANSAR et al., 2016).

No ramo de tintas e pigmentos, a aplicação da PVP melhora a solubilidade de tintas, permitindo a obtenção de soluções mais homogêneas (MAHMOUD; NONNSTAT, 2015). Já na fabricação têxtil, pode ser utilizada na forma complexada com o iodo para aumentar as propriedades bactericidas das fibras de algodão (DENZINGER; STRAUB; HARTMANN, 1982).

Na indústria de celulose, a poli(N-vinil-2-pirrolidona) é utilizada como dispersante de pigmentos de papéis, realçando a receptividade da tinta no recobrimento desses papéis e fibras hidrofóbicas (JABEROLANSAR et al., 2016). Já no ramo alimentício, pode ser utilizada como excipiente de balas dietéticas, vitaminas e adoçantes (BÜHLER, 2005).

Esse polímero é amplamente utilizado na produção de hidrogéis (KADŁUBOWSKI et al., 2010), com esses géis podendo ser utilizados como cartilagens sintéticas (NIU et al., 2009). Também é capaz de melhorar o desempenho da atividade biológica nas enzimas α -amilase (CIARDELLI et al., 2002).

Savva, Torchilin e Huang (1999) reportaram a aplicação de poli(N-vinil-2-pirrolidona) como agente preservativo durante o congelamento de glóbulos vermelhos. A sua propriedade de formar complexos com um grande número de substâncias, permite sua utilização para aumentar a solubilidade de drogas em soluções líquidas, como no caso do antisséptico **Wokadine®** (BASF CORPORATION, 2015; MAHMOUD; NONNSTAT, 2015).

Uma das maiores produtoras de PVP, a BASF (CHAUDHARI; PATIL, 2012; MAHMOUD; NONNSTAT, 2015), tem cinco marcas comerciais à base de PVP. No **Kollidon®**, a poli(N-vinil-2-pirrolidona) é usada como excipiente, em comprimidos, com características desintegrante e de ligação. Os produtos tipo **Luviskol®** são componentes chaves em produtos para o cabelo proporcionando aos sprays e géis suas propriedades modeladoras. A marca **Sokalan®** representa os aditivos detergentes, já o **Divergan®** é utilizado para a filtração de cerveja e no tratamento do vinho. Por fim, o **Luvitec®** desempenha um papel essencial na produção de membranas de micro e ultrafiltração, que são utilizadas para a diálise e tratamento da água (BASF CORPORATION, 2015; MAHMOUD; NONNSTAT, 2015).

Comercialmente, a poli(N-vinil-2-pirrolidona) é caracterizada de acordo com seu *K-value*, o qual é função da sua massa molar média, seu grau de polimerização e a sua viscosidade intrínseca (SWEI; TALBOT, 2003). Quanto maior a viscosidade, maior o K e a massa molar média, com a relação entre esses dois últimos sendo apresentada na Tabela 1.

Tabela 1 - Massas molares viscosimétricas calculadas a partir do Valor de K.

Valor de K	Massa molar M_v (Da)
12	3.900
17	9.300
25	25.700
30	42.500
90	1.100.000

Fonte: Bühler (2005).

Além disso, esse polímero possui duas principais classificações quanto ao seu grau de especificidade, o farmacêutico e o técnico, para sua utilização em processos químicos a PVP deve atingir os parâmetros de qualidade do respectivo grau. Na Tabela 2 e 3 são apresentados os critérios exigidos para a obtenção dos graus técnico e farmacêutico da poli(N-vinil-2-pirrolidona).

Tabela 2 - Especificações para a PVP no grau técnico.

Característica	Critério
Valor de K	80-100
NVP (%)	< 0,2
Umidade em solução (%)	>65
pH	<3-9
Cinzas (%)	<0,1

Fonte: Adaptado de Mascioli (2007).

Tabela 3 - Especificações para a PVP no grau farmacêutico.

Característica	Critério
Valor de K	81-97,2
NVP (%)	< 0,001
Aldeídos (ppm)	< 500
Metais pesados (ppm)	<10
Peróxidos (ppm)	<400
pH	<3-7
Cinzas (%)	<0,1
Hidrazina (ppm)	<1

Fonte: Adaptado de Bühler (2005).

2.1 O PROCESSO DE OBTENÇÃO DA PVP

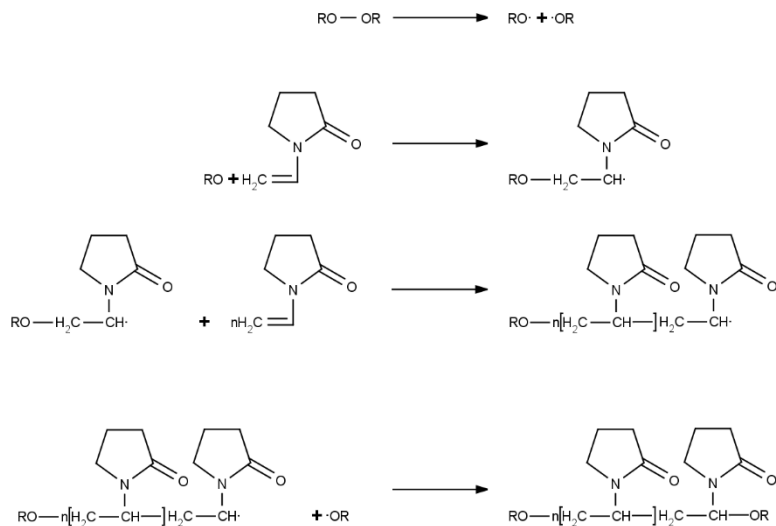
A poli(N-vinil-2-pirrolidona) é majoritariamente produzida por polimerização em solução (SANTANAKRISHNAN et al., 2011; UHELSKÁ et al., 2014), que é um processo vantajoso, do ponto de vista térmico, em relação à polimerização em massa (RICHARDS; CONGALIDIS, 2006). Nesse modo de condução do processo, o polímero obtido deve ter seu uso preferencialmente em solução, para reduzir os custos com um possível tratamento final do produto. De acordo com Gupta, Chen e Lee (2015), em grande parte das aplicações industriais a PVP se apresenta em solução, reduzindo assim o impacto da etapa de adequação do produto final.

A polimerização da PVP ocorre através do mecanismo radicalar (BÜHLER, 2005; STACH et al., 2008), isto é, através da propagação dos radicais livres, os quais são produzidos na etapa de iniciação. Essa etapa pode ser feita pela elevação da temperatura, uso de foto irradiação ou uso de iniciadores químicos (UHELSKÁ et al., 2014). Como agentes de iniciação podem-se utilizar peróxidos inorgânicos, orgânicos ou azo-compostos (MACHADO, 2014), sendo que o uso de compostos nitrogenados permite que o processo trabalhe em menores temperaturas, mas introduz subprodutos ao meio reacional (KITADA; FUJISE;

HAMAGUCHI, 2002). Já os peróxidos orgânicos geralmente são empregados em procedimentos industriais de polimerização da poli(N-vinil-2-pirrolidona) fornecendo polímeros com baixos graus de reticulação (STEINMETZ; MAWR; ARRELL, 2003).

Na Figura 3 apresenta-se a rota de síntese da PVP proposta por Walter Reppe, a partir da polimerização da N-vinil-2-pirrolidona iniciada por peróxido orgânico em meio aquoso.

Figura 3 - Esquema da Rota de síntese da PVP.



Fonte: Adaptado de Reppe et al. (1940).

Nestes processos de polimerização, as condições reacionais podem ser ajustadas de forma a obter PVP com massas molares e valores de K dentro de faixas específicas, de acordo com a aplicação. Para a produção de uma poli(N-vinil-2-pirrolidona) adequada às suas aplicações industriais, além do controle desta propriedade, deve-se objetivar a obtenção da PVP com a menor quantidade possível de monômero residual, pois esse é altamente tóxico e um critérios mais rigorosos nos graus de especificação desse polímero (BÜHLER, 2005; KADAJJI; BETAGERI, 2011).

Os estudos sobre o processo de produção da poli(N-vinil-2-pirrolidona) podem ser separados em duas classes, os que objetivaram um entedimento cinético, tanto mecanístico quanto na estimação de

parâmetros para modelos matemáticos, ou os que, preocupados com as especificações demonstradas acima, buscaram processos para a redução do teor de N-vinil-2-pirrolidona na solução polimérica final.

Diversas técnicas tem encontrado aplicação na redução da concentração de monômero residual em polímeros, sendo possível separar essas técnicas em dois grupos ramos. A primeira categoria envolve processos químicos, onde a concentração de monômero residual é reduzida via otimização do processo de polimerização, normalmente por conversão ou hidrólise com geração de subprodutos, geralmente menos tóxicos e de mais fácil remoção que o monômero original (MIYAI; NAKAJIMA; NAKA, 2006). A segunda categoria envolve processos físicos, onde a concentração de monômero residual é reduzida por meio de processos de arraste, extração e adsorção. São exemplos dessa categoria a devolatilização supercrítica, *spray-drying*, *stripping* com vapor, extração com solvente e adsorção com resinas de troca iônica (DENZINGER; STRAUB; HARTMANN, 1982; MASCIOLI, 2007). Geralmente, estas técnicas são aplicadas ao fim do processo de polimerização, pois assim os efeitos sobre as características do polímero, principalmente sobre a massa molar, são minimizados (MASCIOLI, 2007).

O trabalho de Kitada, Fujise e Hamaguchi (2002) demonstrou um processo capaz de obter poli(N-vinil-2-pirrolidona) com concentrações finais de monômero de 2,3 ppm. Esse valor foi atingido com a polimerização da NVP usando uma mistura de iniciadores, dois peróxidos orgânicos (peróxido de hidrogênio e peróxido de terc-butila) e sulfito de amônia e, após o término da polimerização, utilizou-se uma resina de troca aniônica para adsover os íons de sulfito e assim aumentar o grau de pureza da PVP.

O trabalho de Miyai, Nakajima e Naka (2006) apresenta uma série de técnicas de obtenção de PVP, tanto na forma sólida quanto em solução, com alta pureza. Para a obtenção da poli(N-vinil-2-pirrolidona) solubilizada, apresentam um processo que utiliza um catalisador metálico, o cobre com estado de oxidação +2, e amônia para auxiliar o iniciador, o peróxido de hidrogênio, na criação de sítios ativos. Embora essa técnica tenha obtido bons resultados, ela exige uma maior temperatura no processo, 80°C e produz o polímero com baixos valores de K, na faixa de 10-60. Para produzir a forma sólida utilizaram um tambor de secagem, o qual se mostrou eficiente na remoção da amônia restante no meio.

Kuriyama e Inui (2003) propuseram um método para a purificação de polímeros e copolímeros de N-vinil-2-pirrolidona

utilizando um tratamento ácido com posterior neutralização. Os ácidos utilizados foram orgânicos com ponto de ebulição superiores a 140°C, já os agentes neutralizantes foram bases orgânicas com pontos de ebulição superiores a 120°C. A partir dessa técnica, valores de monômero residual inferiores a 10 ppm foram obtidos, embora a técnica de hidrólise tenha levado à formação de subprodutos.

Mascioli (2007) desenvolveu metodologias para a redução de monômero residual na PVP; os métodos utilizados foram a radiação UV-C e o *stripping* com vapor. Nessas técnicas, carregou-se o reator com uma solução aquosa de poli(N-vinil-2-pirrolidona) e então iniciou-se a exposição ao UV, variando-se a temperatura do meio, ou a vazão de vapor, modificando-se o tempo de arraste. O processo que utilizou a radiação ultravioleta C alcançou reduções de 62,4% de monômero residual, mas os elevados tempos de processamento e a descoloração do polímero ao longo da irradiação limitam a utilização dessa técnica. Já na técnica de arraste, obtiveram-se reduções de monômero residual de até 97,7%, além desse processo não gerar subprodutos nem descolorir o polímero final. Além disso, um estudo de viabilidade econômica demonstrou reduzida influência do custo do vapor sobre a agregação de valor ao polímero. Para fins de comparação, o autor realizou experimentos utilizando uma técnica convencional para a redução de NVP residual, a redução do pH combinada com a elevação da temperatura, conseguindo obter até 98,4% de redução. Porém, como grande parte do monômero é hidrolisada nessa técnica, subprodutos são gerados permanecendo agregados ao polímero, além do próprio ácido não reagido. Este último fato restringe a sua aplicação, pois como apresentado nas Tabela 2 e 3, os níveis permitidos de contaminantes são bastante restritos.

Machado (2014) realizou uma avaliação da redução de monômero no processo de polimerização da poli(N-vinil-2-pirrolidona), realizando uma otimização do processo de polimerização da NVP utilizando dois indicadores, o p-perpivolato de terc-butila e o p-2-etil-hexonoato de terc-butila, em meio aquoso. Como parâmetros de desempenho da polimerização, foram escolhidas a conversão, mensurada através da gravimetria e o valor de K mensurado utilizando um viscosímetro capilar. As técnicas nesse trabalho permitiram a obtenção de conversões de 96,26% e um valor K de 91,067.

Straub et al. (1980) apresentaram uma técnica onde homopolímeros de N-vinil-2-pirrolidona sofrem uma redução nas concentrações de monômero residual a partir da realização de uma pós-polimerização com a adição suplementar de um peróxido orgânico. Esse

procedimento permitiu a redução de 99,997% da concentração de N-vinil-2-pirrolidona na solução final, conseguindo obter a PVP em grau farmacêutico. Porém, para isso foi necessário elevar a temperatura até 160°C, para a pós-polimerização, o que, além de causar um impacto no custo do processo, também pode levar à formação de subprodutos indesejados (BÜHLER, 2005; SANTOS, 2008).

Os primeiros estudos que objetivaram obter um maior conhecimento cinético do processo da polimerização da NVP buscaram esse entedimento com a correlação de dados experimentos com parâmetros cinéticos desse processo químico (BREITENBACH, 1957; SENOGLES; THOMAS, 1975).

Kirsh (1993) realizou um estudo do processo de hidratação e solvatação de polivinilamidas, com a utilização de técnicas físico-químicas capazes de fornecerem dados sobre o mecanismo das interações desses compostos com vários solventes. O autor concluiu que as ligações intermoleculares do monômero e polímero com a água e solventes orgânicos com baixa massa molar interferem na densidade eletrônica das moléculas e assim na estabilidade dessas estruturas.

Gromov et al. (1994) fez uma análise comparativa dos dados cinéticos disponíveis para propor um mecanismo da polimerização de monômeros solúveis em água. Essa reação foi realizada em diferentes solventes, tanto orgânicos quanto aquosos, e foi descoberta uma grande diferença entre os parâmetros cinéticos nos processos em água e em solventes orgânicos, indo ao encontro dos resultados obtidos no trabalho anterior de Senogles e Thomas (1975) que demonstrou que a taxa de polimerização da NVP é influenciada pela polaridade do solvente. Com base nos resultados obtidos, o autor concluiu que as interações hidrofóbicas, por meio da formação de gradientes de concentração de monômero, e hidrofílicas, através de ligações intermoleculares, que apareceram nos processos aquosos levaram a maiores taxas de polimerização que nos meios orgânicos.

Stach et al. (2008) e Uhelská et al. (2014) fizeram uma estimativa do coeficiente de propagação, via radicalar, da N-vinil-2-pirrolidona em solução aquosa e orgânica, respectivamente, utilizando polimerização por laser pulsado e cromatografia de exclusão de tamanho. Ambos estudos também identificaram a influência da polaridade do solvente no processo de polimerização, além disso notaram um acréscimo no valor da constante de propagação com a diminuição do teor inicial de NVP embora esse crescimento seja mais intenso no processo aquoso. A variação da taxa de propagação com o solvente foi relacionada com a limitação rotacional do estado de transição do radical polimérico, a qual

se torna mais amena na substituição do meio orgânico por água devido a ocorrência de ligações de hidrogênio com o grupo carbonílico tanto da NVP quanto da PVP, embora em menor escala nesse.

Observa-se, a partir dos trabalhos na literatura, que até o momento não se utiliza o conhecimento da cinética e mecanístico da produção da poli(N-vinil-2-pirrolidona) para elaborar um modelo que auxilie na definição das condições nas quais a polimerização deva ocorrer para que seja capaz de produzir uma PVP com adequado grau de especificidade para uma aplicação industrial.

2.2 MODELAGEM DO PROCESSO PRODUTIVO DA PVP

Um modelo é qualquer objeto, concreto ou abstrato, utilizado para explicar algum tipo de fenômeno. Procedimentos experimentais podem ser realizados até certo grau de complexidade geométrica ou operacional, a partir do qual se pode recorrer a modelos matemáticos (RICHARDS; CONGALIDIS, 2006).

