



LICIANNE PIMENTEL SANTA ROSA

**AVALIAÇÃO DO EFEITO JOULE THOMSON EM  
SISTEMAS POLIMÉRICOS A ALTAS PRESSÕES**

SALVADOR

2014



UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA  
ESCOLA POLITÉCNICA  
PÓS GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA INDUSTRIAL

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO ACADÊMICO

**AVALIAÇÃO DO EFEITO JOULE THOMSON EM SISTEMAS  
POLIMÉRICOS A ALTAS PRESSÕES**

Autor (a): Licianne Pimentel Santa Rosa

Orientador (a): Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Karen Valverde Pontes

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Glória Meyberg Nunes Costa

A banca examinadora composta pelos membros abaixo aprovou esta dissertação:

---

Prof<sup>a</sup>. Karen Valverde Pontes, DSc.

PEI/Escola Politécnica/UFBA

---

Prof. Marcelo Embiruçu, DSc.

PEI/Escola Politécnica/UFBA

---

Prof. Fernando Luiz Pellegrini Pessoa, DSc.

COPPE/UFRJ

Salvador, 16 de abril de 2014.



A Edna Maria e João Santa Rosa, senhores da minha vida.

**DEDICO.**

A Solange Pondé Fraga Lima, querida Xoxó.

**OFEREÇO.**

# AGRADECIMENTOS

---

*“Talvez, em algum lugar, haja obras realizadas por uma pessoa só. Esta não foi uma delas.”*

(R. J. ELLORV)

A Deus pela minha existência e por Sua presença em minha vida.

Aos meus pais, Edna e João, e aos meus irmãos, Thiago, Charles e Junior, pela nossa vivência, pelos ensinamentos e pelo amor ofertado. A força do amor de vocês me guiou pela vida e me deu as asas que precisei e preciso sempre para voar.

À minha família, em especial a minha tia e madrinha Escileide pelo incentivo.

À Solange e toda sua família, em especial a Marta, por me acolherem de forma tão calorosa e por tornarem a minha estadia em Salvador a melhor e mais feliz possível.

À Karen Pontes e Glória Meyberg, minhas orientadoras, que se completam e representam meus referenciais de seriedade, comprometimento e profissionalismo. Sempre me atenderam com o coração aberto, disposição, entusiasmo, paciência e, especialmente, boa vontade. Tenho certeza de que essa dupla não mediu esforços para desenvolver todas as atividades inerentes à construção deste trabalho e, por isso, eu lhes sou inteiramente grata.

A Aline Peixoto, pela presteza, amizade e pelo apoio em todas as ideias geniais.

À Epa, Laio, Tay, Gaby e Gabriel, por existirem.

À Yuri Guerrieri e Pedro Luiz por todos os esclarecimentos.

Às amizades realizadas nesse período e que levarei por toda a vida: Luiza Castro, Maíra Oliveira e Simone Costa.

À Braskem, em especial aos engenheiros Wendell Santos e Alessandra Penariol pela preciosa contribuição ao disponibilizar os dados e as informações operacionais.

À CAPES pelo apoio financeiro.

À cidade de São Salvador; não passas de promessas...



## NO DIA EM QUE EU SAÍ DE CASA

JOEL MARQUES

*No dia em que eu saí de casa minha mãe me disse:*

*- Filho, vem cá!*

*Passou a mão em meus cabelos olhou em meus olhos começou falar:*

*- Por onde você for eu sigo com meu pensamento sempre onde estiver*

*Em minhas orações eu vou pedir a Deus que ilumine os passos seus...*

*Eu sei que ela nunca compreendeu*

*Os meus motivos de sair de lá*

*Mas ela sabe que depois que cresce*

*O filho vira passarinho e quer voar...*

*Eu bem queria continuar ali*

*Mas o destino quis me contrariar*

*E o olhar de minha mãe na porta*

*Eu deixei chorando a me abençoar...*

*A minha mãe naquele dia me falou do mundo como ele é*

*Parece que ela conhecia cada pedra que eu iria por o pé*

*E sempre ao lado do meu pai da pequena cidade ela jamais saiu*

*Ela me disse assim:*

*- Meu filho vá com Deus que este mundo inteiro é seu...*



Resumo da Dissertação apresentada ao PEI/UFBA como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências (M.Sc.).

