

Processo Industrial de Polimerização e Copolimerização da Acrilonitrila: Abordagem Experimental e Modelagem Estatística

José M.F. Marlet e Edison Bittencourt

Resumo: Foram estudadas a terpolimerização da acrilonitrila com o acetato de vinila e com o 2-metil 1-propeno sulfonato de sódio e sua copolimerização com o acetato de vinila, ambas em suspensão aquosa e iniciadas pelo sistema redox $\text{KClO}_3/\text{NaHSO}_3/\text{Fe}^{2+}$. A parte experimental foi conduzida numa instalação piloto que apresenta similaridade com instalações industriais existentes. Os ensaios foram executados de acordo com uma matriz de experimentos fatorial fracionada do tipo 2^{8-3} com 5 pontos centrais. Foram obtidas curvas de regressão entre as variáveis independentes e as de resposta. A partir destas curvas foi desenvolvido um modelo cinético estatístico que descreve de forma satisfatória a terpolimerização e a copolimerização da acrilonitrila descritas anteriormente, além de permitir conhecer antecipadamente os níveis dos parâmetros na entrada do reator necessários para a produção de copolímeros com composição e massa molar média fixadas a priori.

Palavras-chave: *Acrilonitrila, polimerização, copolimerização, modelagem, simulação, fibras têxteis*

Introdução

As fibras acrílicas são muito importantes no âmbito têxtil por serem um substituto para a lã. São usadas também como substituto para o asbesto nos artigos de fibro-cimento. Entre as mais novas aplicações, citam-se fibras ocas para osmose reversa, ultrafiltração, fibras metalizadas, precursores de fibra de carbono, como comentado por Hobson e McPeters¹ e também por Ugboule². Todas estas aplicações exigem fibras acrílicas com composições e massas molares bem definidas. As fibras acrílicas são obtidas a partir da homopolimerização da acriloni-

trila ou de sua copolimerização com compostos vinílicos adequados.

Na prática industrial, as homopolimerizações e copolimerizações da acrilonitrila são conduzidas em reatores tanque constantemente agitados, operando em regime permanente tanto em meio solvente quanto em meio aquoso, segundo Frushour e Knorr³.

Os principais fatores que influenciam o processo de polimerização são o tipo de sistema redox empregado, a concentração de monômeros no reator, sua proporção relativa, o tempo de residência no reator e a temperatura da reação. De acordo com Garcia-Rubio *et al.*⁴, um dos fatores importantes no desen-

José Maria F. Marlet, Rhodia-Ster Fibras Ltda, Rua Pedro Rachid, nº 846, CEP 12211-180, São José dos Campos, SP; Edison Bittencourt, Departamento de Tecnologia de Polímeros da Faculdade de Engenharia Química da UNICAMP, CP 6066, CEP 13081-970, Campinas, SP.

volvimento e implementação de estratégias de produção e controle bem sucedidas para reatores de copolimerização é a disponibilidade de modelos cinéticos que descrevam adequadamente a taxa de polimerização e as propriedades do polímero resultante como funções das variáveis de processo.

Para a realização do presente trabalho, foram produzidas várias amostras de terpolímeros e copolímeros da acrilonitrila em um reator-tanque constantemente agitado, operando em regime permanente. As reações foram realizadas em meio aquoso em função da facilidade de troca térmica e da incidência reduzida de reações de transferência. Como variáveis importantes para o processo de polimerização foram adotados:

- a temperatura de reação;
- o tempo de residência no reator;
- as concentrações molares de acrilonitrila, acetato de vinila, 2-metil 1-propeno sulfonato de sódio, NaHSO_3 , KClO_3 e de Fe^{2+} na entrada do reator.

Durante a produção dos copolímeros e terpolímeros da acrilonitrila foram realizados balanços de massa e de energia, além da coleta de amostras da suspensão de polímero para posterior caracterização.