De acordo com Brooks (1997), com a simulação de um modelo validado experimentalmente, pode-se obter inúmeras vantagens. Uma delas é a maior flexibilidade do estudo reacional, pois com um modelo já pronto, pode-se avaliar diversos parâmetros, como a vazão de determinadas correntes ou a temperatura de operação do equipamento, para estudar a sua influência no sistema, sem precisar adquirir e instalar outra aparelhagem, nem gastar reagentes. Isto torna o processo mais rápido, barato e fácil de ser otimizado (BROOKS, 1997; RICHARDS; CONGALIDIS, 2006; MASTAN; ZHU, 2015).

Além disso, um modelo matemático permite a previsão do comportamento do sistema perante a perturbações, desde que essas sejam conhecidas e introduzidas corretamente no modelo (ALHAMAD; ROMAGNOLI, 2005; GOMES, 2005; KREFT; REED, 2009). A simulação computacional é intrinsecamente reprodutível, isto é, dois procedimentos com os mesmos parâmetros devem fornecer os mesmos resultados (HVALA et al., 2011). Já dois experimentos podem não apresentar resultados próximos, por mais que se tente manter as mesmas características. Isso pode ocorrer devido a erros do operador, a pequenas variações em parâmetros, como a temperatura ambiente ou em erros na medida do instrumento de medição (WITTENBERG et al., 2016).

Enfim, sem os modelos matemáticos, seria necessário repetir apenas os procedimentos que deram certo ou gastar recursos fazendo milhares de tentativas para descobrir qual delas é a melhor. Logo, a

modelagem é essencial para o design e otimização de diversos processos (MASTAN; ZHU, 2015).

Mesmo com a importância industrial dos polímeros solúveis em água, como é o caso da PVP, o entendimento cinético e modelagem desses processos aquosos recebe menos atenção que os sistemas orgânicos (WITTENBERG et al., 2016). A dependência da taxa de polimerização com a concentração de monômero em sistemas aquosos pode fazer com que a reação de propagação não seja de primeira ordem, como esperado com relação ao teor do reagente limitante, podendo apresentar ordens maiores que um (LIN, 2001; MAHDAVIAN; ABDOLLAHI; BIJANZADEH, 2004), isso também pode influenciar a taxa de terminação (SCHROOTEN et al., 2011).

Essas complicações têm atrasado o desenvolvimento de modelos que sejam capazes de representar a produção de polímeros solúveis em água para uma ampla faixa de concentração de monômero. Existem duas principais vertentes na modelagem desses sistemas, trabalhos que derivam taxas de equações, utilizando os dados experimentais, como os trabalhos de Lin (2001) e Mahdavian et al. (2004) ou estudos que incluem a influência da concentração de monômero nos parâmetros cinéticos, estimados pelos próprios autores ou retirados da literatura, como os trabalhos de Preusser e Hutchinson (2016), Santanakrishnan et al. (2010) e Santanakrishnan et al. (2011), com esses três últimos trabalhos dissertando sobre modelos para a homopolimerização da N-vinil-2-pirrolidona em solventes aquosos e orgânicos.

Essa segunda abordagem se justifica pelo fato da influência do comportamento único desses sistemas aquosos estar inclusa nas constantes cinéticas, assim consideração de reações elementares pode ser utilizada, facilitando o desenvolvimento do modelo (MASTAN; ZHU, 2015). Além disso, como já apresentado anteriormente, existem trabalhos que objetivaram o entendimento de como essa influência modifica numericamente as constantes cinéticas, permitindo ao responsável pela modelagem focar em outras questões mais genéricas dos sistemas de polimerização, como a presença ou não de transferência de cadeia e efeito gel, por exemplo.

Em conjunto com essa modelagem, pode-se utilizar um sistema de monitoramento para tornar possível a identificação de distúrbios e de efeitos não previstos pelo modelo matemático composto pelas constantes cinéticas (RICHARDS; CONGALIDIS, 2006). Este procedimento possibilita uma maior qualidade na predição e no ajuste da modelagem matemática proposta, pois o monitoramento permite a inclusão desses efeitos na forma de parâmetros ou perfis no

equacionamento utilizado (MOULI; MADHURANTHAKAM; PENLIDIS, 2016).

2.3 MEDIÇÃO DE VARIÁVEIS POLIMÉRICAS

O crescimento da demanda por materiais poliméricos com alto grau de especificação tem forçado os sistemas produtores a buscar alternativas de monitoramento mais precisas e robustas, voltadas à identificação das principais variáveis de estado controladas, como por exemplo, a viscosidade de um processo de polimerização (NAKABAYASHI; MORI, 2013). Essas informações, quando obtidas na linha do processo, associadas ao conhecimento das variáveis de entrada, permitem ao responsável pelo sistema exercer uma influência significativa sobre a qualidade final do produto e garantir a operabilidade da planta, sem abrir mão das condições de segurança (HIROTA, 2009).

Processos poliméricos raramente procedem nas condições especificadas, isto é, a presença de distúrbios é um fator presente nesse tipo de reação (RICHARDS; CONGALIDIS, 2006). Então, além de fornecer uma qualidade de operação ao processo, o monitoramento permite a aplicação de um sistema de controle capaz de amortecer e controlar esses distúrbios (CROWLEY; CHOI, 1996).

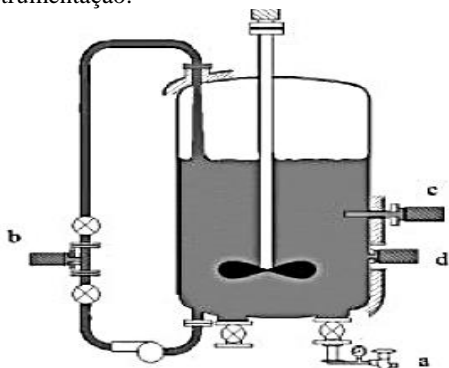
Devido a estrutura molecular das cadeias poliméricas e a complexa natureza dos processos poliméricos, incluindo-se aqui os fenômenos de transição vítrea, efeito gaiola e a depolimerização, a instrumentação em linha ainda tem sido um dos elos mais estudados nos sistemas controladores de reatores de polimerização, pois seu avanço permite o adequado monitoramento e controle em malha fechada da qualidade do polímero (DEVASIA et al., 2005; RICHARDS; CONGALIDIS, 2006; REED; ALB, 2014). As dificuldades no avanço dos sistemas de monitoramento polimérico tem origem na natureza físico-química dos processos poliméricos (BROOKS, 1997) e da dificuldade para estabelecer uma relação quantitativa entre as propriedades físicas, térmicas, mecânicas, reológicas e químicas com as variáveis moleculares e morfológicas do polímero final (RAY; SOARES; HUTCHINSON, 2004)

2.3.1 Instrumentação de processos poliméricos

De acordo com o sistema medidor, os analisadores de processo podem ser classificados em 5 tipos (CALLIS; ILLMAN; KOWALSKI,

1987): *offline*, *at line*, *online*, *inline* e *non-invasive*. A Figura 4 ilustra um exemplo da utilização combinada de vários sensores em um mesmo reator, com objetivo de facilitar o entendimento da classificação.

Figura 4 - Esquema de um reator exemplificando diferentes classes de instrumentação.



Fonte: Trevisan e Poppi (2006).

Trevisan e Poppi (2006) definiram esses sensores como:

(a) *Offline* e *at line*: esses analisadores empregam a amostragem manual com o uso de válvulas manuais e com a amostra sendo transportada para um instrumento em um laboratório central, no caso do instrumento *offline*, ou localizado próximo ao processo, no amostrador do tipo *at line*.

(b) *Online*: nesse tipo de amostrador, um sistema automatizado é empregado para extrair parte da amostra através de um duto, condicionar, medir, coletar os dados e processá-los. Essa classe pode ser subdividida em duas categorias: sistemas intermitentes, em que ocorre a transferência de uma porção do fluxo do processo para um instrumento analisador, e sistemas contínuos, no qual a amostra passa continuamente através de uma cela de medição, retornando ou sendo descartada do processo.

(c) *Inline*: nesse caso, o sensor analítico encontra-se em contato direto com a linha do processo, interagindo diretamente com a amostra.

(d) *Non invasive*: essa é a classe mais recente de analisadores; nesses sistemas, o analisador não destrói e não entra em contato direto com a amostra, não provocando mudanças na sua composição ou gerando contaminação.

Normalmente, o controle e a mensuração das propriedades finais dos polímeros são feitas por medidas *offline* das amostras retiradas durante o processo (RICHARDS; CONGALIDIS, 2006; HIROTA, 2009; NAKABAYASHI; MORI, 2013). Esses métodos requerem o uso de sofisticadas e demoradas técnicas analíticas, sendo que o tempo necessário para obter um resultado pode inviabilizar seu uso para o monitoramento do processo (CALLIS; ILLMAN; KOWALSKI, 1987; MOULI; MADHURANTHAKAM; PENLIDIS, 2016).

Grande parte dos esforços iniciais para o desenvolvimento de sensores capazes de monitorar em linha os reatores de polimerização foram focados na utilização de técnicas de caracterização *offline* já existentes, como por exemplo, a cromatografia gasosa (SANTOS, 2008; COLMÁN, 2013). A principal dificuldade na adequação de sistemas que normalmente operam fora da linha para sistemas capazes de realizar a medição na linha do processo é o fato de que essas técnicas *offline* requerem a preparação prévia da amostra antes de serem analisadas (CALLIS; ILLMAN; KOWALSKI, 1987; CHAI; ZHONG; HU, 2012) e, portanto, para realizar essas análises *online*, o sistema deve conter mecanismos automáticos de amostragem e preparo de amostras. A inserção de um novo elemento na malha de monitoramento pode, além de ser custosa, prejudicial ao desempenho da rede (RICHARDS; CONGALIDIS, 2006; MOULI; MADHURANTHAKAM; PENLIDIS, 2016).

O desenvolvimento de computadores com maior capacidade de processamento e o recente avanço da qualidade dos instrumentos de medida *online* ou *inline*, particularmente em combinação com o uso de fibras óticas ou comunicações digitais, forneceram novas possibilidades para o monitoramento remoto e aumentaram consideravelmente a aplicabilidade dos instrumentos capazes de realizar medidas continuamente (PARK; HUR; RHEE, 2002; KIPARISSIDES, 2006; COLMÁN, 2013).

Uma reação de polimerização eficiente necessita da correta informação sobre o estado e o comportamento do processo, então a disponibilidade de medidas contínuas é um requerimento essencial para a implementação de sistemas capazes de produzir um polímero com alto valor agregado (MOULI; MADHURANTHAKAM; PENLIDIS, 2016).

As variáveis monitoradas no processo polimérico deste trabalho são a temperatura reacional e a viscosidade do meio, então a seguir discutiram-se as técnicas utilizadas para a medição dessas informações do processo.

2.3.1.1 Monitoramento da viscosidade

A viscosidade não é considerada uma variável básica de monitoramento, como a temperatura, pressão e nível, mas pode ser utilizada para acompanhar o andamento da reação fornecendo informações sobre a massa molar do polímero produzido e a concentração desse no meio reacional (TAYLOR et al., 1999).

Os viscosímetros de processo normalmente podem ser instalados de duas maneiras, de passagem de fluxo e imersão. O primeiro tipo pode ser instalado tanto *in-line*, diretamente na corrente do processo, quanto *on-line*, necessitando uma linha de *by-pass*, embora esse tipo de instalação possa levar a entupimentos na linha devido a diferença de temperatura entre o meio reacional e a cela de medição (TREVISAN; POPPI, 2006). Já os viscosímetros de imersão podem ser instalados diretamente no meio reacional, sendo medidores *in-line*, nessa classe deve-se tomar cuidado para que o sensor não gere distúrbios no processo (KIPARISSIDES, 2006).

A variedade de modelos de viscosímetros processuais torna necessária a análise de diversos fatores acerca do processo para escolha do sensor adequado. Taylor et al. (1999) realizou uma discussão sobre a influência desses aspectos na seleção do viscosímetro e destacou as condições do meio reacional como um dos fatores majoritários nessa determinação. Para sistemas poliméricos em solução os viscosímetros vibracionais possuem maior compatibilidade devido ao fato de que seus sensores, imersos no meio, respondem unicamente a camada de líquido presente nas vizinhanças do sensor, não dependendo do volume reacional, o que o torna atrativo para essas polimerizações, que geralmente são realizadas em grandes volumes (TAYLOR; GONZALES; JENSEN, 1986).

Sua instalação é rápida, já que não há a necessidade do uso de motores ou bombas e o tempo de resposta desses é na ordem de segundos. A medição é realizada através do movimento contínuo do sensor a uma específica frequência, a qual é determinada para causar o menor distúrbio no processo. A medida que o sensor causa cisalhamento no líquido, perde-se energia devido à viscosidade do fluido, com essa perda podendo ser captada por um sensor eletrônico e transmitida, de maneira elétrica ou digital, para um elemento de processamento de sinal.

2.3.1.2 Monitoramento da temperatura

A temperatura é uma das variáveis mais frequentemente medidas na indústria de processos químicos, razão disso é o fato que poucos fenômenos físicos não são afetados por ela (RICHARDS; CONGALIDIS, 2006). Nos reatores químicos a temperatura pode ser utilizada como indicação da extensão da reação ou da conversão, pois as reações poliméricas geralmente apresentam elevados calores de reação (BROOKS, 1997).

Em virtude dos múltiplos efeitos produzidos pela temperatura, diversos dispositivos foram desenvolvidos para medi-la, com os sensores mais populares indo desde os termômetros de expansão até os dispositivos sensíveis-resistentes, como as termorresistências.

Os dispositivos de resistência a temperatura, RTDs, são elementos baseados no princípio de que a resistência elétrica de metais puros aumenta com um aumento de temperatura. Uma vez que as medições de resistências elétricas podem ser feitas com altas precisões, através do uso de uma ponte de Wheatstone, tem-se um método muito preciso de se fazer medições de temperatura. Nessa classe de termo sensores, o sensor composto de platina é um dos mais utilizados em processos industriais devido a seu rápido tempo de resposta e baixas amplitudes de oscilação da resistência (SMITH; CORRIPIO, 2015).

CAPÍTULO III

Neste capítulo são apresentados os materiais, equipamentos e procedimentos experimentais e analíticos utilizados durante o desenvolvimento do trabalho. Na primeira seção, 3.1, são apresentados os materiais utilizados, nas seções 3.2, 3.3 e 3.4 são apresentados a unidade experimental, o modelo desenvolvido e os algoritmos utilizados no sistema, respectivamente. Nas seções 3.5 e 3.6 são descritas as metodologias utilizadas nos experimentos e na caracterização do polímero.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 MATERIAIS

Para as reações de polimerização, utilizou-se o monômero N-vinil-2-pirrolidona fornecido pela empresa Termotécnica Ltda. (Joinville, SC), com grau de pureza de 99%, contendo hidróxido de sódio como inibidor (20 ppm). O iniciador utilizado foi o perpivalato de terc-butila, adquirido da Akzo Nobel, apresentando 75% de pureza e contendo 9,18% de oxigênio ativo. Todos os reagentes foram utilizados como recebido, sem purificação. Por fim, utilizou-se água destilada como solvente.

3.2 UNIDADE EXPERIMENTAL

Os experimentos foram realizados em um reator encamisado com capacidade nominal de 5 L, sistema de agitação mecânica composto por um impelidor do tipo dupla hélice e rede de instrumentação para o controle de temperatura e viscosidade, conforme apresentado na Figura 5.

As temperaturas da camisa e do reator são medidas utilizando-se duas termo resistências do tipo Pt100, indicadas como TT na Figura 5, devidamente calibradas pelo método da comparação, o ensaio consistiu na imersão das Pt100 em um meio térmico, utilizando-se polidimetilsiloxano como fluido do banho de imersão, e na medição das resistências através de uma ponte resistiva de precisão. Essas termo resistências são ligadas a dois linearizadores que recebem o sinal ôhmico e emitem um sinal 0-10 V proporcional à temperatura medida.

A viscosidade, também medida de forma *in-line*, é monitorada com o uso de um viscosímetro vibracional da série XL7-152 da

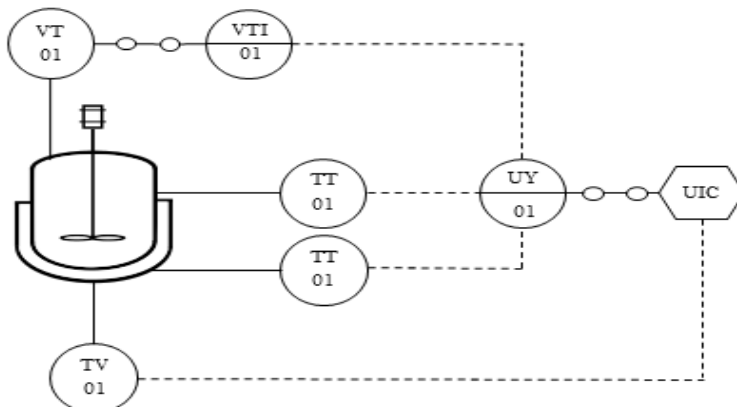
Hydramotion, indicado como VT na Figura 5. Esse instrumento realiza a medida, conforme descrito no tópico 2.3.1.1, e emite um sinal digital para o processador de sinal conectado ao sistema de medição, um *signal processor HP550*, indicado como VTI, que realiza a decodificação do sinal e calcula a viscosidade reacional e, após isso, emite um sinal 4-20 mA proporcional ao valor dessa variável.