## **AVALIAÇÃO DO EFEITO JOULE THOMSON EM SISTEMAS POLIMÉRICOS A ALTAS PRESSÕES**

Licianne Pimentel Santa Rosa

Orientadores: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Karen Valverde Pontes

Prof. Dr<sup>a</sup>. Glória Meyberg Nunes Costa

No processo de produção do EVA poli(etileno-co-acetado de vinila) ocorre formação do ácido acético na válvula de descarga do reator pela degradação térmica do EVA em decorrência do efeito Joule Thomson. Esse ácido formado compromete a segurança operacional e provoca pontos de corrosão na planta, sobretudo quando reciclado para o reator. Para garantir a operação segura e eficiente, portanto, faz-se necessário investigar a relação entre as condições operacionais na válvula e a quantidade de ácido formado, visando à sua minimização. Neste contexto, esta dissertação propõe um modelo matemático que relaciona a variação da temperatura com a pressão na saída da válvula de descarga do reator de polimerização do EVA para monitoramento da quantidade de ácido acético. Para tanto modelou-se o efeito Joule Thomson visando obter isentálpicas que fornecem a temperatura de estrangulamento *versus* a pressão na válvula. Conhecendo-se, do histórico de dados operacionais, a relação entre geração de ácido e temperatura, foi possível correlacionar a taxa de geração de ácido em função do diferencial de pressão na válvula sob diferentes condições operacionais. Vale ressaltar a contribuição científica deste trabalho no que se refere à modelagem do efeito Joule Thomson a sistemas poliméricos, assunto escasso na literatura, sobretudo para a produção do EVA. O modelo desenvolvido representa uma importante contribuição técnica à planta, pois é uma ferramenta bastante útil para tomada de decisão, permitindo definir, dentre outras coisas, se a corrente de saída da reação pode ou não ser reciclada, além de possibilitar, através de um analisador virtual, o monitoramento da quantidade de ácido acético formada.

**Palavras-chave:** EVA, Ácido acético, Joule Thomson, ferramenta para tomada de decisão.

Abstract of the Master Thesis presented to PEI/UFBA as part of the requirements needed to obtain the degree of Master in Science (M.Sc.).

## **Evaluation of joule-thomson's effect in polymeric systems at high pressures**

Licianne Pimentel Santa Rosa

Advisor (a): Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Karen Valverde Pontes

Prof. Dr<sup>a</sup>. Glória Meyberg Nunes Costa

In the production process of EVA ( Ethylene Vinyl Acetate ), there is a formation of acetic acid on the discharge valve of the reactor by thermal degradation of EVA due to the Joule Thomson effect. When this happens, this acid compromises the safety and causes corrosion points on the plant, especially when recycled for the reactor. So, to ensure a safe and efficient operation, it is necessary to investigate the relation between the valve's operating conditions and the amount of acid formed, aiming to minimize its erosion. In this context, the present thesis proposes a mathematical model that relates the variation of temperature with the pressure on its way out of the discharge valve of the EVA's polymerization reactor to monitor the amount of acetic acid. For this reason, the Joule Thomson effect got modeled in order to obtain isenthalpic that provides throttling temperature versus pressure's differential on the valve. By knowing the historical operational data the relation between temperature and acid generation, it was possible to correlate the rate of acid generation in function of the pressure differential on the valve under different operational conditions. It is important to emphasize the scientific contribution of this work in relation to the modeling of the Joule Thomson polymeric systems , sparse literature on the subject , mainly for the production of EVA . The model represents an important technical contribution to the plant as it is a very useful tool for decision making , allowing you to define , among other things , if the output current of the reaction cannot be recycled or not the remaining reagents , and enables studies optimization of tabs on the train .

**Keywords:** EVA, acetic acid, Joule-Thomson, decision-making tool.

# ÍNDICE DE FIGURAS

---

FIGURA I.1- FLUXOGRAMA REPRESENTATIVO DAS ETAPAS PARA REALIZAÇÃO DESSE TRABALHO.....	5
FIGURA II.1- FAMÍLIA DOS POLIETILENOS. (FONTE: GARCIA, 2012).....	6
FIGURA II.2- FLUXOGRAMA DO PROCESSO DE PRODUÇÃO DE POLIETILENO A ALTA PRESSÃO. (FONTE: FOLIE, 1996) .....	8
FIGURA II.3- REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DA POLIMERIZAÇÃO POR ADIÇÃO DO POLIETILENO.(FONTE: FOLIE,1996) .....	10
FIGURA II.4- RAMIFICAÇÕES DO PEBD. (FONTE: CANEVAROLO, 2006) .....	11
FIGURA II.5: REAÇÃO DA PRODUÇÃO DO EVA (FONTE: PEACOCK, 2000)..	12
FIGURA II.6: RAMIFICAÇÕES DO EVA (FONTE: PEACOCK, 2000). .....	12
FIGURA III.1- FLUXOGRAMA SIMPLIFICADO DO PROCESSO DE ESTRANGULAMENTO NA PRODUÇÃO DE EVA .....	19
A FIGURA III.2- REPRESENTAÇÃO DO COMPORTAMENTO DO FLUIDO AO PASSAR POR UM ESTRANGULAMENTO (FONTE: MOURA, 2013). .....	22
FIGURA III.3 - PERFIL DA PRESSÃO DO FLUIDO NA ENTRADA E NA SAÍDA DA VÁLVULA (FONTE: MOURA, 2013).....	23
FIGURA III.4 - ETAPAS PARA O CÁLCULO DA ENTALPIA RESIDUAL. ....	25
FIGURA III.5- DESCRIÇÃO DAS FORÇAS DE ATRAÇÃO E REPULSÃO DA TEORIA DA PERTURBAÇÃO. (1)FLUIDO COMO ESFERA RÍGIDA, (2) FORÇA DE ATRAÇÃO ENTRE AS MOLÉCULAS, (3) FORMAÇÃO DE CADEIAS COM SEGMENTOS DE ESFERAS RÍGIDAS, (4) FORÇAS DE ASSOCIAÇÃO ENTRE AS MOLÉCULAS.....	33
FIGURA III.6- MODELO MOLECULAR DE UM COPOLÍMERO COMPOSTO PELOS SEGMENTOS TIPO A E B (FONTE: GROSS <i>ET AL.</i> , 2003). .....	36
FIGURA IV.1- VOLUME ESPECÍFICO DO ETILENO COMPARADO COM VALORES EXPERIMENTAIS DE BOOKIS <i>ET AL.</i> (2002).....	46