Como variáveis de resposta obtiveram-se:

- as taxas molares de consumo da acrilonitrila, acetato de vinila e 2-metil 1-propeno sulfonato de sódio;
- a taxa de terpolimerização ou copolimerização;
- massa molar ponderal média dos copolímeros e terpolímeros obtidos;
- as frações molares de acrilonitrila, acetato de vinila e 2-metil 1-propeno sulfonato de sódio nos copolímeros e terpolímeros acrílicos obtidos;
- a granulometria da suspensão esgotada e
- a produtividade do reator.

Foram obtidas curvas de regressão entre as variáveis independentes e as variáveis de resposta. O modelo cinético estatístico é constituído pelas curvas de regressão. A adequada utilização desse modelo cinético forneceu informações sobre a condução do processo de polimerização e do terpolímero obtido. Embora a fenomenologia do processo estudado seja extremamente complexa, mostra-se que o mesmo pode ser descrito por um conjunto de relações muito simples. Para a correta utilização da abordagem estatística faz-se necessário um conhecimento prévio

das variáveis importantes que interferem nos fenômenos estudados. Além disso é necessário saber distinguir entre uma equação de regressão que tenha algum sentido físico e um artefato matemático totalmente irreal. Como artefato matemático entenda-se uma equação matemática destituída de significado fenomenológico.

Tal critério de distinção será apresentado e aplicado ao modelo estatístico desenvolvido na "Parte II" deste artigo, a ser publicado posteriormente.

Experimental

Os ensaios foram conduzidos numa instalação piloto preparada para a produção de polímeros, copolímeros e terpolímeros da acrilonitrila e apresenta similaridade com instalações industriais existentes. As reações de polimerização são conduzidas em suspensão aquosa. Na Fig. 1 apresenta-se um esquema da instalação piloto. As partes principais da instalação piloto são um sistema de dosagem de reagentes, um reator-tanque constantemente agitado, um sistema de esgotamento para monômeros não reagidos, um filtro de tambor rotativo e um secador com circulação de ar por meio de sua esteira.

A reação de terpolimerização da acrilonitrila com o acetato de vinila e o 2-metil 1-propeno sulfonato de sódio é conduzida em suspensão aquosa, uma vez que o terpolímero obtido é insolúvel tanto nos monômeros empregados quanto na água. A dosagem da fase aquosa – dos constituintes do sistema redox e dos reagentes – é feita no sistema de dosagem. A água e os reagentes são submetidos a uma mistura prévia, enquanto que os constituintes do sistema redox são introduzidos diretamente no reator. A cor-

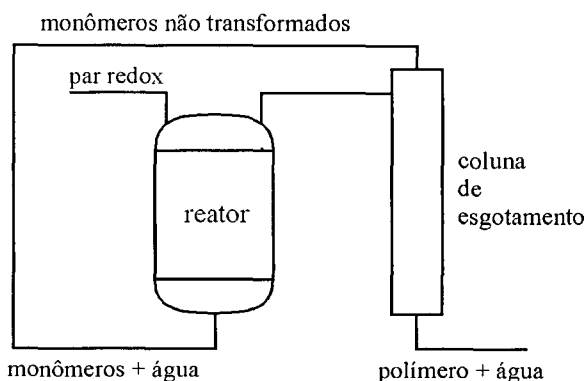


Figura 1. Esquema da instalação piloto empregada durante os ensaios de polimerização.

rente com água e os reagentes são introduzidos pelo fundo do reator.

A reação de terpolimerização ocorre no interior do reator. A suspensão de polímero com os monômeros não reagidos saem do reator por transbordamento. Essa suspensão denominada “ativa” vai para o sistema de esgotamento. No sistema de esgotamento é realizada a recuperação dos monômeros não transformados. O esgotamento é conseguido pela introdução de vapor de água na suspensão “ativa”, o que provoca a vaporização dos monômeros não transformados. Os vapores de monômeros são condensados e reintroduzidos no processo. A suspensão de polímero separada dos monômeros não transformados é chamada de suspensão esgotada. A separação do polímero da suspensão esgotada é feita por um filtro de tambor rotativo operando sob vácuo. O polímero separado no filtro é enviado para um secador com circulação de ar através de sua esteira. Após a secagem o polímero é ensacado e estocado. Maiores detalhes quanto ao funcionamento da instalação piloto e métodos analíticos empregados são descritos em Marlet⁵.