Tanto os sinais das Pt100 quanto do processador de sinal são enviados a uma placa DT9812, *Low Cost Series* da *Data Acquisition*, indicada como UY, responsável por converter esses sinais elétricos em digitais, os quais foram utilizados para fins de controle e monitoramento utilizando o *software* Matlab, versão 2016a, com a ligação entre a placa e o computador sendo via *universal serial bus*, USB.

A agitação do sistema, definida a no valor de 300 rpm pois a partir desse não houve variação espacial da temperatura no reator, é controlada através da atuação de um inversor de frequência, *Vector Inverter CFW08 plus* da WEG, em um motor trifásico bobinado de 50 Hz. Além disso, o controle da temperatura do reator é feito através da manipulação, via módulo de potência, da tensão de alimentação da resistência elétrica presente na camisa.

No anexo B, se encontra a apresentação do reator, do processador do sinal viscosimétrico e do painel elétrico estruturado nesse sistema de monitoramento e controle.

Figura 5 - Diagrama de Processo e Instrumentação do sistema reacional.



Fonte: Autor (2017).

3.3 MODELO PROPOSTO

As diversas maneiras de se modelar um processo de polimerização já foram discutidas por vários autores, tais como Libiszowski et al. (2002), Mouli et al. (2016), Wittenberg et al. (2016) e Wulkow (2008). Para obter um modelo que represente o processo de polimerização radicalar da poli(N-vinil-2-pirrolidona), foram feitas algumas considerações, as quais são responsáveis por permitir que as equações representem o comportamento do sistema, mas que ao mesmo tempo não sejam demasiadamente complexas, o que exigiria um esforço computacional que pode não ser necessário (MASTAN; ZHU, 2015).

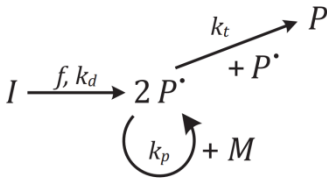
Assim, considerou-se as seguintes condições:

- a) reator com mistura perfeita;
- b) propriedades físicas constantes;
- c) reações elementares e irreversíveis;
- d) hipótese da cadeia longa (LCH);
- e) hipótese do estado quase-estacionário para o radical livre do iniciador;
- f) reação com volume constante;
- g) fator da eficiência do iniciador constante;
- h) não há processo de transferência de cadeia para o solvente;
- i) cadeias poliméricas vivas são do tipo monoradicalares;
- j) não há despolimerização.

A consideração de mistura perfeita foi confirmada através do monitoramento da temperatura em 3 regiões diferentes do reator, com a instalação de um Pt100 adicional ao sistema apresentado no item 3.2, o qual observou uma pequena diferença de temperatura nas regiões superior, central e inferior do reator. Já as considerações do volume constante e das propriedades físicas constantes se justificam na proximidade das densidades do monômero e do polímero, 1,015 g/L e 1,201 g/L respectivamente. A condição das cadeias serem do tipo monoradicalares justificaram-se no fato de que não se identificou reticulação nas reações realizadas.

A polimerização radicalar, como a da PVP, apresenta um mecanismo composto por radicais livres e esse processo apresenta três etapas: a iniciação, a propagação e a terminação. Esses passos estão representados na Figura 6, sendo I , M e P as concentrações de iniciador, monômero e polímero no meio reacional, respectivamente. Já kd representa constante cinética de decomposição do iniciador com um fator de eficiência (f), kp e kt representando as constantes de propagação e terminação do radical polimérico.

Figura 6 - Etapas da polimerização radicalar.

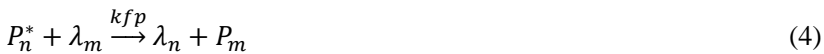


Fonte: Mastan e Zhu (2015).

Dessas etapas, destaca-se que o radical polimérico da poli(N-vinil-2-pirrolidona) termina tanto por combinação quanto por desproporcionamento (SCHROOTEN et al., 2011), sendo, portanto, a etapa de terminação da Figura 6 representada pelas Equações 1 e 2, com k_{tc} e k_{td} representando as constantes cinéticas de terminação por combinação e desproporcionamento, respectivamente.



Além disso, o processo de polimerização da poli(N-vinil-2-pirrolidona) apresenta mais dois caminhos reacionais, a transferência do radical para o polímero, λ , e para o monômero, M . Esses caminhos são esquematizados nas Equações 3 e 4. Para representar as constantes cinéticas de transferência de cadeia para o monômero e polímero, utilizaram-se k_{fm} e k_{fp} , respectivamente.



Os balanços de massa do iniciador, do monômero e dos radicais poliméricos, P_1^* e P_n^* , são apresentados nas Equações 5, 6 e 7, respectivamente. Destaca-se que a taxa de transferência de cadeia para o polímero não é proporcional à concentração de cadeias mortas, mas sim à concentração de unidades monoméricas presentes na cadeia, isto é, $j\lambda_j$.

$$\frac{dI}{dt} = -k_d I \quad (5)$$

$$\frac{dM}{dt} = -2fk_dI - \sum_{n=1}^{\infty} k_p P_n^* M - \sum_{n=1}^{\infty} k_{fm} P_n^* M \quad (6)$$

$$\begin{aligned} \frac{dP_1^*}{dt} = & 2fk_dI - k_p P_1^* M - k_{fm} P_1^* M + \sum_{j=1}^{\infty} k_{fm} P_j^* M - k_{fp} P_1^* \sum_{j=1}^{\infty} j \lambda_j + \\ & \sum_{j=1}^{\infty} k_{fp} P_j^* \lambda_j - \sum_{j=1}^{\infty} k_{td} P_j^* P_1^* - \sum_{j=1}^{\infty} k_{tc} P_j^* P_1^* \end{aligned} \quad (7)$$

Com $n > 1$, tem-se:

$$\begin{aligned} \frac{dP_n^*}{dt} = & k_p M (P_{n-1}^* - P_n^*) - k_{fm} M P_n^* - k_{fp} P_n^* \sum_{j=1}^{\infty} j \lambda_j + k_{fp} n \lambda_n \sum_{j=1}^{\infty} P_j^* - \\ & \sum_{j=1}^{\infty} k_{td} P_j^* P_n^* - \sum_{j=1}^{\infty} k_{tc} P_j^* P_n^* \end{aligned} \quad (8)$$

O balanço molar para as cadeias mortas de tamanho n é apresentado na Equação 9.

$$\begin{aligned} \frac{d\lambda_n}{dt} = & k_{fm} M P_n^* + k_{fp} P_n^* \sum_{j=1}^{\infty} j \lambda_j - k_{fp} n \lambda_n \sum_{j=1}^{\infty} P_j^* + \sum_{j=1}^{\infty} k_{td} P_j^* P_n^* + \\ & \frac{1}{2} \sum_{j=1}^{n-1} k_{tc} P_j^* P_{n-j} \end{aligned} \quad (9)$$

Essas equações representam um conjunto de n equações, podendo-se dizer que seria um sistema com um mínimo de 20.000 equações diferenciais ordinárias (MASTAN; ZHU, 2015). Assim, a solução algébrica seria impossível e uma resolução numérica, exigiria um longo tempo para a execução das rotinas presente no algoritmo, caso se optasse pelo uso de um computador, logo recomenda-se a utilização de uma técnica capaz de combinar essas equações e reduzir esse conjunto (MOULI; MADHURANTHAKAM; PENLIDIS, 2016; WITTENBERG et al., 2016). De acordo com Mastan e Zhu (2015) a técnica dos momentos é um método determinístico de fácil aplicação e amplamente aplicado para a solução de sistemas poliméricos; como resultado reduz as n equações radiculares em somente 6.

O processamento algébrico responsável por reduzir o equacionamento e colocá-lo baseado nos momentos de polímero vivo e morto pode ser encontrado na literatura (HULBURT; KATZ, 1964; MASTAN; ZHU, 2015; WEI, 2017). Em sistemas com transferência de cadeia para o polímero, o equacionamento do método dos momentos necessita de uma equação a mais, a qual relaciona o momento de terceira ordem, o qual surge na aplicação da técnica no balanço para o

polímero, para as cadeias mortas com o segundo permitindo assim a solução do sistema de equações (HULBURT; KATZ, 1964).

Assim, o sistema de equações capaz de representar o processo é composto por 9 equações, as quais são representadas abaixo com L0, L1, L2, U0, U1, U2 e U3 representando os momentos de cadeia viva de ordem 0, 1 e 2 e os momentos de cadeia morta de ordem 0, 1, 2 e 3, respectivamente. Além disso, a Tabela 4 apresenta os valores utilizados para os parâmetros que compõem os balanços de massa realizados. Com w_{NVP} representando a fração mássica de NVP no meio reacional.

Tabela 4 - Parâmetros do modelo.

Parâmetro	Expressão
f	0,5 ^[1]
$k_d(s^{-1})$	$7,09 \times 10^{14} \exp\left(\frac{-1,49 \times 10^4}{T(K)}\right)^{[2]}$
$k_p(L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1})$	$0,36 + 0,64 \exp\left(\frac{-9,2 w_{NVP}(1-X)}{1-w_{NVP}X}\right)$ $- \left(\frac{0,31 w_{NVP}(1-X)}{1-w_{NVP}X}\right) k_{pmax} \quad [3]$ $k_{pmax} = 2,57 \times 10^7 \exp\left(\frac{-2,12 \times 10^3}{T(K)}\right)^{[3]}$
k_{tc}	$1,5 \times 10^8 \exp\left(\frac{-w_{NVP}}{0,29}\right)^{[4]}$
k_{td}	$1,68 \times 10^7^{[4]}$
k_{tcm}	$4,8 \times 10^{-4} k_p^{[5]}$
k_{tcp}	$9 \times 10^{-5} k_p^{[5]}$

Fonte: [1] Santanakrishnan et al. (2011), [2] Akzo Nobel (2008), [3] Stach et al. (2008), [4] Schrooten et al. (2011), [5] Santanakrishnan et al. (2010).

$$\frac{dX}{dt} = \frac{2fk_d I + ML_0(k_p + k_{ctm})}{M_0} \quad (10)$$

$$\frac{dI}{dt} = -k_d I \quad (11)$$

$$\frac{dL_0}{dt} = 2fk_d I - L_0^2 (k_{td} + k_{tc}) \quad (12)$$

$$\frac{dL_1}{dt} = k_p M L_0 + k_{tcm} M (L_0 - L_1) + k_{tcp} (L_0 U_2 - L_1 U_1) - (k_{td} + k_{tc}) L_1 L_0 \quad (13)$$

$$\frac{dL_2}{dt} = k_p M (2L_1 + L_0) + k_{tcm} M (L_0 - L_2) + k_{tcp} (L_0 U_3 - L_2 U_1) - (k_{td} + k_{tc}) L_2 L_0 \quad (14)$$

$$\frac{dU_0}{dt} = k_{tcm} M L_0 + 0.5 k_{tc} L_0^2 + k_{td} L_0^2 \quad (15)$$

$$\frac{dU_1}{dt} = k_{tcm} M L_1 + k_{tcp} (L_1 U_1 - L_0 U_2) + k_{tc} L_0 L_1 + k_{td} L_0 L_1 \quad (16)$$

$$\frac{dU_2}{dt} = k_{tcm} M L_2 + k_{tcp} (L_2 U_1 - L_0 U_3) + k_{tc} (L_0 L_2 + L_1^2) + k_{td} L_0 L_2 \quad (17)$$

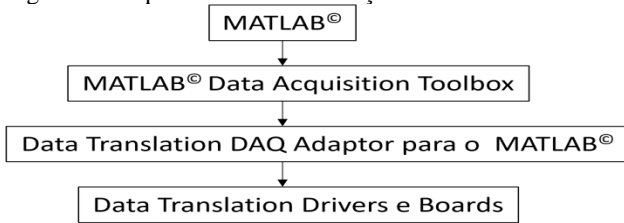
$$U_3 = 2 \frac{U_2^2}{U_0} - \frac{U_2 U_1}{U_0} \quad (18)$$

3.4 ALGORITMOS DO SISTEMA

3.4.1 Algoritmo do monitoramento e controle

A comunicação entre a placa DT9812 e o MATLAB, versão 2016a, instalado em um *desktop* indicado como UIC na Figura 6, é possível através da associação de cada canal de *input* e *output* a uma variável digital no algoritmo. A Figura 7 resume a arquitetura digital que estrutura a relação entre o MATLAB e os componentes da placa.

Figura 7 - Arquitetura da comunicação Placa-PC.

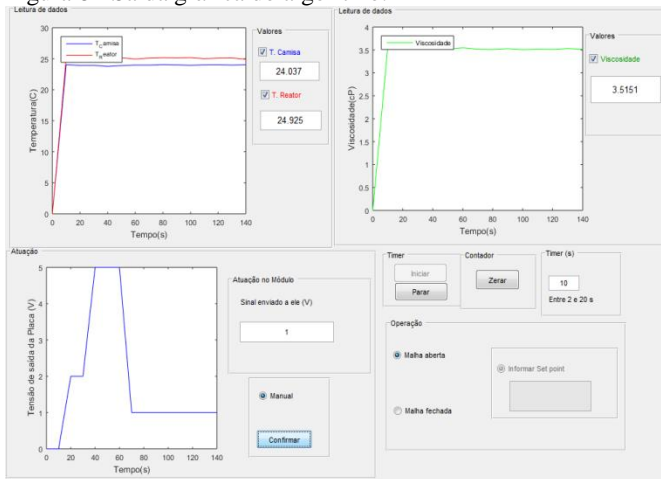


Fonte: Autor (2017).

O respectivo driver da placa e o *DAQ Adaptor* foram obtidos no *site* da *Data Translation* e instalados no *desktop* que possui o *MATLAB*, na versão 32 bits que foi escolhida pela compatibilidade com os comandos presentes nos manuais elaborados pela *Data Translation*. Através da *Toolbox* a associação dos canais via algoritmo é possível e assim pode-se elaborar um algoritmo capaz de utilizar os sinais do sistema para fins de monitoramento e controle do estado do processo.

A programação foi desenvolvida utilizando a ferramenta GUI *development environment*, *GUIDE*, do *MATLAB*, pois esse ambiente oferece ferramentas para a criação de interfaces gráficas que podem ser aliadas a sistemas de comunicação com *hardwares* externos ao computador, isto é, a *Data Acquisition Toolbox*. A saída da rotina elaborada está demonstrada na Figura 8.

Figura 8 - Saída gráfica do algoritmo.



Fonte: Autor (2017).

Como pode-se observar, a rotina torna possível o monitoramento, através dos gráficos, contínuo das temperaturas e viscosidade do experimento. Além disso, permite a manipulação na tensão de entrada da resistência elétrica para fins de controle do estado térmico da reação, com essa atuação podendo ser feita manualmente ou com a utilização de um PID, escolha representada pelos itens malha aberta e fechada na Figura 8, respectivamente.

Os dados de entrada são filtrados digitalmente através de um rotina que organiza em ordem de grandeza os 1000 valores, taxa de aquisição de dados definida no algoritmo, elimina os 300 maiores e menores e faz a média dos 400 dados restantes.

O começo da execução da rotina pelo computador é determinado pelo Timer, essa função também é responsável pela frequência da atualização dos gráficos e do salvamento dos dados em arquivo do tipo “.m”.

3.4.2 Algoritmo do modelo do processo

O algoritmo responsável por resolver o conjunto de equações descrito no tópico 3.3 também foi elaborado no MATLAB. O código recebe as condições iniciais e os perfis de temperatura medidos como variáveis de entrada e gera como saída os perfis de conversão e massa molar ao longo do tempo. O *solver* para as equações diferenciais apresentadas escolhido foi o *ode15s*, pois este *solver* é capaz de resolver eficientemente equações que apresentam rigidez numérica com precisão maior que os outros *solvers* dessa classe, através da utilização de fórmulas de diferenciação numérica, NDFs, as quais determinam um polinômio que passem pelo condição inicial fornecida e diferenciam esse polinômio como aproximação a equações diferenciais a serem resolvidas (MATHWORKS, 2016). A classificação *stiff* é utilizada pelo *software* para sistemas com maior rigidez para a resolução numérica, no sistema de equações desse trabalho a complexidade numérica ficou por conta da resolução das massas molares, as quais crescem na ordem de 10^5 em um curto período de tempo. Para o sistema semibatelada, foi adicionado um vetor, concentração de iniciador em função do tempo, no balanço de iniciador sendo chamado, juntamente com as outras variáveis de entrada, com o comando *load*.