FIGURA IV.2- VOLUME ESPECIFICO PARA O ETILENO COMPARADO COM PERRY (1999): (A) 10 ATMOSFERAS E (B) 100 ATMOSFERAS. ....	47
FIGURA IV.3- VOLUME ESPECIFICO PARA O ETILENO COMPARADO COM PERRY (1999): (A) 200 ATMOSFERAS E (B) 300 ATMOSFERAS. ....	47
FIGURA IV.4- VOLUME ESPECIFICO PARA O ACETATO DE VINILA COMPARADO COM WISNIAK (2008) .....	48
FIGURA IV.5 - VOLUME ESPECIFICO DA MISTURA DE ETILENO E ACETATO DE VINILA COMPARADO COM PRASAD (1999) .....	49
FIGURA IV. 6 – VOLUME ESPECÍFICO PARA O PEBD COMPARADO COM BOOKIS (2002).....	49
FIGURA IV.7 – VOLUME ESPECÍFICO PARA MISTURA ETILENO/PEBD COMPARADO SIMULAÇÕES REALIZADAS NO ASPEN PLUS®.....	50
FIGURA IV.8- VOLUME ESPECÍFICO PARA O EVA-18. TEMPERATURA DE 385,15 K (A) E TEMPERATURA DE 405,15 K K (B). ....	51
FIGURA IV.9- VOLUME ESPECÍFICO PARA O EVA-28. TEMPERATURA DE 385,15 K (A) E TEMPERATURA DE 405,15 K K (B). ....	52
FIGURA IV.10- VOLUME ESPECÍFICO PARA O EVA-40. TEMPERATURA DE 385,15 K (A) E TEMPERATURA DE 405,15 K K (B). ....	52
FIGURA IV.11- ENTALPIA RESIDUAL PARA O BENZENO COMPARADO COM PRAUSNITZ (1977). ....	53
FIGURA IV.12- ENTALPIA RESIDUAL PARA O PROPANO COMPARADO COM PRAUSNITZ (1977). ....	54
FIGURA IV.13- CALCULO DA TEMPERATURA DE ESTRANGULAMENTO DO ETILENO COMPARADO COM GOOT <i>ET. AL.</i> (1947) .....	56
FIGURA IV.14- TEMPERATURA DE ESTRANGULAMENTO PARA A MISTURA ETANO/METANO COMPARADO COM BUDENHOLZER (1939). (A) 38.4% DE ETANO E (B) 62.5% DE ETANO E 84.9% EM PESO DE ETANO. ....	57
FIGURA IV.15- CÁLCULO DA TEMPERATURA DE ESTRANGULAMENTO PARA MISTURAS DE ETILENO/PEBD-1 COMPARADO COM AS SIMULAÇÕES REALIZADAS NO ASPEN (A) 10% EM MASSA DE PEBD-1 E (B) 30% EM MASSA PEBD-1 .....	58
FIGURA IV.16- CÁLCULO DA TEMPERATURA DE ESTRANGULAMENTO PARA MISTURAS DE ETILENO/PEBD-2 COMPARADO COM AS SIMULAÇÕES	