Resultados e Discussão

Foram testadas um total de 37 condições experimentais, de acordo com uma matriz de experimentos previamente estabelecida. Para cada condição experimental foram feitos cinco balanços de massa e cinco de energia. Os valores das variáveis independentes e das de resposta, a saber: a temperatura da reação T, o tempo de residência médio “TRES”, as concentrações molares de acrilonitrila CAN0, de

acetato de vinila CAVM0, de 2-metil 1-propeno sulfonato de sódio CSAL0, de clorato de potássio CCLO0 de bissulfito de sódio CBIS0 e de Fe²⁺ CFE0, as taxas molares de consumo de acrilonitrila RAN, de acetato de vinila RAVM e de 2-metil 1-propeno sulfonato de sódio RSAL, a taxa de polimerização “RP”, a massa molecular ponderal média MW, a composição dos polímeros em termos de frações molares de acrilonitrila FMOLAN, de acetato de vinila FMOLAVM e de 2-metil 1-propeno sulfonato de sódio FMOLSAL, a granulometria da suspensão de polímero GRANU e a produtividade do reator PROD foram padronizados de acordo com a relação:

$$Z_i = \frac{(X_i - X)}{S_x}$$

onde: Z_i = valor da variável codificada, X_i = valor da variável em unidades de engenharia, X = valor médio da variável e S_x = desvio padrão.

A padronização dos valores experimentais oferece as seguintes vantagens, segundo Domenech⁶: remove a unidade de medida das variáveis, facilita a interpretação dos coeficientes estimados do modelo, facilita os cálculos e melhora a precisão das estimativas dos coeficientes. Além das vantagens enumeradas também é preservado o processo industrial. Os balanços de massa e de energia foram feitos de forma a centralizar o foco de estudo somente no reator. Os balanços foram tratados com auxílio de uma planilha de cálculo Lotus 123. Para a análise de regressão entre as variáveis independentes e de resposta foram usados os valores médios dos balanços de massa e de energia para cada condição experimental. O suporte

Tabela 1. Coeficientes dos modelos de regressão obtidos e respectivos valores do coeficiente de correlação ajustado:

	RAN	RAVM	RSAL	RP	MW	FMOL AN	FMOL AVM	FMOL SAL	GRA NU	PROD
CTE.	0,00	0,00	0,03	0,00	-0,32	0,00	0,00	-0,06	-0,28	0,00
TRES	0,69	0,29		-0,70						-0,80
CAN°	-0,62			0,61		0,42	-0,43			0,47
CAVM°		-0,90			0,45	-1,01	1,01		0,48	
CSAL°			-0,83					0,87		
CFE°					-0,65					
CFE°^2					0,33					
CSAL°*CBIS°									0,41	
CBIS°*CFE°									0,41	
CAN°*CSAL°*CCLO°			-0,31					0,25		
R^2 ADJ.	0,96	0,93	0,88	0,95	0,80	0,92	0,92	0,88	0,73	0,93

estatístico foi fornecido pelos aplicativos *Statgraphics e Nemrod*.

Na Tabela 1 são apresentados os coeficientes dos modelos de regressão obtidos e os valores do coeficiente de determinação múltipla ajustado R^2_{adj} . Nas colunas têm-se as variáveis de resposta e nas linhas as variáveis independentes e suas interações.

Nas Figs. 2, 3, 4, 5 e 6 estão plotados os valores experimentais contra os calculados para a taxa de polimerização, as frações molares de acetato de vinila e de 2-metil 1-propeno sulfonato de sódio no terpolímero, a massa molar ponderal média e a produtividade do reator piloto. As variáveis das Figs. de 2 a 6 estão com unidades de engenharia para facilitar sua comparação com resultados de literatura⁷⁻¹⁰.