3.5 METODOLOGIA EXPERIMENTAL

Nas reações conduzidas em modo batelada, inicialmente carregou-se o monômero e a água ao reator e iniciou-se a agitação, 300 rpm, e o aquecimento até 65°C, temperatura inicial para todas as reações realizadas. Após isso, purgou-se o sistema com nitrogênio por 8 minutos, adicionou-se o iniciador orgânico e realizou-se a polimerização por 180 minutos. As formulações utilizadas nas reações, são apresentadas na Tabela 5, foram baseadas nos trabalhos de Machado (2014) e Santanakrishnan et al. (2010), utilizando-se 23% pois esse se encontra na faixa de estudo desses trabalhos e 46% para observar o comportamento da reação em maiores teores orgânicos que os trabalhos em questão, e além disso permitir um maior aproveitamento do volume reacional.

Tabela 5 - Formulações utilizadas nas reações de polimerização conduzidas em modo batelada.

Reação	Monômero (% m/m)*	Iniciador (% m/m)*
B23-1	23	0,1
B23-2	23	0,05
B23-3	23	0,03
B46-1	46	0,1
B46-2	46	0,05

*em relação a massa total do meio reacional.

Fonte: Autor (2017).

Nas reações conduzidas em modo semibatelada, repetiu-se o mesmo procedimento das reações em modo batelada, acrescida da adição de iniciador, na concentração de 0,05% (em relação a massa total do meio reacional), ao longo da reação. O momento dessa adição foi determinado utilizando o monitoramento da viscosidade, escolhendo-se dois momentos, um antes da gelificação do meio e outro depois. Os processos em semibatelada tem suas formulações apresentadas na Tabela 6 com a corrente de alimentação adicional sendo de 0,05% em massa para todas as reações.

Tabela 6 - Formulações utilizadas nas reações de polimerização conduzidas em modo semibatelada.

Reação	Monômero (% m/m)*	Iniciador (% m/m)*	Tempo da adição (min)
SB23-1a	23	0,1	15 min
SB23-2a	23	0,05	20 min
SB46-1a	46%	0,1%	40 min
SB46-2a	46%	0,05%	45 min
SB23-1b	23%	0,1%	120 min
SB23-2b	23%	0,05%	120 min
SB46-1b	46%	0,1%	120 min
SB46-2b	46%	0,05%	120 min

*em relação a massa total do meio reacional.

Fonte: Autor (2017).

O controle da temperatura foi feito de forma que o meio reacional sempre estivesse acima ou igual a 65°C, isto é, foi definido um estado de controle mínimo o qual se favorece com a atuação integral do controlador PID (SMITH; CORRIPIO, 2015).

Para os dois modos de operação, amostras foram retiradas ao longo da reação e colocadas em banho de gelo, para cessar a reação, seguindo para caracterização.

3.6 CARACTERIZAÇÃO DO POLÍMERO OBTIDO

3.6.1 Análise da massa molar viscosimétrica

Para obter-se a massa molar viscosimétrica das amostras de PVP utilizou-se um viscosímetro do tipo Cannon Fenske, imerso em um banho termostatizado a 25°C. A partir dos tempos de escoamento da água e das soluções diluídas do PVP, entre 0,2 e 1% em massa, obtiveram-se as viscosidades intrínseca das amostras, bem como a massa molar viscosimétrica de acordo com a equação de Staudinger-Mark-Houwink Saturada, apresentada na Equação 19, usando-se as constantes empíricas para as soluções de PVP, em água, a 25°C: $K=1,4 \times 10^{-4} \text{ mL.g}^{-1}$; $a=0,7$ (MIRANDA et al., 2006). Para fins de comparação com o modelo, considerou-se que a razão massa molar viscosimétrica e massa molar ponderal, M_v/M_w , é igual a um (OSSWALD; HERNÁNDEZ-ORTIZ, 2006)

$$[\eta] = K(M_v)^a \quad (19)$$

A partir da massa molar viscosimétrica, pode-se calcular o respectivo *Valor de K*, utilizando a Equação 20 (SWEI; TALBOT, 2003).

$$M_v = 22,22(K + 0,075K^2)^{1,65} \quad (20)$$

3.6.2 Análise da conversão

A conversão do monômero em polímero foi medida através da técnica de cromatografia líquida (HPLC). Para cada análise, 50 microlitros da amostra, diluída na razão 1:100 (massa de polímero por volume de solução), foram injetados em um cromatógrafo LC-20A HPLC (Shimadzu) equipado com uma pré-coluna Supelcosil LC-18 (20 mm x 4 mm, 5µm, Supelco) e uma coluna Supelcosil (250 x 4,6 mm, 5 µm, Supelco) a 25°C. O eluente foi composto de água e metanol, com a razão de 90:10 (% vol), com a vazão de 1mL.min⁻¹. O detector UV (SPD-20A, Shimadzu) teve como *setpoint* o comprimento de onda de 254 nm para a detecção da N-vinil-2-pirrolidona.

3.6.3 Análise do potencial zeta

As medidas de potencial zeta foram determinadas através de um analisador que utiliza a técnica de espalhamento eletroforético da luz, também conhecida com *Doppler shift spectroscopy*. Antes de cada análise verificou-se o pH para garantir que este não influenciasse nas medidas, as amostras foram colocadas em uma cubeta DTS 1060 com capacidade de 1 mL e então introduzidas no analisador Zetasizer Nano ZS da Malvern.

CAPÍTULO IV

Neste capítulo estão apresentados e discutidos os resultados obtidos no desenvolvimento do trabalho. Primeiramente, são apresentados e discutidos os resultados experimentais de conversão e massa molar obtidos para as reações de polimerização em solução conduzidas em modo batelada. A seguir, apresentados os perfis de temperatura e viscosidade obtidos para as reações realizadas. Após isso é feita uma relação entre os dados experimentais e os resultados das simulações com o objetivo de validar o modelo matemático proposto.

Por fim, são apresentados os resultados obtidos nos processos em semibatelada e avaliado o impacto que esse modo de condução gerou na conversão e na massa molar. Como forma de avaliar os resultados obtidos, foi comparada a qualidade dos polímeros obtidos com a qualidade requerida para o grau de especificação desejado.

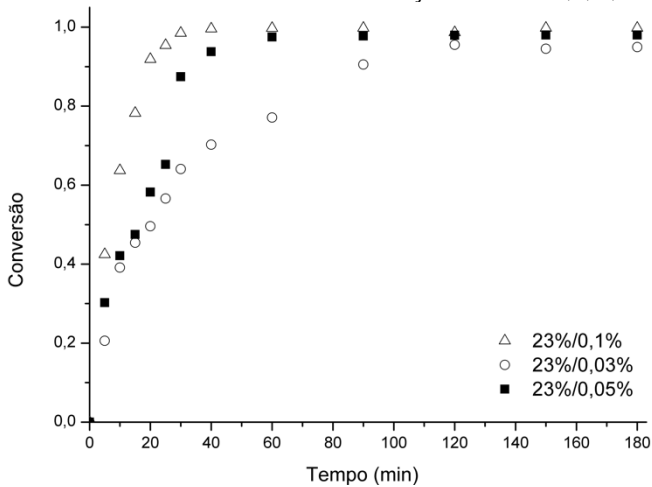
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 POLIMERIZAÇÃO DA PVP CONDUZIDA EM MODO BATELADA

A evolução da conversão para as polimerizações realizadas, nas quais variou-se a concentração de iniciador, estão apresentadas nas Figuras 9 e 10, para as reações com 23% e 46% em massa de monômero N-vinil-2-pirrolidona (NVP) com relação a massa total do sistema, respectivamente. Para ambas as concentrações de NVP, observou-se aumento da taxa de reação com o aumento do teor de iniciador PTB. Este aumento pode ser explicado pela maior formação de radicais poliméricos gerados a partir da dissociação do iniciador, e assim maiores taxas de propagações são atingidas. Esses resultados estão de acordo com a Equação 10 que demonstra a proporcionalidade entre o consumo de monômero com o teor de iniciador.

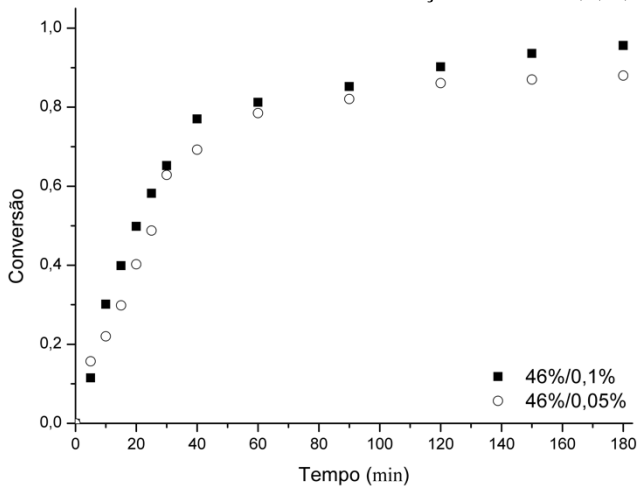
Comparando as reações com maior e menor teor de NVP (Figuras 9 e 10), pode-se observar a dependência dos perfis de conversão com a concentração de monômero. Isto vai de encontro com a conclusão, a qual pode ser feita baseada na equação 10, de que as curvas de conversão devem ser independentes da concentração inicial de monômero. Isto deve ocorrer pois a constante de propagação é função da concentração de monômero para vários sistemas de polimerização em solução aquosa, como já reportado na literatura (GROMOV; BUNE; TELESHOV, 1994; STACH et al., 2008).

Figura 9 - Evolução da conversão para reações de polimerização em solução com 23% de NVP e diferentes concentrações de PTB: 0,1, 0,05 e 0,03%.



Fonte: Autor (2017).

Figura 10 - Evolução da conversão para reações de polimerização em solução com 46 % de NVP e diferentes concentrações de PTB: 0,1, 0,05 e 0,03%.



Fonte: Autor (2017).

A diferença entre as conversões das reações com 23 e 46 % de NVP mostram que a diminuição da concentração inicial de monômero levou a um aumento na propagação dos radicais poliméricos. Esse

acrécimo é função das interações intermoleculares que ocorrem no sistema água, N-vinil-2-pirrolidona e poli(N-vinil-2-pirrolidona). Entre essas interações, destacam-se duas, a formação de ligações de hidrogênio entre a água e o monômero ou polímero e a solvatação preferencial do monômero pelas cadeias poliméricas, frente a água (WINNIK et al., 1992).

Com a diluição do meio, por meio do acréscimo de água, há o aumento da ocorrência de ligações de hidrogênio entre o grupamento carbonila da NVP e a água, sendo essa interação responsável por diminuir a densidade eletrônica, através da despolarização da nuvem eletrônica da ligação sp², no grupo vinílico do monômero e assim favorecendo o andamento da polimerização (GROMOV; BUNE; TELESHOV, 1994). Esse decréscimo altera a barreira energética que o radical polimérico precisa superar para se aproximar da dupla ligação vinílica, isto é, modifica energia de ativação da propagação radicalar e com isso aumenta, em uma determinada temperatura, a constante de propagação (SENOGLES; THOMAS, 1975).

Gromov et al. (1991) afirmam que há uma diferença na formação de ligações de hidrogênio entre a água e o monômero NVP ou o polímero PVP durante a homopolimerização dessa amida vinílica. Essa diferença entre o número de grupos carbonílicos participando na formação de ligações de hidrogênio é devido ao fato de que essas interações não são determinadas somente pela possibilidade de formação dessas ligações, mas também pela disponibilidade desses centros eletronegativos para tal interação, os quais estão mais acessíveis nos monômeros que nos polímeros. Essa diferença na solvatação da NVP e da PVP pela água evidencia a influência das interações hidrofóbicas que acontecem em soluções poliméricas aquosas.

Polímeros solúveis em água contendo uma longa cadeia de hidrocarbonetos e grupamentos hidrofílicos, como uma carbonila, podem formar micro domínios, do tipo micelar, contendo as cadeias de hidrocarbonetos, hidrofóbicos, no seu interior, enquanto os grupamentos hidrofílicos estão localizados na superfície dessa conformação (GROMOV; BUNE; TELESHOV, 1994). A entrada de água nesses agregados é dificultada pela hidrofobicidade presente no interior desses centros (WINNIK et al., 1992), assim somente os grupamentos carbonílicos presentes na superfície interfacial com a fase aquosa estão disponíveis para a formação de ligações de hidrogênio.

Essa associação micelar formada, como resultado das interações hidrofóbicas, pode alterar a concentração local de monômero nesses centros ativos, sendo capaz de catalisar as reações de propagação

ocorrendo em seu interior, com esse efeito podendo ser comparado com a catálise micelar que ocorre em sistemas em emulsão. Rathman (1996) realizou uma discussão, com a utilização de sistemas estudados na literatura, sobre o entendimento e os mecanismos presentes nessa catálise micelar, destacando como um dos componentes majoritários a formação de gradientes de concentração do monômero no interior desses agregados. Termodinamicamente, pode-se afirmar que aproximação local dos grupos que participam da propagação diminui a energia de ativação, além de aumentar a probabilidade de colisões entre as moléculas, necessária para que ocorra a polimerização (KIRSH, 1993).

Para investigar a formação desses agregados micelares, a medida do potencial Zeta tem sido utilizada para mensurar as propriedades eletrocinéticas, e assim o grau de associação micelar, de um sistema em estudo (CHIU; KUO; WANG, 2000). Assim, com o objetivo de visualizar a formação desses agregados ao longo das polimerizações realizadas, devido aos efeitos hidrofóbicos presentes no sistema, realizaram-se medidas do potencial Zeta ao longo da reação. Os resultados dessa análise são apresentados na Tabela 7 com a conversão respectiva ao momento da medida indicada ao lado.

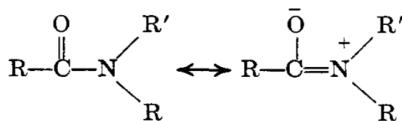
Tabela 7 - Potencial zeta medido ao longo das reações de polimerização da NVP.

Potencial zeta por reação (mV)				Conversão
B23-1	B23-2	B46-1	B46-2	
-2,82	-2,23	-0,36	-0,26	40%
-22,71	-7,36	-1,7	-1,32	70%
0,08	0,07	0,02	0,02	90%
0,08	0,07	0,01	0,02	95%

Fonte: Autor (2017).

O comportamento aniônico dos agregados pode ser explicado pela presença dos grupamentos amida e vinila no monômero NVP. A ligação C-N amídica tem considerável transição da dupla ligação entre os centros de nitrogênio e oxigênio (PAULLING, 1960), apresentando ressonância entre as estruturas apresentadas na Figura 11.

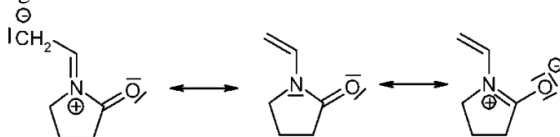
Figura 11 - Estruturas químicas exemplificando a ressonância amídica.



Fonte: Paulling (1960).

A energia presente nessas estruturas também é função dos substituintes presentes no nitrogênio ou no carbono, os quais podem modificar a concentração das cargas presentes na ressonância. GEHRING et al. (1966) indica que um substituinte vinílico no nitrogênio diminui consideravelmente a energia dos estados de transição presentes nessa molécula, por meio da competição que o grupo vinílico tem com o oxigênio eletronegativo pelo par de elétrons disponíveis no nitrogênio e pela contribuição que essa insaturação causa na ressonância dessa molécula, distribuindo a carga associada a essas estruturas. Assim, o aumento do número de estruturas presentes na ressonância contribui para a estabilidade da molécula em estudo (CLAYDEN; GREEVES; WARREN, 2012). A partir desse conhecimento, Stach et al. (2008) propôs as seguintes estruturas de ressonância, apresentadas na Figura 12, para a N-vinil-2-pirrolidona.

Figura 12 – Estrutura química da NVP com sua ressonância.



Fonte: Stach et al. (2008).

Assim, pode-se afirmar que o comportamento eletrocínético aniônico provém dos momentos eletronegativos presentes no oxigênio e no carbono vinílico terminal e com isso associar diretamente a intensidade do potencial zeta com a concentração de NVP presente na superfície desses agregados.

Então, observando os resultados da Tabela 7, pode-se notar que aumento do teor inicial de NVP na polimerização diminuiu o gradiente de concentração de monômero na direção do radical polimérico, logo a influência do efeito hidrofóbico foi menor nesses sistemas menos diluídos.