REALIZADAS NO ASPEN (A) 10% EM MASSA PEBD-2 (B) 30% EM MASSA PEBD-2.....	58
FIGURA IV.17- AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DA COMPOSIÇÃO E DA PRESSÃO NA TEMPERATURA DE ESTRANGULAMENTO PARA MISTURAS DE ETILENO/PEBD (A) PEBD-1 E (B) PEBD-2. ....	60
FIGURA IV.18- CÁLCULO DA TEMPERATURA DE ESTRANGULAMENTO PARA MISTURAS DE ETILENO/ACETATO DE VINILA/EVA-1 (A) TEMPERATURA INICIAL DE 433.15 K (B) TEMPERATURA INICIAL DE 493.15 K.....	62
FIGURA IV.19- CÁLCULO DA TEMPERATURA DE ESTRANGULAMENTO PARA MISTURAS DE ETILENO/ACETATO DE VINILA/EVA-2 (A) TEMPERATURA INICIAL DE 433.15 K (B) TEMPERATURA INICIAL DE 493.15 K.....	62
FIGURA V.1- FLUXOGRAMA SIMPLIFICADO DO PROCESSO DE ESTRANGULAMENTO NA PRODUÇÃO DE EVA (FONTE: FOLIE, 1996).....	68
FIGURAV.2 –DEGRADAÇÃO DO EVA À FORMAÇÃO DE ÁCIDO ACÉTICO (PAOLI, 2008).....	69
FIGURA V.3 – GERAÇÃO DE ÁCIDO ACÉTICO EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA.....	71
FIGURA V.4- ISENTÁLPICA EM DIAGRAMA TP (FONTE: LOMONACO NETO, 2010).....	73
FIGURA V.5 –ISENTÁLPICAS PARA O SISTEMA EVA/AV/ETILENO COM AS COMPOSIÇÕES: COMPOSIÇÃO 1 ( $X_1$ ), COMPOSIÇÃO 2 ( $X_2$ ) E COMPOSIÇÃO 3 ( $X_3$ ). ....	76
FIGURA V.6 – GERAÇÃO DO ÁCIDO ACÉTICO <i>VERSUS</i> PRESSÃO DE SAÍDA DA VÁLVULA. ....	77

# ÍNDICE DE TABELAS

---

TABELA III.1- APLICAÇÕES DO MODELO PC-SAFT. ....	27
TABELA III.3- FRAÇÕES DE LIGAÇÃO, $\beta\alpha\beta$ , PARA COPOLÍMEROS A PARTIR DOS SEGMENTOS A E B. FONTE: GROSS <i>ET AL.</i> (2003). ....	39
TABELA IV.1 – FONTE DE DADOS PARA VALIDAÇÃO DO MODELO DA VÁLVULA DE DESCARGA DO REATOR EVA/PEBD.....	43
TABELA IV.2 – CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS PARA VALIDAÇÃO DO VOLUME ESPECÍFICO.....	45
TABELA IV.3 – CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS PARA A VALIDAÇÃO DO MODELO DO CÁLCULO DA TEMPERATURA DE ESTRANGULAMENTO.....	55
TABELA IV.4 – DESVIOS MÉDIOS NO CALCULO DA TEMPERATURA DE ESTRANGULAMENTO PARA O PEBD/ETILENO.....	59
TABELA IV.5 – COMPOSIÇÕES EM MASSA DO SISTEMA: EVA/ AV/ ETILENO .....	62
TABELA V. 1- COMPOSIÇÕES DO SISTEMA EVA/ETILENO/ACETATO DE VINILA[1].....	76

# ÍNDICE DE QUADROS

---

QUADRO II.1- TIPOS DE POLI(ETILENO-CO-ACETADO DE VINILA) . (FONTE: BRASKEM, 2012) .....	14
---	----

# LISTA DE ABREVIATURAS

---

AV	Acetato de vinila
EDE	Equação de estado
EVA	Poli(etileno-co-acetado de vinila)
HPS	<i>High Pressure Separator</i> (Separador de alta pressão)
JT	Joule Thomson
LPS	<i>Low Pressure Separator</i> (Separador de baixa pressão)
PC-SAFT	<i>Perturbed-Chain Statistical Associating Fluid Theory</i> (Teoria Estatística de Fluidos Associativos com Cadeia Perturbada)
PE	Polietilenos
PEAD	Polietileno de alta densidade
PEBD	Polietileno de baixa densidade
PELBD	Polietileno linear de alta densidade
PP	Polipropilenos
PS	Poliestirenos
PVC	Policloreto de vinila
PVT	Pressão Volume Temperatura
SAFT	<i>Statistical Associating Fluid Theory</i> (Teoria Estatística de Fluidos Associativos)
TDT	Teoria da perturbação

# LISTA DE SÍMBOLOS

---

$Q$	Quantidade de calor
$W$	Trabalho
$V$	Vazão mássica
$h$	Entalpia
$g$	Aceleração da gravidade
$Z$	Velocidade
$P$	Pressão
$C_p$	Calor específico
$T$	Temperatura
$Z$	Coefficiente de compressibilidade
$C_p^0$	Calor específico isobárico ideal
$A, B, C$ e $D$	Coefficientes da polinomial para determinação do calor específico
$\tilde{a}^{res}$	Energia livre de Helmholtz residual
$N$	Número total de moléculas
$k$	Constante de Boltzmann
$\tilde{a}^{disp}$	Energia livre de Helmholtz residual termo dispersão
$\tilde{a}^{hc}$	Energia livre de Helmholtz residual termo cadeia rígida
$m$	Diâmetro do segmento
$h^{res}$	Entalpia residual
$R$	Constante universal dos gases ideais
$k_{ij}$	Parâmetro de interação binária
$=C_2$	Etileno
$MW$	Peso molecular
$z$	Fração de segmento