Os ensaios na instalação piloto foram feitos de modo a que toda a faixa de interesse industrial estivesse coberta. Da análise da Tabela 2 e das Figs. 2 a 6 pode-se observar que com equações de regressão bastante simples, conseguiu-se um ajuste muito bom para as variáveis de resposta. Os ensaios foram feitos de acordo com um planejamento fatorial fracionado, a saber, $2^{8-3} + 5$ pontos centrais = 37 condições experimentais. Se o

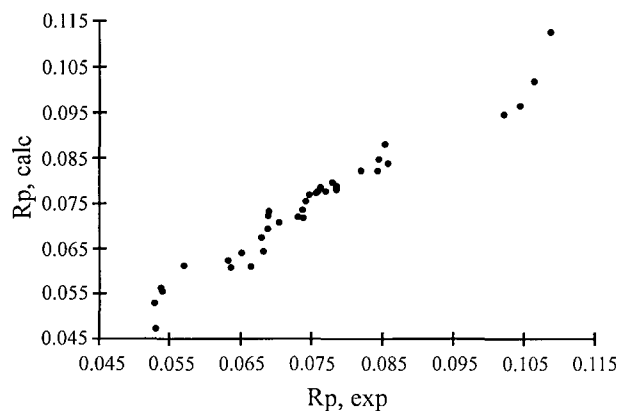


Figura 2. Taxa de polimerização (RP).

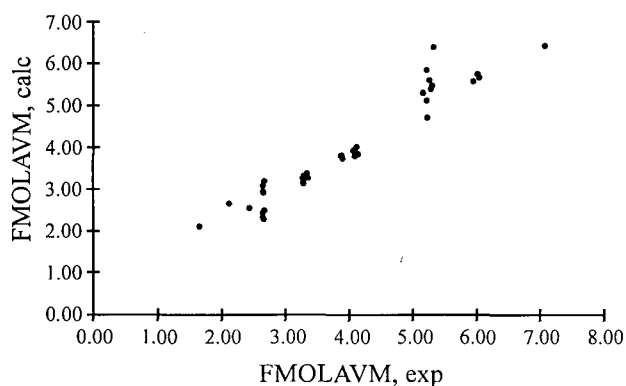


Figura 3. Fração molar de acetato de vinila no polímero (FMOLAVM).

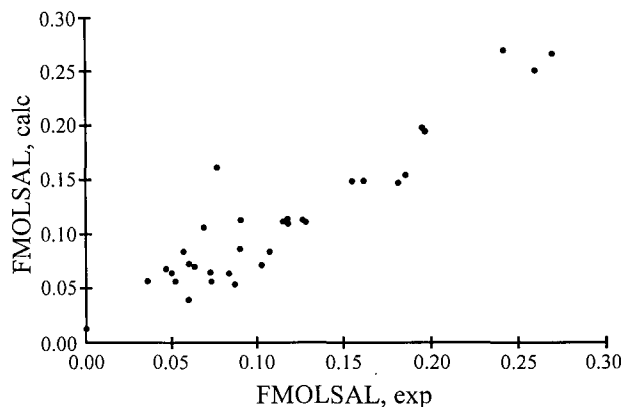


Figura 4. Fração molar de Sal 69 no polímero (FMOLSAL).

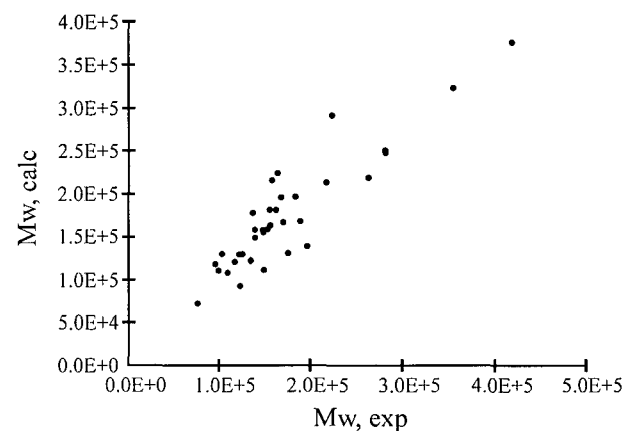


Figura 5. Massa molecular ponderal média (MW).