Tal explicação pode estar relacionada ao trabalho de Gromov et al. (1994), o qual observou que a concentração de monômero no interior da micela se mantém constante, mesmo para elevadas concentrações de água, devido a solvatação preferencial do monômero por parte do agregado orgânico. Assim, para manter a concentração de NVP constante nesse centro ativo, o monômero difunde da fase aquosa para a micela orgânica para suprir a N-vinil-2-pirrolidona que foi consumida no processo de polimerização, logo ocorre um aumento da concentração de monômero na direção do agregado NVP-PVP.

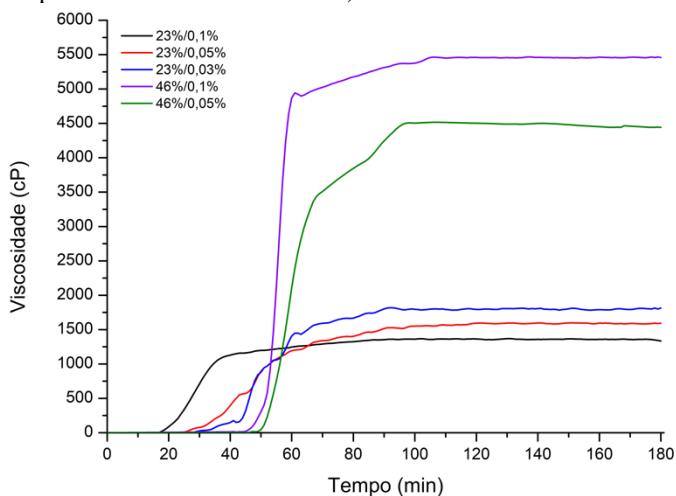
Tal aumento fica mais evidente nos meios com menor teor orgânico pelo fato de que nesses sistemas a micela orgânica é cercada por água e com isso a hidrofobicidade do agregado faz com que o mesmo tenha uma menor área de contato do que se tivesse cercado por partículas orgânicas, gerando um maior gradiente da concentração de monômero na direção do centro hidrofóbico (HESKINS; GUILLET, 1968).

O avanço da polimerização da N-vinil-2-pirrolidona em poli(N-vinil-2-pirrolidona) nos centros micelares vai consumindo o monômero vicinal, com relação ao radical polimérico no interior da micela, permitindo que a água se aproxime dos centros hidrofílicos, presentes na superfície do agregado, e realize ligações de hidrogênio, as quais diminuem a barreira energética necessária a realização da captura do monômero por parte do radical polimérico e assim favorecem a polimerização nos meios mais diluídos fazendo com que os efeitos hidrofóbicos fiquem cada vez mais intensos ao longo da reação.

Embora, deve-se notar para as altas conversões, os potenciais zeta medidos se aproximaram de zero, demonstrando que a formação de gradientes de concentração monomérica não acontece ao longo de toda a reação, isso pode ser função do fato que a poli(N-vinil-2-pirrolidona) migra para a fase aquosa em sistemas com excesso de água em relação a N-vinil-2-pirrolidona (SENOGLES; THOMAS, 1975).

Essa possível dispersão do gel produzido na polimerização dentro dos agregados geraria um crescimento acentuado na viscosidade, como registrado pelo trabalho de Senogles e Thomas (1975), devido a variação da concentração de NVP na solução de PVP. Neste trabalho a viscosidade do meio reacional foi monitorada e registrada por meio do algoritmo apresentado no item 3.4.1, confirmando a ocorrência do fenômeno. Os perfis de viscosidade ao longo da reação são apresentados na Figura 13.

Figura 13 - Perfis de viscosidade registrados ao longo das reações de polimerização da NVP em modo batelada (valores de viscosidade para temperatura de referência de 25°C).



Fonte: Autor (2017).

Como é possível observar, a viscosidade do meio reacional teve acentuado aumento a partir de um dado momento, com esse tempo em que ocorreu aumento da viscosidade sendo variável em função do teor de NVP e PTB. A dispersão do gel polimérico para a fase aquosa representa a quebra das micelas orgânicas, as quais, em determinado momento da reação, não possuem monômero suficiente para manter a concentração mínima de solvatação e, conseqüentemente, o estado de agregação.

Deve-se destacar que os perfis de viscosidade apresentados são calculados para a temperatura de 25°C por meio de um algoritmo presente na rotina de monitoramento, descrito no Anexo A. Essa correção permite utilizar a viscosidade como um parâmetro de qualidade do processo, pois se pode verificar se as viscosidades obtidas estão de acordo com as soluções de poli(N-vinil-2-pirrolidona) industriais (BÜHLER, 2005).

O conhecimento da massa molar obtida, associada à conversão, pode ser muito útil na interpretação dos perfis apresentados na Figura 13. Ademais, como a solubilidade da PVP também é função da massa molar do polímero (SWEI; TALBOT, 2003), maiores cadeias exigirão uma maior quantidade de NVP para mantê-la na forma de agregados micelares.

Com o conhecimento da massa molar e do andamento da conversão, pode-se relacionar a concentração de monômero necessária para manter o estado de agregação, calculada a partir dos perfis de viscosidade com o tamanho da cadeia polimérica e com a concentração de PVP no meio.

Para tanto, a Tabela 8 apresenta a massa molar final obtida em cada reação e, além disso, o respectivo valor de K calculado a partir da Equação 20. O valor de K permite a comparação com o K exigido pelos graus de utilização industrial, o técnico e o farmacêutico, apresentados na Tabela 2 e 3, respectivamente. Pode-se notar que todas as reações com 23% de NVP resultaram em uma massa molar adequada para as duas classificações, embora isso não seja verdade para os sistemas a 46% de NVP, pois esses ultrapassaram o limite superior de K para ambos graus técnico e farmacêutico.

Tabela 8 - Massas molares viscosimétricas dos polímeros obtidos nas reações de polimerização em modo batelada.

Reação	Mv (kDa)	Valor de K	Conversão
B23-1	$8,26 \times 10^2$	82,17	99,76%
B23-2	$8,95 \times 10^2$	84,35	97,98%
B23-3	$9,51 \times 10^2$	86,00	94,96%
B46-1	$1,63 \times 10^3$	101,78	95,12%
B46-2	$1,82 \times 10^3$	105,71	90,53%

Fonte: Autor (2017).

Pode-se notar na Tabela 8 que houve um aumento da massa molar com a diminuição da concentração de iniciador, isso aconteceu devido ao fato que um menor teor de PTB leva a ocorrência de um menor número de centros radicalares, os quais consomem o monômero e, conseqüentemente, aumentam seu tamanho de cadeia (UHELSKÁ et al., 2014). Assim, há mais NVP disponível para cada centro reacional, levando a produção de cadeias maiores que os meios com mais sítios de polimerização.

Podem ser notados na Figura 13 que as reações que atingiram uma maior massa molar levaram a formação de meios com maior viscosidade. Mas, a reação com 46 % de NVP e 0,1 % de PTB apresentou o maior valor de viscosidade final, mesmo não tendo produzido polímero com a maior massa molar. Embora na reação 5 a

massa molar obtida tenha sido maior, a conversão final foi bem menor (90,53%) e portanto a fração de polímero na solução é menor, explicando as diferenças observadas na viscosidade final.

A quantidade de N-vinil-2-pirrolidona que as cadeias poliméricas exigiram para manter o estado micelar fica apresentada na Tabela 9. Na qual é possível notar que as maiores cadeias requiriram uma maior teor de monômero para sua solvatação, assim ocorrendo a liberação do gel em menores conversões em comparação com as reações com a mesmo teor de monômero.

Tabela 9 - Concentração de monômero crítica de solvatação (C_c), a partir da qual ocorre dispersão do gel, para as reações de polimerização em modo batelada.

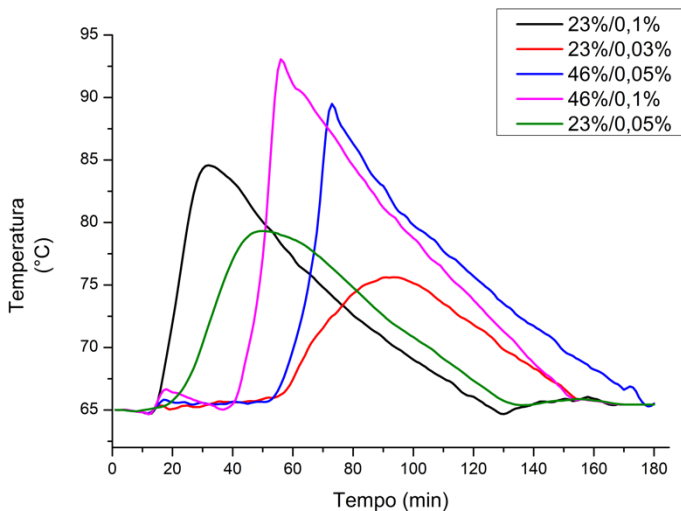
Reação	C_c (g/L)	Conversão (%)
B23-1	50,6	78,0
B23-2	60,2	73,8
B23-3	68,4	70,2
B46-1	105,5	77,1
B46-2	120,2	73,9

Fonte: Autor (2017).

Com o conhecimento da conversão a partir da qual acontece a dispersão do gel no meio reacional, pode-se relacionar esse ponto crítico com as curvas de conversões apresentadas nas Figuras 9 e 10. Assim, os sistemas com maiores viscosidades apresentam maior limitação difusional, resultando em reações mais lentas a partir do ponto de dispersão do gel, e em conversões finais menores.

Reatores nos quais polimerizações são realizadas podem apresentar altas taxas de liberação de calor devido a intensidade que as reações radiculares acontecem (RICHARDS; CONGALIDIS, 2006). Assim, espera-se que as reações em estudo levem a um aquecimento do meio reacional, o que foi observado nos perfis de temperatura do meio reacional apresentados na Figura 14.

Figura 14 - Perfis de temperatura obtidos ao longo das reações de polimerização da NVP em modo batelada.



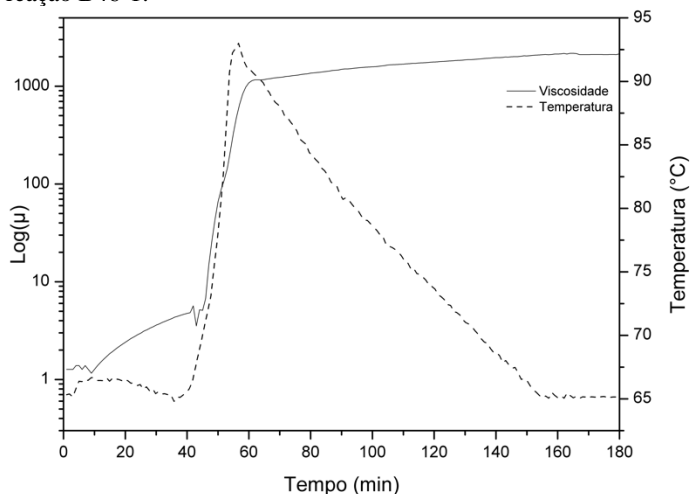
Fonte: Autor (2017).

A partir da Figura 14 é possível observar o comportamento exotérmico da reação de polimerização em solução aquosa da N-vinil-2-pirrolidona. Pode-se notar que, tanto o aumento da concentração de iniciador quanto a de monômero, resultaram em maiores temperaturas do meio reacional devido as maiores taxas de reação, apresentando a reação com 46% de NVP e 0,01% de PTB um aumento na temperatura de quase 30°C. Além disso, pode ser notada que a elevação da temperatura não foi gradual ao longo de toda reação, iniciando somente a partir de um determinado tempo, o qual variou com as condições reacionais.

Quando a reação de polimerização é exotérmica, o que geralmente acontece, as condições de agitação e a viscosidade do meio são pontos fundamentais para o correto entendimento do comportamento térmico da reação (BROOKS, 1997). A agitação do sistema mantém a temperatura uniforme em todo o meio reacional. Pode-se afirmar isso pelo fato que uma terceira Pt100 foi utilizada para avaliar as mudanças espaciais no reator e não se observou diferença significativa entre essa termorresistência e a anteriormente instalada no reator; assim, os perfis de viscosidade são fundamentais para o entendimento do comportamento térmico apresentado na Figura 14.

Para a melhor compreensão da influência da viscosidade no aquecimento do meio reacional, elaborou-se a Figura 15 na qual apresentam-se os perfis de temperatura e viscosidade da reação, sem a correção da temperatura pois deseja-se observar a relação entre as variáveis, conduzida com 46% de NVP e 0,01% de PTB, para a qual foi observada a maior elevação da temperatura entre todos os sistemas estudados. Optou-se pela demonstração do logaritmo da viscosidade para melhor visualização da variação da viscosidade juntamente com a temperatura, pois o intervalo de valores da viscosidade é 183 vezes maior que o da temperatura.

Figura 15 - Comparação entre os perfis de viscosidade e temperatura obtidos na reação B46-1.



Fonte: Autor (2017).

Observa-se na Figura 15 que a temperatura se mantém praticamente constante até o momento em que ocorre uma intensa elevação da viscosidade. Isso é devido ao fato que, nos primeiros 40 minutos de reação, a polimerização se dá dentro dos agregados micelares e assim o calor gerado por essa propagação é eficientemente dissipado, devido a alta área superficial desses agregados que apresentaram tamanho na ordem de 400 nm, para o meio reacional e, conseqüentemente, para as fronteiras do reator aquecendo a camisa a qual dissipa o calor para o ambiente, mantendo a temperatura reacional constante. Com o aumento da viscosidade, a troca térmica do sistema reacional com suas fronteiras fica limitada, pois o aumento dessa

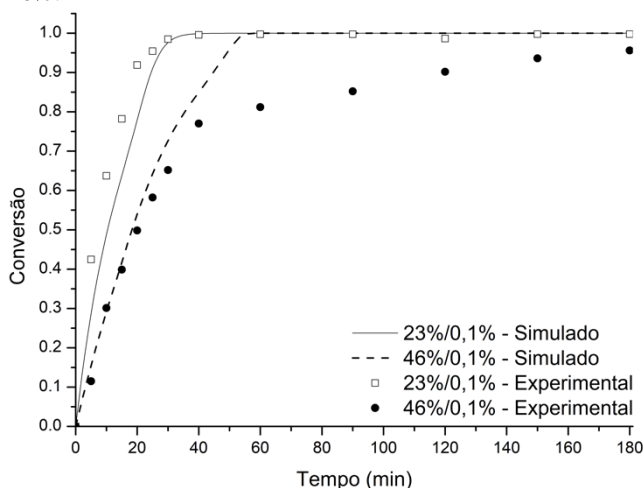
variável impõe severas restrições às trocas convectivas (CARLOFF; PROB; REICHERT, 1994), fazendo com o que o calor liberado pela reação de polimerização não se dissipe de maneira eficiente. Após a elevação da temperatura, observa-se uma queda da mesma até 65°C, o *set-point* de mínimo. Isso ocorre devido a minimização da geração de calor por parte da polimerização, pois nesse momento a concentração de monômero residual já é muito baixa, e assim as perdas de calor para a fronteira causam o abaixamento da temperatura.

A diferença no tempo em que essa elevação da temperatura ocorreu é devido a diferença no tempo de liberação do gel polimérico no meio reacional, a qual causa o efeito explicitado na Figura 15.

4.1.1 Análise do desempenho do modelo proposto

Com o objetivo de avaliar o desempenho do modelo proposto no item 3.3 e analisar o resultado das simulações sob a ótica do mecanismo proposto, os dados experimentais obtidos foram comparados com os perfis de conversão resultantes da simulação do modelo. Os resultados são apresentados nas Figuras 16 e 17, para as reações com 0,1 % de PTB e 0,05 % de PTB, respectivamente.

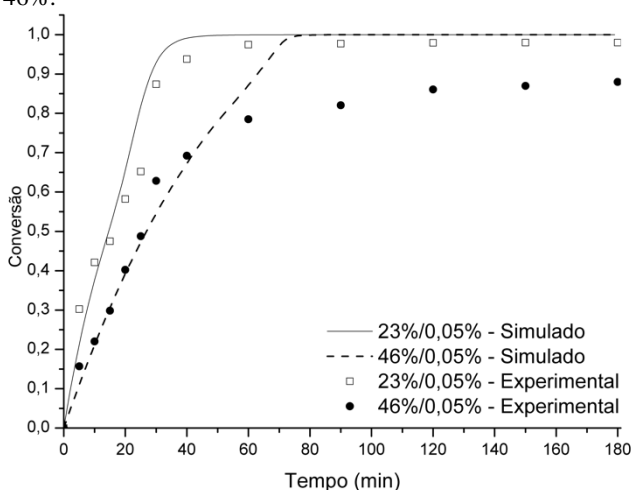
Figura 16 - Perfis de conversão simulados e experimentais para reações de polimerização com 0,1 % de PTB e diferentes concentrações de NVP: 23 e 46%.