$AA$	Ácido acético
$m_0$	Massa inicial
$m_t$	Massa final a massa em uma dado tempo
$m_f$	Massa em uma dado tempo
$G_{AA}$	Geração de ácido acético

# LISTA DE SÍMBOLOS GREGOS

---

$\varepsilon/k$	Parâmetro de energia do segmento
$\sigma$	Segmentos por cadeia
$v$	Volume molar
$\mu_{JT}$	Coefficiente joule thomson
$\Delta$	Delta

# SUMÁRIO

---

CAPÍTULO I- INTRODUÇÃO .....	1
I.1. MOTIVAÇÃO/ JUSTIFICATIVA .....	1
I.2. OBJETIVOS .....	2
I.3. METODOLOGIA .....	3
I.4. ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO .....	4
CAPÍTULO II- DESCRIÇÃO DO PROCESSO DE POLIMERIZAÇÃO DO ETILENO A ALTAS PRESSÕES .....	6
II.1. INTRODUÇÃO .....	6
II.2. PROCESSOS DE POLIMERIZAÇÃO DE ETENO A ALTAS PRESSÕES: EVA E PEBD .....	7
II.3. POLIETILENO DE BAIXA DENSIDADE: CARACTERÍSTICAS, PROPRIEDADES E APLICAÇÕES. ....	10
II.4. COPOLÍMERO DE POLI(ETILENO-CO-ACETADO DE VINILA) : CARACTERÍSTICAS, PROPRIEDADES E APLICAÇÕES.....	11
II.5. CONCLUSÕES .....	15
CAPÍTULO III- MODELAGEM DA VÁLVULA DE DESCARGA DO REATOR EVA/PEBD.....	18
III.1. INTRODUÇÃO.....	18
III.2. FORMULAÇÃO DO PROBLEMA - HIPÓTESES .....	19
III.3. EFEITO JOULE THOMSON .....	20
III.4. REVISÃO DA LITERATURA - EQUAÇÃO DE ESTADO PC-SAFT EMPREGADA EM SISTEMAS POLIMÉRICOS .....	26
III.5. EQUAÇÃO DE ESTADO PC-SAFT PARA HOMOPOLÍMEROS.....	32

III.5. EQUAÇÃO DE ESTADO PC- SAFT PARA COPOLÍMEROS.....	36
III.6. CONCLUSÕES.....	39
CAPÍTULO IV- VALIDAÇÃO DO MODELO PARA O CÁLCULO DA TEMPERATURA DE ESTRANGULAMENTO .....	42
IV.1. INTRODUÇÃO .....	42
IV.2. VALIDAÇÃO DO MODELO DA VÁLVULA DE DESCARGA DO REATOR EVA/PEBD.....	43
IV.3. VALIDAÇÃO DO MODELO PC-SAFT .....	44
IV.4. VALIDAÇÃO DA METODOLOGIA PROPOSTA PARA O CÁLCULO DE $T_2$ (EFEITO JOULE THOMSON).....	54
IV.5. CONCLUSÕES.....	63
CAPÍTULO V- ANALISADOR VIRTUAL PARA MONITORAMENTO DE SUB- PRODUTOS NA PRODUÇÃO DO EVA .....	65
V.1. INTRODUÇÃO.....	65
V.2. DESCRIÇÃO DO PROBLEMA .....	66
V.3. DESCRIÇÃO DO PROCESSO.....	67
V.4. RESULTADOS .....	75
V.5. CONCLUSÃO.....	79
CAPÍTULO VI- CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	81
VI.1. INTRODUÇÃO .....	81
VI.2. CONCLUSÕES.....	81
VI.3. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....	82
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	85
APÊNDICE A- EQUAÇÃO DE ESTADO PC-SAFT.....	91
A.1. MODELAGEM DA EQUAÇÃO PC-SAFT PARA HOMOPOLÍMEROS .....	91

A.2. EQUAÇÃO DE ESTADO PC-SAFT PARA COPOLÍMEROS..... 97

# CAPÍTULO I- INTRODUÇÃO

---

*Nada é tão nosso, quanto os nossos sonhos.*

FRIEDRICH NIETZSCHE

## **I.1. Motivação/ Justificativa**

A reação de copolimerização do eteno com acetato de vinila para formação do EVA (Poli(etileno-co-acetado de vinila) ) e a reação de polimerização do etileno para a formação do polietileno de baixa densidade (PEBD) se dão a altíssimas pressões, da ordem de 1.200 bar. A fim de permitir a separação do produto no separador de alta pressão, a descarga do reator é despressurizada através de uma válvula redutora de pressão para aproximadamente 250 bar. No caso do EVA, observa-se na prática industrial um aumento de temperatura na saída da válvula, provocando a degradação do polímero a ácido acético. Ao reciclar os reagentes, o ácido pode provocar pontos de corrosão nas linhas e equipamentos da planta, além de provocar pontos de explosão quando em contato com o catalisador. Para não comprometer a segurança do processo, os reagentes remanescentes contaminados pelo ácido são descartados como resíduos se a concentração do ácido formado for alta. Desta forma, o monitoramento da quantidade de ácido formado na válvula de descarga do reator representa uma potencial contribuição para a segurança e economia do processo.