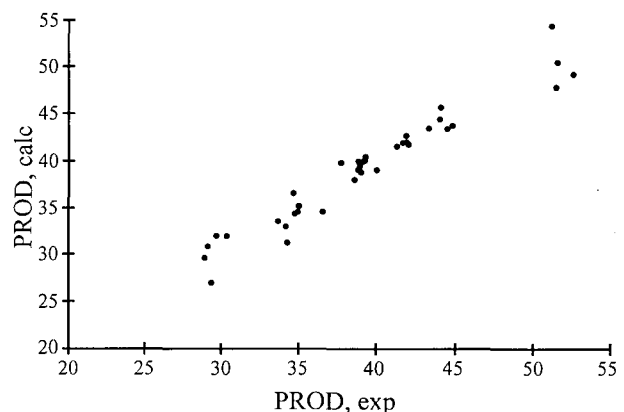


Figura 6. Produção horária do reator piloto (PROD).

planejamento tivesse sido totalmente hierarquizado teriam sido necessárias $3^8 = 6561$ condições experimentais.

Conclusões

a) Ensaíram-se $2^{8-3} + 5$ pontos centrais = 37 condições experimentais. Se o ensaio tivesse sido total-

mente hierarquizado teriam sido necessárias $3^8 = 6561$ condições experimentais.

b) A terpolimerização e a copolimerização da acrilonitrila estudadas neste trabalho são extremamente complexas do ponto de vista fenomenológico. Porém, o modelo cinético estatístico obtido é bastante simples.

c) O modelo cinético estatístico desenvolvido descreve de forma satisfatória a terpolimerização em suspensão aquosa da acrilonitrila com o acetato de vinila e com o 2-metil 1-propeno sulfonato de sódio e a copolimerização em suspensão aquosa da acrilonitrila com o acetato de vinila, iniciadas pelo sistema redox clorato/bissulfito/ion Fe.

d) A partir do modelo cinético estatístico é possível conhecer antecipadamente os níveis dos parâmetros na entrada do reator necessários para a produção de terpolímeros ou copolímeros à base de acrilonitrila, com composição e massa molar ponderal média fixados *a priori*.

Agradecimentos

Os autores agradecem à Rhodia-ster Fibras Ltda. pela permissão dos recursos humanos e materiais necessários à realização do presente trabalho, além de sua divulgação.

Referências Bibliográficas

1. Hobson, P.H.; Mcpeters, A.L. - "Acrylic and modacrylic fibers", In: Encyclopedia of Chemical Technology, editado por KIRK e Othmer, Londres: John Wiley and Sons, 355-386, (1985).
2. Ugbolue, S.C.O. - Textile Progress, editado por HARRISON, P.W., Southampon, vol. 20, 27-30, (1990).
3. Frushour, B.G.; Knorr, R.S. - "Acrylic fibers", In: Handbook Of Fiber Science And Technology, editado por LEWIN e PEARCE, Marcel Dekker Inc., vol. IV, 171-370, (1985).
4. Garcia-Rubio, L.H.; Macgregor, A.E; Hamielec, A.E. "Modelling and control of copolymerization reactors", in Computer Applications in Applied Polymer Science, American Chemical Society, cap. 6, 87-116, (1982).
5. Marlet, J.M.F. - Processo industrial de polimerização e copolimerização da acrilonitrila: abordagem experimental e modelagem estatística, Campinas, Univ. Estadual de Campinas, 1994, 212 p., (Doutorado).
6. Domenech, C.H. - Planejamento estatístico avançado (PEA1) apresentação do modelo linear, Rhodia S.A., relatório interno.
7. Bero, M.; Lacskowski, M.; Pstrocki, H. - Journal of Polymer Science: parte A, vol. 2, 5057-5074, (1964).
8. Ito, S. - Kobunshi Ronbunshu, vol. 42, n. 12, 865-874, (1985).
9. Gupta, D.C. - Journal of Applied Polymer Science, John Wiley and Sons, vol. 30, 4187-4191, (1985).
10. Burluk, Z.I.; Beber, N.N.; Kruptsov, B.K. - Zh. Khim., (1969).