Fonte: Autor (2017).

Pode-se observar nas Figuras 16 e 17 que a taxa de reação simulada também foi menor para as reações com 46% de NVP, concordando com os resultados experimentais. Santanakrishnan et al. (2010) demonstrou matematicamente que os perfis de conversão deveriam ter o mesmo comportamento para polimerizações de NVP com a mesma concentração de iniciador se nenhum efeito da concentração de monômero é considerado nas constantes cinéticas ou nas equações cinéticas de propagação ou terminação.

Figura 17 - Perfis de conversão simulados e experimentais para reações de polimerização com 0,05 % de PTB e diferentes concentrações de NVP: 23 e 46%.



Fonte: Autor (2017).

O modelo proposto nesse trabalho considerou o efeito da concentração de monômero tanto na constante de propagação quanto na constante de terminação (STACH et al., 2008; SCHROOTEN et al., 2011) para representar os efeitos do teor de NVP ao longo da reação, e é possível observar que a modelagem proposta conseguiu capturar essa influência e representar bem os dados experimentais, principalmente no período inicial da reação. Deve-se ressaltar que os modelos existentes para a polimerização da N-vinil-2-pirrolidona, destacando-se o trabalho de Santanakrishnan et al. (2011), estudaram o processo de produção da PVP para sistemas mais diluídos que as reações apresentadas nesse trabalho. Portanto, fica demonstrado que a modelagem proposta,

juntamente com os parâmetros cinéticos, também se aplica a sistemas com altos teores de NVP.

Na Figura 17 pode ser observado que a diferença na taxa de reação devido ao teor de monômero ficou mais evidente em cerca de 60% de conversão. Isso pode ser explicado a partir da visualização dos resultados obtidos na análise do potencial Zeta, pois elas indicam que, no início da reação, os microagregados poliméricos estão saturados com NVP na sua vizinhança e assim a diferença nos teores de monômero tem um impacto menor que depois da devida conversão, pois a partir dessa o sistema diluído começa a ter uma maior influência da catálise micelar, e consequentemente do efeito das ligações de hidrogênio, que o sistema com 46% de NVP aumentando assim a diferença entre as taxas de reação, como pode ser visualizado na comparação entre os potenciais medidos para esses sistemas para a conversão de 70%.

Para ambas figuras, os momentos finais da reação não foram bem preditos pelo modelo para os sistemas com 46% de NVP. Essa diferença é função da alta viscosidade reacional a qual esses sistemas são submetidos após a conversão crítica apresentada na Tabela 10, pois a viscosidade não afeta somente a troca térmica, mas também a cinética de polimerização, podendo tornar as etapas rápidas, como a propagação, em etapas regidas pelo processo de difusão dos radicais diminuindo assim a velocidade da reação (STICKLER; PANKE; HAMIELEC, 1984).

Para permitir que o modelo incluísse esse efeito na sua predição uma correlação entre a viscosidade e os coeficientes cinéticos poderia ser feita, pois as constantes utilizadas no modelo desse trabalho se referem a polimerização em baixos graus de conversão, aproximadamente 5%, como é o padrão para técnica do laser pulsante (STACH et al., 2008; SCHROOTEN et al., 2011). Como nessa faixa de conversão nenhum dos sistemas apresentou o rompimento dos agregados micelares e a dispersão do gel polimérico no sistema reacional, as constantes cinéticas utilizadas não são capazes de representar fielmente o sistema. Ambas constantes de propagação e terminação aumentam com a diminuição do teor de monômero (Tabela 4), mas não incluem a mudança de estado físico, a qual representa o fim da catálise micelar e a diminuição da ocorrência das ligações de hidrogênio, que ocorre em altas conversões.

Na Tabela 10 são apresentadas as massas molares preditas pelo modelo e o erro do modelo com relação as massas molares experimentais. Cabe esclarecer que as massas molares simuladas foram

as médias ponderais, enquanto que experimentalmente foram medidas as massas molares viscosimétricas.

Tabela 10 - Massas molares médias previstas pelo modelo para as reações de polimerização em modo batelada e a diferença calculado em relação aos valores experimentais.

Reação	Mw simulado (kDa)	Diferença
B23-1	$8,07 \times 10^2$	- 2,30%
B23-2	$8,84 \times 10^2$	-1,24%
B46-1	$1,26 \times 10^3$	-21,5%
B46-2	$1,49 \times 10^3$	-17,2%

Fonte: Autor (2017).

Analisando o desempenho do modelo, pode-se dizer que o modelo fez uma boa predição da massa molar final obtida em cada reação, com erro variando de 1,2 a 21,5 % para massas molares da ordem de 10^5 e 10^6 Da. O maior erro para os sistemas com 46% de NVP também foram devido às altas viscosidades que essas reações alcançaram, pois essa impõe limitações à difusividade dos macro radicais no meio, afetando diretamente as taxas de terminação, uma vez que a terminação requer a aproximação de duas macro moléculas para sua ocorrência (RAY; SARAF; GUPTA, 1995). Assim, justifica-se o erro sido negativo, pois com as limitações difusionais em questão, as cadeias continuaram propagando ao invés de terminarem, e assim maiores massas molares são obtidas com relação ao predito matematicamente.

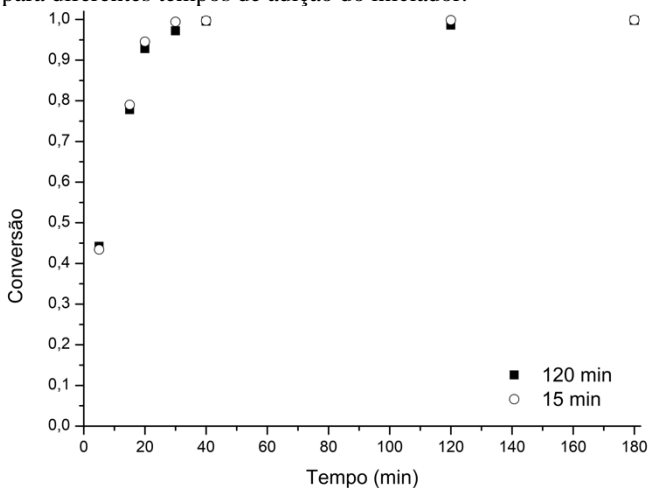
4.2 POLIMERIZAÇÃO DA PVP CONDUZIDA EM SEMIBATELADA

Após obtidos os resultados de conversão e avaliados os perfis de viscosidade das reações de polimerização em solução da NVP em modo batelada, foram definidos os momentos da reação para uma nova alimentação de iniciador, com o objetivo de aumentar a conversão final do processo. A escolha dos períodos de adição, baseada nos perfis de viscosidade, busca avaliar o impacto desta alimentação quando feita no período em que o sistema está na forma de agregados micelares, antes do aumento da viscosidade, e no momento seguinte, em que há a dispersão do gel e aumento da viscosidade. As Figuras 18, 19, 20 e 21

apresentam as curvas de conversão destas reações, comparando os resultados obtidos para os dois momentos de alimentação de iniciador, conforme as condições definidas na Tabela 6.

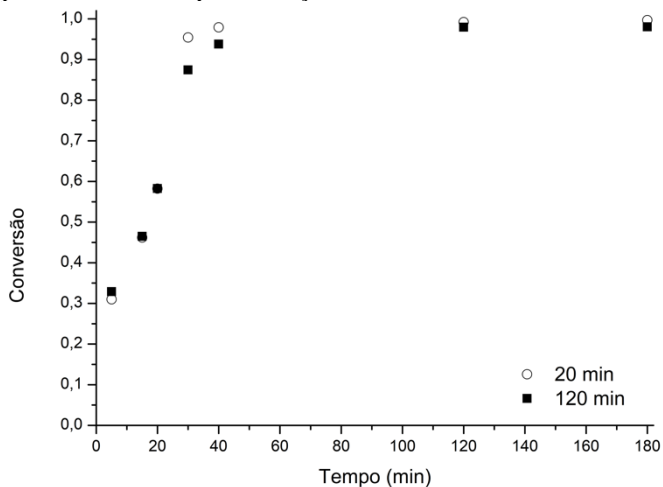
Pode-se observar que a adição antes do período gelificado levou a maiores conversões finais, provavelmente devido a melhor mistura do iniciador no meio reacional. Esse resultado está de acordo com a conclusão de Brooks (1997), que afirmou que a eficiência da mistura de qualquer novo reagente diminuiu com o aumento da viscosidade devido as limitações difusionais que essa variável causa no sistema. Além disso, neste caso a adição ocorreu antes do incremento da temperatura, o que pode ter levado a uma maior taxa de geração de radicais de iniciador.

Figura 18 - Evolução da conversão para as reações de polimerização com 23 % de NVP e 0,1 % de PTB em modo semibatelada (reações SB23-1a e SB23-1b), para diferentes tempos de adição do iniciador.



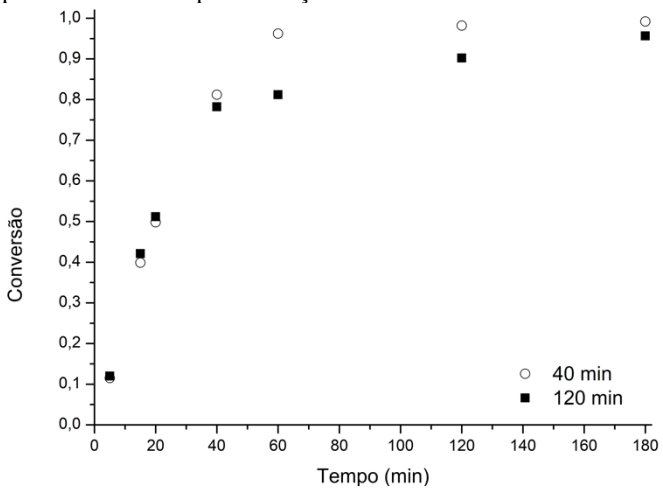
Fonte: Autor (2017).

Figura 19 - Evolução da conversão para as reações de polimerização com 23 % de NVP e 0,05 % de PTB em modo semibatelada (reações SB23-2a e SB23-2b), para diferentes tempos de adição do iniciador.



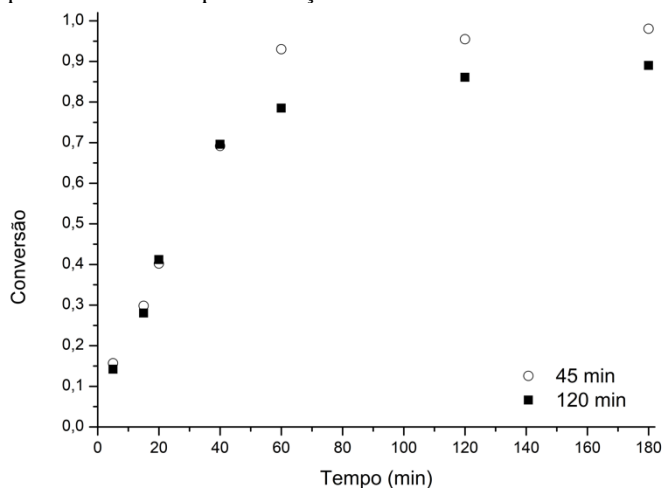
Fonte: Autor (2017).

Figura 20 - Evolução da conversão para as reações de polimerização com 46 % de NVP e 0,1 % de PTB em modo semibatelada (reações SB46-1a e SB46-1b), para diferentes tempos de adição do iniciador.



Fonte: Autor (2017).

Figura 21 - Evolução da conversão para as reações de polimerização com 46 % de NVP e 0,05 % de PTB em modo semibatelada (reações SB46-2a e SB46-2b), para diferentes tempos de adição do iniciador.



Fonte: Autor (2017).

Como esperado, a operação semibatelada levou a obtenção de maiores conversões que os sistemas conduzidos em batelada. A Tabela 11 apresenta as conversões finais obtidas e o acréscimo de conversão com relação a operação batelada, permitindo a quantificação do efeito discutido nas Figuras anteriores.

Tabela 11 - Conversões obtidas nas reações de polimerização da NVP em modo semibatelada.

Reação	Conversão final	Acréscimo da conversão em relação à reação em batelada
SB23-1a	99,94%	0,18%
SB23-1b	99,78%	0,02%
SB23-2a	99,81%	1,83%
SB23-2b	98,01%	0,03%
SB46-1a	98,72%	3,6%
SB46-1b	95,17%	0,05%
SB46-2a	98,03%	7,5%
SB46-2b	90,6%	0,07%

Fonte: Autor (2017).

Além do efeito na conversão, espera-se uma redução na massa molar polimérica obtida em cada reação devido a geração de um maior número de radicais que promovem a etapa de iniciação e, conseqüentemente, um menor número de moléculas de monômero disponível para cada radical polimérico. O impacto do modo de operação sobre a massa molar viscosimétrica do polímero produzido pode ser visualizado na Tabela 12.

Tabela 12 -Massas molares viscosimétricas dos polímeros obtidos nas reações de polimerização da NVP em modo semibatelada.

Reação	Mv (kDa)	Decréscimo de Mv em relação à reação em batelada	Valor de K
SB23-1a	$7,84 \times 10^2$	5,1 %	80,79
SB23-1b	$8,19 \times 10^2$	0,8%	81,94
SB23-2a	$8,23 \times 10^2$	8,1%	82,01
SB23-2b	$8,85 \times 10^2$	1,1%	84,04
SB46-1a	$1,43 \times 10^3$	10,8%	98,17
SB46-1b	$1,57 \times 10^3$	1,5%	101,16
SB46-2a	$1,48 \times 10^3$	18,5%	99,26
SB46-2b	$1,76 \times 10^3$	1,7%	104,95

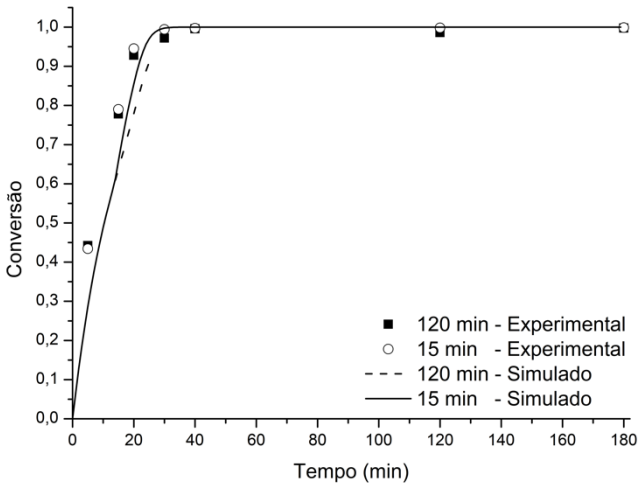
Fonte: Autor (2017).

Utilizando-se os critérios apresentados na Tabela 12, pode-se afirmar que os polímeros produzidos nas reações SB23-2a e SB23-1a (modo semibatelada) são adequados para utilização industrial, pois estes apresentaram 0,19% e 0,06% de monômero residual e 82,08 e 80,79 de *K-value*. As outras condições reacionais, embora as reações 9, 10, 11 e 12 tenham resultado em PVP com massas molares dentro dos critérios estabelecidos, não apresentaram um teor residual de monômero suficientemente pequeno. Poderia-se aumentar a concentração de iniciador utilizada nesses sistemas, mas não se justifica o interesse, pois as reações SB23-1a e SB23-2a, além de já estarem adequadas a utilização, apresentam condições reacionais mais brandas, tanto de viscosidade - atingindo 1253,86 e 1498,6 Cp - quanto de temperatura - obtendo 85,8°C e 81,2°C nos pontos de máximo, com relação aos sistemas com maiores teores de NVP.

Para as reações com 23 % de NVP em modo semibatelada, o modelo matemático novamente teve melhor desempenho que para as reações com 46 % de NVP, como apresentado nas Figuras 22, 23, 24 e 25, para conversão, e na Tabela 15, para massa molar. O modelo foi

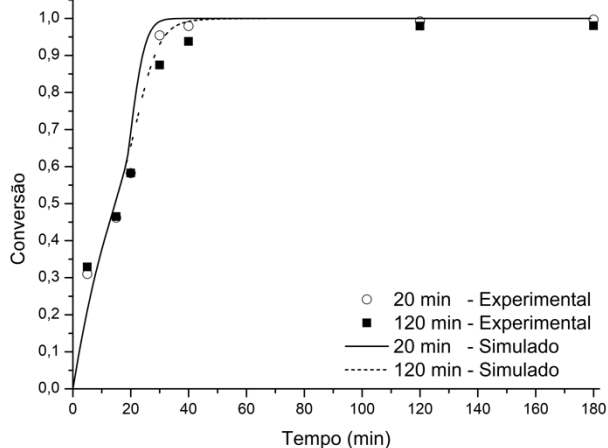
adaptado para a condição semibatelada com a adição um termo responsável por representar uma vazão de iniciador na Equação 11.