Para investigar a geração de ácido na válvula de descarga, é necessário obter a variação da temperatura de saída em função do condições de pressão na válvula, ou seja, avaliar o efeito Joule Thomson. Na prática industrial, a variação de temperatura é estimada a partir do diagrama de Mollier para etileno puro, portanto uma aproximação grosseira que pode comprometer a confiabilidade da operação. Diante disso, esse trabalho propõe a modelagem da válvula de descarga do reator de EVA/PEBD, fornecendo uma correlação entre as condições de pressão na válvula e a quantidade de ácido formada a partir da degradação térmica do EVA. É importante ressaltar que a eficiência dos separadores está intimamente relacionada com as condições na saída da válvula. Desta forma, o modelo aqui proposto também pode ser usado para conhecer a relação entre a pressão no separador e a

quantidade de ácido gerado na degradação térmica do EVA. Logo, um modelo que correlacione a geração de ácido com as diferentes condições de pressão na válvula, sob diferentes condições de temperatura, constitui uma importante ferramenta para tomada de decisão em processos de produção de EVA. Além disso, o modelo aqui proposto representa um analisador virtual, que é uma alternativa muito eficiente para o monitoramento online da quantidade de ácido acético formado na degradação térmica do EVA. Logo, esta ferramenta permite definir estratégias operacionais, como reciclar ou não os reagentes remanescentes, além de possibilitar estudos de otimização no trem de separadores.

### **I.2. Objetivos**

#### *Objetivo Geral*

Desenvolver um modelo matemático relacionando a variação da temperatura e da pressão na válvula de descarga do reator de produção do EVA para monitoramento da quantidade de ácido acético formado na degradação térmica do polímero.

#### *Objetivos Específicos*

- ✓ Implementar um modelo termodinâmico para calcular volume específico e entalpia residual para um sistema contendo EVA, etileno e acetato de vinila;
- ✓ Determinar a temperatura de saída da válvula de descarga a partir do efeito Joule Thomson;
- ✓ Mapear o teor de ácido acético proveniente da degradação térmica do EVA em função das pressões antes e depois da válvula de descarga do reator;
- ✓ Desenvolver uma ferramenta para tomada de decisão a partir da correlação entre o teor de ácido acético e as condições de pressão antes e depois da válvula de descarga do reator.

### I.3. Metodologia

A degradação térmica do EVA, com a conseqüente formação de ácido acético, se inicia logo após a válvula de descarga do reator, devido ao aumento de temperatura provocado pelo efeito Joule Thomson. A modelagem do efeito Joule Thomson nesse trabalho é realizada através do conceito de entalpia residual, visando calcular a temperatura de saída da válvula e não apenas conhecer se o fluido aquece ou resfria após o processo de estrangulamento. Para o cálculo da entalpia residual para a mistura EVA/etileno/acetato de vinila utilizou-se a equação de estado PC-SAFT (*Perturbed-Chain Statistical Associating Fluid Theory*) devido a sua grande capacidade de predição de propriedades para sistemas poliméricos, conforme relatos na literatura (Gross *et al.*, 2003; Gross e Sadowski, 2002; Arce e Aznar, 2005; Costa *et al.*, 2010).

Para investigar a geração de ácido, correlacionou-se a quantidade de ácido com a pressão na saída da válvula, para uma dada condição de pressão e temperatura a montante. Para tanto, foi desenvolvido inicialmente um modelo para cálculo das isotérmicas que correlacionam a temperatura a jusante da válvula com a condição de pressão antes e depois do estrangulamento a partir do cálculo do efeito Joule Thomson. A geração de ácido pôde ser então correlacionada com esta temperatura a partir de correlações industriais..

Desta forma, no cenário industrial, a partir de medições de pressão na saída da válvula, é possível estimar a quantidade de ácido formado, e assim decidir se a corrente pode ou não ser reciclada para o reator. Portanto, o modelo aqui desenvolvido representa uma ferramenta de tomada de decisão para a engenharia de processos com potencial para minimização de resíduos e aumento da eficiência e da segurança do processo. Ressalta-se ainda que este modelo também serve como um analisador virtual para monitoramento da quantidade de ácido formada e base para tomada de decisões em relação à pressão do separador, já que as condições de temperatura e pressão são fundamentais para a eficiência do processo de separação a jusante.