Figura 22 - Comparação entre os perfis simulados e experimentais da conversão para as reações de polimerização com 23 % de NVP e 0,1 % de PTB em modo semibatelada (reações SB23-1a e SB23-1b), para diferentes tempos de adição do iniciador.



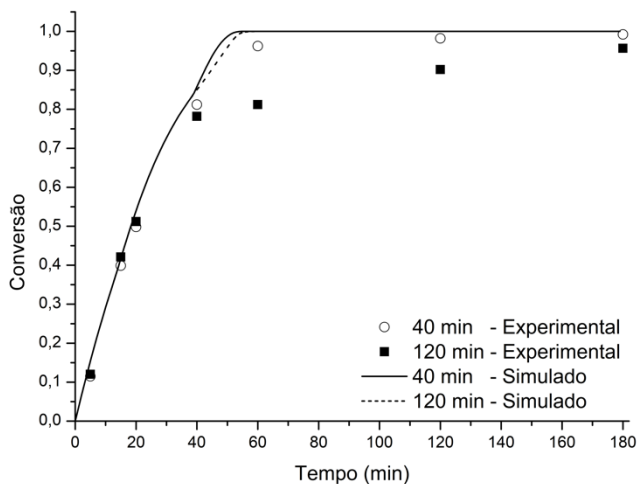
Fonte: Autor (2017).

Figura 23 - Comparação entre os perfis simulados e experimentais da conversão para as reações de polimerização com 23 % de NVP e 0,05 % de PTB em modo semibatelada (reações SB23-2a e SB23-2b), para diferentes tempos de adição do iniciador.



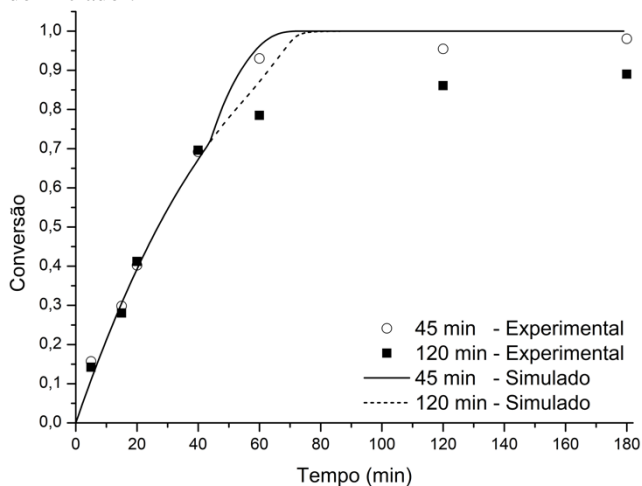
Fonte: Autor (2017).

Figura 24 - Comparação entre os perfis simulados e experimentais da conversão para as reações de polimerização com 46 % de NVP e 0,1 % de PTB em modo semibatelada (reações SB46-1a e SB46-1b), para diferentes tempos de adição do iniciador.



Fonte: Autor (2017).

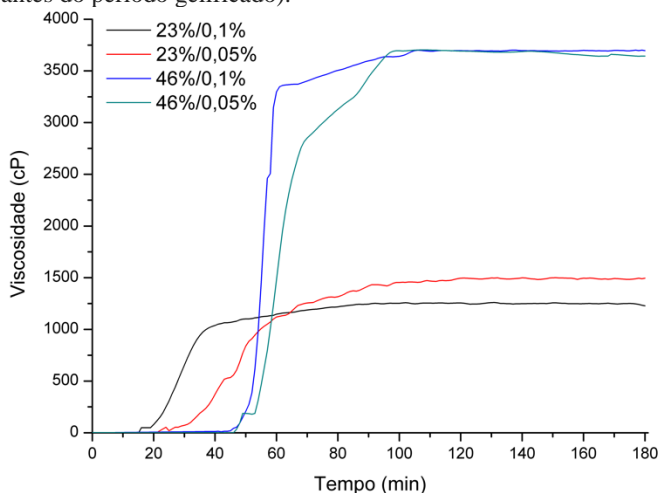
Figura 25 - Comparação entre os perfis simulados e experimentais da conversão para as reações de polimerização com 46 % de NVP e 0,05 % de PTB em modo semibatelada (reações SB46-2a e SB46-2b), para diferentes tempos de adição do iniciador.



Fonte: Autor (2017).

Observa-se um desempenho do modelo próximo ao apresentado anteriormente, com os sistemas mais diluídos sendo melhor representados que os sistemas com maiores teores de NVP. Embora, como essas reações obtiveram menores massas molares, como apresentado na Tabela 12, a gelificação ocorreu em menor escala, com o comportamento da viscosidade reacional apresentado na Figura 26, assim as limitações difusionais não são tão presentes, permitindo assim uma melhor qualidade de predição por parte do modelo para esses sistemas semibateladas com maior concentração de NVP.

Figura 26 - Perfis de viscosidade registrados ao longo das reações de polimerização em modo semibatelada (com a adição de iniciador sendo feita antes do período gelificado).



Fonte: Autor (2017).

O erro de predição da massa molar (Tabela 13) também foi menor para os sistemas semibatelada quando comparado com as reações em modo batelada, principalmente para as reações em que a alimentação ocorreu no período inicial da reação, pois estes levaram a uma maior impacto tanto na conversão quanto na massa molar. Estes resultados também concordam com o fato de ter ocorrido menor limitação difusional nestes sistemas.

Tabela 13 -Massas molares médias previstas pelo modelo para as reações de polimerização em modo semibatelada e a diferença calculada em relação aos valores experimentais.

Reação	Mw simulado (kDa)	Diferença
SB23-1a	$7,71 \times 10^2$	-1,65 %
SB23-1b	$8,01 \times 10^2$	-1,95%
SB23-2a	$8,05 \times 10^2$	-0,97%
SB23-2b	$8,76 \times 10^2$	-1,02%
SB46-1a	$1,18 \times 10^3$	-17,48%
SB46-1b	$1,24 \times 10^3$	-21,02%
SB46-2a	$1,31 \times 10^3$	-10,88%
SB46-2b	$1,47 \times 10^3$	-16,48%

Fonte: Autor (2017).

5 CONCLUSÃO

Foi realizada a adequação de um sistema reacional, composto por um reator de 5 L, duas Pt100 e um viscosímetro vibracional, para realizar o monitoramento e controle das variáveis de interesse no processo de polimerização da N-vinil-2-pirrolidona. A rede de instrumentos foi capaz de monitorar e registrar continuamente os valores da temperatura e viscosidades reacionais e controlar, a partir um *set point* de mínimo, a temperatura reacional através da atuação na resistência elétrica no interior da camisa do reator.

Avaliou-se o efeito da concentração de monômero e iniciador na cinética e na massa molar do processo em estudo. Os resultados experimentais confirmaram o conhecido efeito negativo que a concentração de monômero tem na cinética de processos de polimerização aquosos, além disso, pode-se observar que a polimerização apresentou duas etapas, uma na qual a reação ocorre no interior de micelas orgânicas, sendo esse período responsável pela maior parte do consumo de monômero e após isso o processo ocorre em um estado gelificado, causado pela dispersão do gel polimérico presente nas micelas, assim nestes momentos finais da reação o crescimento da conversão é prejudicado pelas altas limitações difusionais presentes no meio.

A partir dos dados experimentais obtidos, pode-se validar o modelo matemático que foi desenvolvido para representar a polimerização aquosa da NVP. O modelo proposto foi capaz de prever adequadamente os resultados de conversão e massa molar ponderal, embora para as reações com elevados teores de monômero a predição tenha apresentado certo erro em função das severas limitações impostas pelo estado gelificado. O conhecimento da temperatura, cuja variação foi incluída no modelo, e da viscosidade permitiram uma melhor interpretação das duas etapas presentes na polimerização e como estas afetaram os resultados obtidos.

Buscando a obtenção da poli(N-vinil-2-pirrolidona) com qualidade industrial, realizaram-se polimerizações em semibatelada, em termos de iniciador, com o momento de adição sendo determinado em função dos perfis de viscosidade obtidos. Com a adequação ao novo modo de condução do processo, o modelo apresentou uma maior concordância com os dados experimentais, devido as menores viscosidades obtidas nas polimerizações em que o iniciador foi adicionado no período micelar. Os polímeros obtidos nas reações semibateladas com 23% de monômero e 0,1% ou 0,05% de PTB

apresentaram qualidade superior ao grau técnico, embora as outras condições não conseguiram atingir os critérios dessa classificação, por ultrapassarem o limite para o teor de NVP e/ou de *K-value*.

Observou-se, portanto, que a rede de instrumentos aliada com um modelo matemático constituiu uma ferramenta importante na elucidação dos mecanismos envolvidos na polimerização em solução da N-vinil-2-pirrolidona. Esse conhecimento encontrou aplicação no processo em semibatelada, permitindo a obtenção de polímeros com adequada qualidade, aptos para serem utilizados na indústria em geral, através de um processo que só envolveu a adição de uma determinada concentração de iniciador sem a necessidade da adição de um agente externo, utilização de elevadas temperaturas ou de resinas orgânicas como os outros trabalhos que objetivaram a produção da poli(N-vinil-2-pirrolidona).

Para trabalhos futuros, sugere-se aprimorar o modelo matemático para representar as limitações difusionais apresentadas nos sistemas com maiores teores de NVP de forma a prever de maneira eficiente os momentos finais dessas reações. Adicionalmente, propõe-se a utilização de técnicas capazes de reduzir a concentração de monômero residual nas polimerizações que atingiram o grau técnico para a obtenção da poli(N-vinil-2-pirrolidona) em sua classificação mais rigorosa, a farmacêutica.

Além disso, a rede de instrumentos desenvolvida pode ser utilizada para monitorar e controlar as reações de polimerização desenvolvidas pelo grupo de pesquisa do laboratório de controle de processos e polimerização (LCP). Desta forma, o trabalho desenvolvido pode ser uma ferramenta útil para a análise e melhor entendimento a qual complementa a parte experimental dos trabalhos desenvolvidos.

REFERÊNCIAS

AKZO NOBEL. **Trigonox ® 25-C75 Product Data Sheet**. Disponível em: <goo.gl/UNUHFY> Acesso em: 11 abr.2017.

ALHAMAD, B.; ROMAGNOLI, J. A.; GOMES, V. G. On-line multi-variable predictive control of molar mass and particle size distributions in free-radical emulsion copolymerization. **Chemical Engineering Science**, v. 60, n. 23, p. 6596–6606, 2005.

BASF CORPORATION. **PVP - A Versatile specialty polymer for technical applications**. Disponível em: <goo.gl/rTsnEd>. Acesso em: 11 abr. 2017.

BREITENBACH, J. W. Polymerization and polymers of N-vinylpyrrolidone. **Journal of Polymer Science**, v. 23, n. 104, p. 949–953, fev. 1957. Disponível em: <goo.gl/3LmwnG>. Acesso em: 8 fev. 2017.

BROOKS, B. W. Why Are Polymerization Reactors Special? **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 36, p. 1158–1162, 1997.

BÜHLER, V. **Polyvinylpyrrolidone Excipients for Pharmaceuticals**. Berlin: Springer, 2005.

CALLIS, J. B.; ILLMAN, D. L.; KOWALSKI, B. R. Process Analytical. **Analytical Chemistry**, v. 59, n. 9, p. 624–637, 1987.

CARLOFF, R.; PROB, A.; REICHERT, K.-H. Temperature oscillation calorimetry in stirred tank reactors with variable heat transfer. **Chemical Engineering & Technology**, v. 17, n. 6, p. 406–413, 1994.

CHAI, X. S.; ZHONG, J. F.; HU, H. C. A novel headspace gas chromatographic method for in situ monitoring of monomer conversion during polymerization in an emulsion environment. **Journal of Chromatography A**, v. 1238, p. 128–131, 2012. Disponível em: <goo.gl/6DGLbB>.

CHAUDHARI, S. P.; PATIL, P. S. Pharmaceutical Excipients: A review. **International Journal of Advances in Pharmacy, Biology and Chemistry**, v. 1, n. 1, p. 21–34, 2012.

CHIU, Y. C.; KUO, C. Y.; WANG, C. W. Using Electrophoresis To Determine Zeta Potential of Micelles and Critical Micelle Concentration. **Journal of Dispersion Science and Technology**, v. 21, n. 3, p. 327–343, 2000. Disponível em: < goo.gl/qd29gc>.

CIARDELLI, G.; CRISTALLINI, C.; BARBANI, N.; BENEDETTI, G.; CROCIANI, A.; TRAVISON, L.; GIUSTI, P. Bioartificial Polymeric Materials: α -Amylase, poly(2-Hydroxyethyl Methacrylate), poly(N-Vinylpyrrolidone) System. **Macromolecular Chemistry and Physics**, v. 203, n. 10–11, p. 1666–1673, 1 jul. 2002. Disponível em: <goo.gl/vk958d>. Acesso em: 8 fev. 2017.

CLAYDEN, J.; GREEVES, N.; WARREN, S. **Organic Chemistry**. Segunda edição ed. New York: Oxford University Press, 2012.

COLMÁN, M. M. E. **Monitoramento da polimerização de acrilamida em miniemulsão inversa por espectroscopia raman e nir**. 2013. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2013.

CROWLEY, T.; CHOI, K. On-line monitoring and control of a batch polymerization reactor. **Journal of Process Control**, v. 6, n. 2, p. 119–127, 1996. Disponível em: < goo.gl/Cov9NY>.

DEVASIA, R.; BINDU, R. L.; BORSALI, R.; MOUGIN, N.; GNANOU, Y. Controlled radical polymerization of N-vinylpyrrolidone by reversible addition-fragmentation chain transfer process. **Macromolecular Symposia**, v. 229, p. 8–17, 2005.

DU, Y. K.; YANG, P.; MOU, Z. G.; HUA, N. P.; JIANG, L. Thermal decomposition behaviors of PVP coated on platinum nanoparticles. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 99, n. 1, p. 23–26, 2006.

DUNK, A. S. Product quality, environmental accounting and quality performance. **Accounting, Auditing & Accountability Journal**, v. 15, n. 5, p. 719–732, 2002.

FOLTTMANN, B. H.; QUADIR, A. Polyvinylpyrrolidone (PVP) – One of the Most Widely Used Excipients in Pharmaceuticals: An Overview. **Drug Delivery Technology**, v. 8, p. 24–27, 2008.

GEHRING, D. G.; MOSHER, W. A.; REDDY, G. S. A Study of Hindered Internal Rotation in Some N-Vinyl-Substituted Amides by Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy 1. **The Journal of Organic Chemistry**, v. 31, n. 10, p. 3436–3437, out. 1966. Disponível em: <goo.gl/4ehrfa>.

GROMOV, V. F.; BOGACHEV, Y. S. Y. S.; BUNE, Y. V.; ZHURAVLEVA, I. L.; TELESHOV, E. N. E. Radical polymerization of water-soluble monomers in various solvents. **European polymer journal**,

v. 27, n. 6, p. 505–508, 1991. Disponível em: <goo.gl/mVgoNs >.

GROMOV, V. F.; BUNE, E. V; TELESHOV, E. N. Characteristic features of the radical polymerisation of water-soluble monomers. **Russian Chemical Reviews**, v. 63, n. 6, p. 507–517, 1994. Disponível em: <goo.gl/hvt9zp>.

GUPTA, B. S.; CHEN, B. R.; LEE, M. J. Solvation consequences of polymer PVP with biological buffers MES, MOPS, and MOPSO in aqueous solutions. **Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 91, p. 62–72, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jct.2015.07.022>>.

HESKINS, M.; GUILLET, J. E. Solution Properties of Poly (N-isopropylacrylamide). **Journal of Macromolecular Science: Part A Chemistry**, v.2,n.8, p. 1441–1455, 1968.

HIROTA, W. H. **Monitoramento De Processos Químicos**. 2009. Escola Politécnica da Univerisade de São Paulo, São Paulo, 2009.

HULBURT, H. M.; KATZ, S. Some problems in particle technology. **Chemical Engineering Science**, v. 19, n. 8, p. 555–574, ago. 1964. Disponível em: < goo.gl/a2zoNu>.

HVALA, N.; ALLER, F.; MITEVA, T.; KUKANJA, D. Modelling, simulation and control of an industrial, semi-batch, emulsion-polymerization reactor. **Computers and Chemical Engineering**, 2011.

JABEROLANSAR, E.; KAMELI, P.; AHMADVAND, H.; SALAMATI, H. Synthesis and characterization of PVP-coated. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 404, n. 3, p. 21–28, 2016. Disponível em: <goo.gl/rYhmct>.