#### **I.4. Estrutura da dissertação**

Este trabalho é composto de mais cinco capítulos, além deste de Introdução, de uma seção de referências bibliográficas e de um apêndice.

O Capítulo II tem como objetivo fazer a descrição do processo de produção do Poli(etileno-co-acetado de vinila) e do Polietileno de Baixa Densidade (PEBD). Além disso, são apresentados aspectos gerais, características, propriedades e aplicações do EVA.

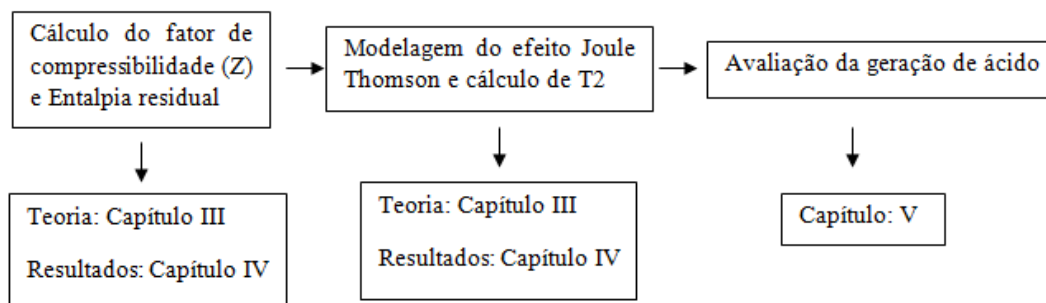
O Capítulo III tem como objetivo propor um modelo para representar a válvula de descarga do reator EVA/PEBD. Esse modelo proposto é baseado no conceito de entalpia residual, calculada a partir de uma equação de estado. Inicialmente, realiza-se uma revisão na literatura e uma descrição sobre a equação de estado PC-SAFT. As seções seguintes são destinadas ao efeito Joule Thomson, inicialmente apresentando-se uma breve revisão da literatura, seguida da sua modelagem. Esse capítulo é finalizado com a apresentação da metodologia proposta nesse trabalho para o cálculo da temperatura de estrangulamento utilizando o conceito de entalpia residual.

O Capítulo IV é dedicado à apresentação dos resultados obtidos na validação do modelo da válvula de descarga do reator EVA/PEBD. Inicialmente são apresentados os resultados da validação da equação de estado, seguidos da validação da metodologia proposta para o cálculo do efeito Joule Thomson e conseqüentemente valores de temperaturas de estrangulamento.

O Capítulo V apresenta um estudo da reação de degradação térmica do EVA à ácido acético. Primeiramente, são expostas as condições em que essa reação ocorre, bem como uma descrição desse processo. Posteriormente, realiza-se uma revisão da literatura dos modelos para degradação térmica do EVA. Por fim, apresenta-se uma ferramenta de tomada de decisão que correlaciona a geração de ácido com a pressão e a temperatura do processo.

Finalmente, o Capítulo VI sintetiza as conclusões obtidas nesta dissertação e traz sugestões para trabalhos futuros.

Sendo assim, a Figura I.1 representa, de forma resumida, um fluxograma indicando as etapas necessárias para a realização desse trabalho bem como os capítulos em que elas estão.



**Figura I.1-** Fluxograma representativo das etapas para realização desse trabalho.

## CAPÍTULO II- DESCRIÇÃO DO PROCESSO DE POLIMERIZAÇÃO DO ETILENO A ALTAS PRESSÕES

*“A percepção do desconhecido é a mais fascinante das experiências. O homem que não tem olhos abertos para o mistério passará pela vida sem ver nada.”*

ALBERT EINSTEIN

### II.1. Introdução

O polietileno teve sua produção iniciada na década de 1950 e dentre os polímeros é o que possui mais ampla utilização devido a seu baixo custo, características físicas, químicas e elétricas. Dependendo das condições reacionais e do sistema catalítico empregado, uma diversidade de resinas de polietileno pode ser produzida. As formas mais conhecidas são: polietileno de baixa densidade (PEBD), polietileno de alta densidade (PEAD) e polietileno linear de baixa densidade (PELBD). A diversidade dos polietilenos é apresentada na Figura II.1.