JONES, D. Pharmaceutical Applications of Polymers for Drug Delivery. **Polysaccharides for Drug Delivery and Pharmaceutical Applications**, p. 136, 2004. Disponível em: <goo.gl/grqBqV>.

KADAJJI, V. G.; BETAGERI, G. V. Water Soluble Polymers for Pharmaceutical Applications. **Polymers**, v. 3, p. 1972–2009, 2011. Disponível em: < goo.gl/PPfFB6>.

KADŁUBOWSKI, S.; HENKE, A.; ULAŃSKI, P.; ROSIAK, J. M. Hydrogels of polyvinylpyrrolidone (PVP) and poly(acrylic acid) (PAA) synthesized by radiation-induced crosslinking of homopolymers. **Radiation**

Physics and Chemistry, v. 79, n. 3, p. 261–266, 2010.

KALÁSZ, H.; ANTAL, I. Drug excipients. **Curr Med Chem**, v. 13, n. 21, p. 2535–2563, 2006..

KANEDA, Y.; TSUTSUMI, Y.; YOSHIOKA, Y.; KAMADA, H.; YAMAMOTO, Y.; KODAIRA, H.; TSUNODA, S. I.; OKAMOTO, T.; MUKAI, Y.; SHIBATA, H.; NAKAGAWA, S.; MAYUMI, T. The use of PVP as a polymeric carrier to improve the plasma half-life of drugs. **Biomaterials**, v. 25, n. 16, p. 3259–3266, 2004.

KIPARISSIDES, C. Challenges in particulate polymerization reactor modeling and optimization: A population balance perspective. **Journal of Process Control**, v.16,n.3, p.205-224,2006.

KIRSH, Y. E. Water-soluble poly (n-vinylamidess): Microstructure, solvation, conformational state and complex formation in aqueous solutions. **Progress in Polymer Science**, v. 18, n. 3, p. 519–542, jan. 1993. Disponível em: <goo.gl/DFpWhX>.

KOCZKUR, K. M.; MOURDIKOU DIS, S.; POLAVARAPU, L.; SKRABALAK, S. E. Polyvinylpyrrolidone (PVP) in nanoparticle synthesis. **Dalton Trans.**, v. 44, p. 17883–17905, 2015. Disponível em: <goo.gl/5A6aym >.

KREFT, T.; REED, W. F. Predictive control and verification of conversion kinetics and polymer molecular weight in semi-batch free radical homopolymer reactions. **European Polymer Journal**, v. 45, n. 8, p. 2288–2303, 2009. Disponível em: < goo.gl/kc2XWT>.

KROSCHIW TZ, J. . **Concise Encyclopedia of Polymer Science and Engineering**.New York: John Wiley & Sons,1991.

LIBISZOWSKI, J.; KOWALSKI, A.; DUDA, A.; PENCZEK, S. Kinetics and mechanism of cyclic esters polymerization initiated with covalent metal carboxylates, 5: End-group studies in the model-caprolactone and L,L-dilactide/tin(II) and zinc octoate/butyl alcohol systems. **Macromolecular Chemistry and Physics**, v. 203, n. 10–11, p. 1694–1701, 2002.

LIN, H. R. Solution polymerization of acrylamide using potassium persulfate as an initiator: Kinetic studies, temperature and pH dependence. **European Polymer Journal**, v. 37, n. 7, p. 1507–1510, jul. 2001.

LIU, Z. M.; XU, Z. K.; WANG, J. Q.; WU, J.; FU, J. J. Surface modification of polypropylene microfiltration membranes by graft polymerization of N-vinyl-2-pyrrolidone. **European Polymer Journal**, v. 40, n. 9, p. 2077–2087, 2004.

MACHADO, D. B. **Otimização do processo de polimerização em solução da n-vinilpirrolidona utilizando planejamento experimental**. Universidade Federal de Santa Catarina, Santa Catarina, 2014.

MAHDAVIAN, A. R.; ABDOLLAHI, M.; BIJANZADEH, H. R. Kinetic study of radical polymerization. III. Solution polymerization of acrylamide by ¹H-NMR. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 93, n. 5, p. 2007–2013, 5 set. 2004.

MAHMOUD, R. **BASF inaugurates new PVP production facility in Shanghai, China**. Disponível em: <goo.gl/6QkDUtl>. Acesso em: 11 abr. 2017.

MAHMOUD, R.; NONNSTAT, T. **PVP (Polyvinyl pyrrolidone) – An all-round talent with tradition**. Disponível em: <goo.gl/bwQfNo>. Acesso em: 11 abr. 2017.

MASCIOLI, C. M. **Um Processo Para Redução De Monômero Residual Na Produção De Poli (Pirrolidona Vinílica) E Análise Da Um Processo Para Redução De Monômero Residual Na Produção De Poli (Pirrolidona Vinílica)**. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2007.

MASTAN, E.; ZHU, S. Method of moments: A versatile tool for deterministic modeling of polymerization kinetics. **European Polymer Journal**, v. 68, p. 139–160, jul. 2015. Disponível em: < goo.gl/Q9M6cG>. Acesso em: 10 fev. 2017.

MATHWORKS. **Choose an ODE Solver**. Disponível em: <goo.gl/Y6s3eY>. Acesso em: 9 jun. 2017.

MCNALLY, R. C.; AKDENIZ, M. B.; CALANTONE, R. J. New product development processes and new product profitability: Exploring the mediating role of speed to market and product quality. **Journal of Product Innovation Management**, v. 28, n. SUPPL. 1, p. 63–77, 2011.

MIRANDA, L. F. De; TERENCE, M. C.; FALDIN, S. B.; KUBOTA, V. H.; MACKENZIE, U. P. ESTUDO DA VARIAÇÃO DA MASSA MOLAR

DO PVP FUNCIONALIZADO COM MALEATO DE DIETILA PELO PROCESSO EM EMULSÃO. **8º Congresso Brasileiro de Polímeros**, p. 1122–1125, 2006.

MOULI, C.; MADHURANTHAKAM, R.; PENLIDIS, A. Surrogate Models for Online Monitoring and Process Troubleshooting of NBR Emulsion Copolymerization. **Processes**, v.4,n.1 2016.

NAKABAYASHI, K.; MORI, H. Recent progress in controlled radical polymerization of N-vinyl monomers. **European Polymer Journal**, v. 49, n. 10, p. 2808–2838, 2013.

NIU, G.; YANG, Y.; ZHANG, H.; YANG, J.; SONG, L.; KASHIMA, M.; YANG, Z.; CAO, H.; ZHENG, Y.; ZHU, S.; YANG, H. Synthesis and characterization of acrylamide/N-vinylpyrrolidone copolymer with pendent thiol groups for ophthalmic applications. **Acta Biomaterialia**, v. 5, n. 4, p. 1056–1063, 2009.

NONNAST, T. **BASF plans worldwide expansion of PVP production**. Disponível em: <goo.gl/akUi43>. Acesso em: 10 abr.2016.

OSSWALD, T. A.; HERNANDEZ-ORTIZ, J. P. **Polymer Processing**. First Edit ed. [s.l.] Carl Hanser Verlag GmbH & Co. KG, 2006.

PALERMO, L. T.; MARIA, E.; SANCHEZ, S.; FELISBERTI, I. Avaliação da miscibilidade de blendas pva/pvp em solução a partir de medidas viscosimétricas. **Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais**, v. 14, p. 54701–54707, 2000.

PARK, M. J.; HUR, S. M.; RHEE, H. K. Online estimation and control of polymer quality in a copolymerization reactor. **AIChE Journal**, v. 48, n. 5, p. 1013–1021, 2002.

PAULLING, L. **The Nature of the Chemical Bond and the Structure of Molecules and Crystals: An Introduction to Modern Structural Chemistry**. Terceira e ed. [s.l.] Cornell University Press, 1960.

PREUSSER, C.; HUTCHINSON, R. A. Measuring and modelling the peculiarities of aqueous-phase radical polymerization. **Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 94, n. 11, p. 2045–2051, 2016.

RATHMAN, J. F. Micellar catalysis. **Current Opinion in Colloid & Interface Science**, v. 1, n. 4, p. 514–518, 1996.

RAY, A. B.; SARAF, D. N.; GUPTA, S. K. Free radical polymerizations associated with the Trommsdorff effect under semibatch reactor conditions. I: Modeling. **Polymer Engineering & Science**, v. 35, n. 16, p. 1290–1299, 1995.

RAY, W. H.; SOARES, J. B. P.; HUTCHINSON, R. A. Polymerization reaction engineering: past, present and future. **Macromolecular Symposia**, v. 206, n. 1, p. 1–14, 2004.

REED, W. ; ALB, A. . **Monitoring Polymerization Reactions: From Fundamentals to Applications**. New York: John Wiley & Sons, 2014.

RICHARDS, J. R.; CONGALIDIS, J. P. Measurement and control of polymerization reactors. **Computers and Chemical Engineering**, v. 30, n. 10–12, p. 1447–1463, 2006.

SANTANAKRISHNAN, S.; HUTCHINSON, R. A.; UČŇOVÁ, L.; STACH, M.; LACÍK, I.; BUBACK, M. Polymerization Kinetics of Water-Soluble N-Vinyl Monomers in Aqueous and Organic Solution. **Macromolecular Symposia**, v. 302, n. 1, p. 216–223, abr. 2011.

SANTANAKRISHNAN, S.; TANG, L.; HUTCHINSON, R. A.; STACH, M.; LACÍK, I.; SCHROOTEN, J.; HESSE, P.; BUBACK, M. Kinetics and Modeling of Batch and Semibatch Aqueous-Phase NVP Free-Radical Polymerization. **Macromolecular Reaction Engineering**, v. 4, n. 8, p. 499–509, 22 jun. 2010..

SANTOS, A. S. **Avaliação das propriedades de estado sólido de dispersões de hidroclorotiazida em polivinilpirrolidona**. 2008. Universidade de São Paulo, Faculdade de Ciências Farmacêuticas de Ribeirão Preto, São Paulo, 2008.

SAVVA, M.; TORCHILIN, V.; HUANG, L. Effect of Polyvinyl Pyrrolidone on the Thermal Phase Transition of 1,2 Dipalmitoyl-sn-glycero-3-phosphocholine Bilayer. **J Colloid Interface Sci**, v. 217, n. 1, p. 160–165, 1999. .

SCHROOTEN, J.; BUBACK, M.; HESSE, P.; HUTCHINSON, R. A.; LACI, I. Termination Kinetics of 1-Vinylpyrrolidin-2- one Radical Polymerization in Aqueous Solution. **Macromolecular Chemistry and Physics**. v.214, n.13, p. 1400–1409, 2011.

SENOGLES, E.; THOMAS, R. Polymerization kinetics of N-vinyl

pyrrolidone. **Journal of Polymer Science: Polymer Symposia**, v. 49, n. 1, p. 203–210, 8 mar. 1975.

SMITH, C. .; CORRIPIO, A. . **Princípios e prática do controle automático de processo**. 3 edição ed. Rio de Janeiro: LTC- Livros Técnicos e Científicos Editora, 2015.

STACH, M.; LACÍK, I.; CHORVÁT, D.; BUBACK, M.; HESSE, P.; HUTCHINSON, R. A.; TANG, L. Propagation Rate Coefficient for Radical Polymerization of N-Vinyl Pyrrolidone in Aqueous Solution Obtained by PLP-SEC. **Macromolecules**, v.14, n.14, p. 5174-5185, 2008.

STICKLER, M.; PANKE, D.; HAMIELEC, A. E. Polymerization of Methyl Methacrylate up to High Degrees of Conversion: Experimental Investigation of the Diffusion-Controlled Polymerization. **Journal of Polymer Science**, v. 22, p. 2243–2253, 1984.

SWEL, J.; TALBOT, J. B. Viscosity Correlation for Aqueous Polyvinylpyrrolidone (PVP) Solutions. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 90, n. 4, p. 1153–1155, 2003. ,

TAGHIZADEH, M. T.; SALEHI, M. T. A densimetric study of the redox polymerization of N-vinylpyrrolidone in aqueous medium. **Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Engl. Ed.)**, v. 4, n. 4, p. 262–267, 1995.

TAYLOR, P.; KAMMONA, O.; CHATZI, E. G.; KIPARISSIDES, C. Recent Developments in Hardware Sensors For the On-Line Monitoring of Polymerization Reactions Recent Developments in Hardware Sensors for the On-Line Monitoring of Polymerization Reactions. **Journal of Macromolecular Science , Part C : Polymer Reviews**, v. 39, n. 1, p. 57–134, 1999.

TAYLOR, T. .; GONZALES, V.; JENSEN, K. . **Polymer Reaction Engineering**. 2 edição ed. Basel: Hüthig & Wepf, 1986.

TREVISAN, M. G.; POPPI, R. J. Química analítica de processos. **Quimica Nova**, v. 29, n. 5, p. 1065–1071, 2006.

UHELSKÁ, L.; CHORVÁT, D.; HUTCHINSON, R. A.; SANTANAKRISHNAN, S.; BUBACK, M.; LACÍK, I. Radical propagation kinetics of N-Vinylpyrrolidone in Organic Solvents Studied by Pulsed-Laser Polymerization-Size-Exclusion Chromatography (PLP-SEC). **Macromolecular Chemistry and Physics**, 2014.

WEI, J. An approximate theoretical solution to particle coagulation and gelation using a method of moments. **Journal of Aerosol Science**, v. 104, p. 1–9, 2017.

WINNIK, F. M.; OTTAVIANI, M. F.; BOSSMANN, S. H.; GARCIA-GARIBAY, M.; TURRO, N. J. Cononsolvency of poly(N-isopropylacrylamide) in mixed water-methanol solutions: a look at spin-labeled polymers. **Macromolecules**, v. 25, n. 22, p. 6007–6017, 1992.

WITTENBERG, N. F. G.; PREUSSER, C.; KATTNER, H.; STACH, M.; LACÍK, I.; HUTCHINSON, R. A.; BUBACK, M. Modeling Acrylic Acid Radical Polymerization in Aqueous Solution. **Macromolecular Reaction Engineering**, v. 10, n. 2, p. 95–107, 11 abr. 2016.

WULKOW, M. Computer aided modeling of polymer reaction engineering-The status of predici, 1 - simulation. **Macromolecular Reaction Engineering**, v. 2, n. 6, p. 461–494, 2008.

Anexo A – Procedimento para a correção da viscosidade com a temperatura

O HP550 tem um algoritmo interno para a correção da viscosidade das condições da linha para uma referência da temperatura. O algoritmo de correção é baseado na relação viscosidade versus temperatura de Arrhenius, com A e B sendo constantes do fluido:

$$Viscosidade = Ae^{B/T} \quad (21)$$

Essa equação é reescrita para fornecer a correção da viscosidade dada uma temperatura de referência, a equação presente no algoritmo fica na seguinte forma:

$$V_c = V_l \cdot e^{P_{91} \left(\frac{1}{t_{rEF} + 273} \right) - \left(\frac{1}{t_L + 273} \right)} - P_{90} \quad (22)$$

Com V_c representando a viscosidade corrigida para a temperatura de referência, V_l a viscosidade na linha, t_{rEF} sendo a temperatura de referência, t_L a temperatura medida na linha e com P_{90} e P_{91} sendo as constantes para o fluido.

Como o HP550 só apresenta uma saída analógica, optou-se por fazer essa correção no algoritmo de monitoramento, através do sinal da viscosidade em linha recebido pela placa DT9812, permitindo o salvamento digital das viscosidades em linha e corrigida.

Os parâmetros P_{90} e P_{91} devem ser estimados experimentalmente, pois são muito sensíveis para a mudanças no fluido. Pode-se observar na equação do algoritmo que o termo P_{90} é simplesmente um termo de *offset* e assim, considerou-se que este é igual a 0.

Para estimar P_{91} , isolamos esse parâmetro na equação 22 e obtemos:

$$P_{91} = \frac{\frac{\ln(V_1) - \ln(V_2)}{1}}{t_1 + 273 - \frac{1}{t_2 + 273}} \quad (23)$$

Assim, procedeu-se para mensurar a viscosidade em diferentes temperaturas para os meios reacionais utilizados no trabalho. Como com o avanço da polimerização a composição do meio vai variando, estimaram-se 3 diferentes P_{91} , um para o meio com 23% de PVP, 11,5% de PVP e com 23% de NVP e calculou-se a média entre os

valores obtidos. O mesmo procedimento foi feito para o meio com 46% de NVP. Por fim, definia-se o valor de P91 que deveria ser utilizado no algoritmo de monitoramento, através de um *switch*, para a correção do sinal de viscosidade enviado pelo HP550.

Anexo B – Apresentação do sistema reacional

Figura 27 - Reator encamisado com 5 l de volume útil.



Figura 28 – Processador do sinal viscosimétrico.



Figura 29 – Painel elétrico com os instrumentos conectados ao componente central de controle.