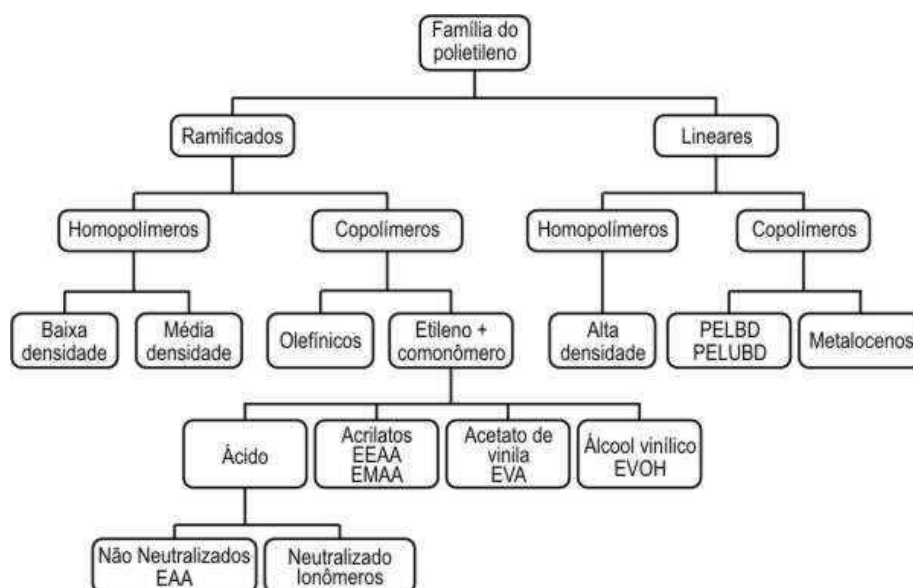


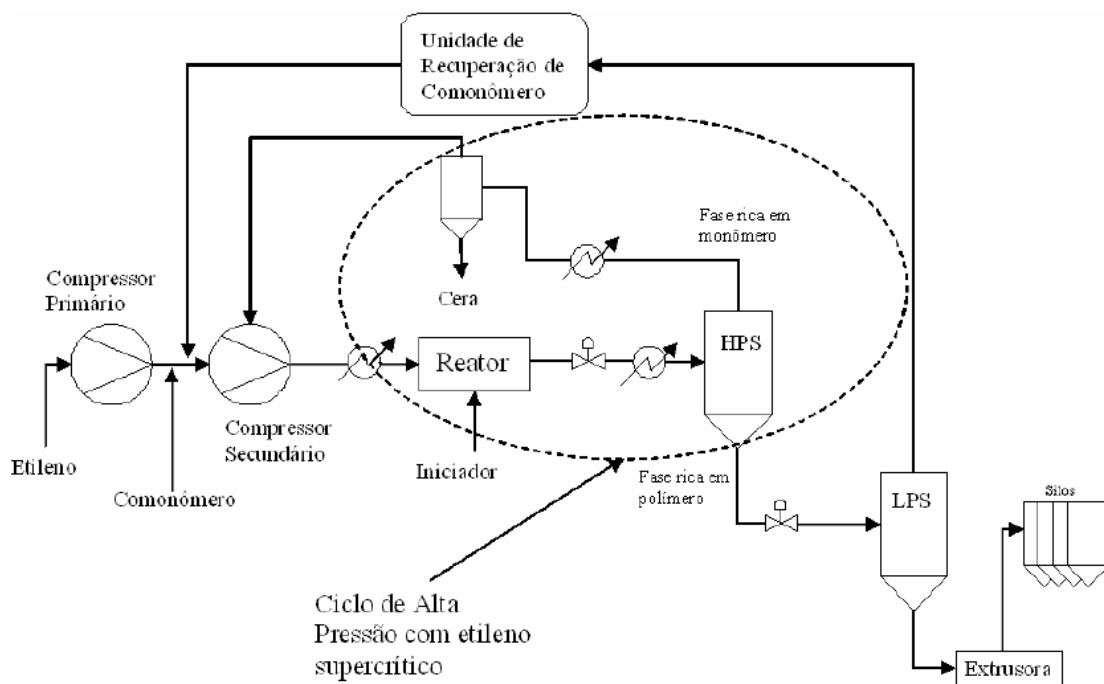
Figura II.1- Família dos Polietilenos. (Fonte: Garcia, 2012)

Com base nos polietilenos apresentados na Figura II.1, as resinas objeto de estudo dessa dissertação são: o EVA (Poli(etileno-co-acetado de vinila) ) e o PEBD (Polietileno de baixa densidade). Ambos são produzidos em planta de polimerização a alta pressão, sendo que o EVA é formado pela copolimerização do etileno com acetado de vinila (AV). Alguns aspectos da produção desses polímeros de alta pressão precisam ser melhor compreendidos, dentre eles o problema de degradação térmica do EVA a ácido acético. A presença do ácido na corrente de reagentes remanescentes que é reciclada ao reator acarreta dois problemas: 1) corrosão nas tubulações e nos equipamentos; 2) reação com o catalisador (coquetel de peróxidos), gerando pontos de explosão e, por consequência, comprometendo a segurança operacional do processo. Sendo assim, realizar o monitoramento da quantidade de ácido formado na degradação do EVA a partir das condições de temperatura e pressão na descarga do reator é o foco principal dessa dissertação.

Neste contexto, este capítulo tem como objetivo apresentar uma descrição sucinta da planta de polimerização de etileno a alta pressão com foco na produção de PEBD e EVA, bem como as principais características e propriedades dessas resinas. Inicialmente é descrito o processo de produção de PEBD e EVA, destacando-se as semelhanças e diferenças na produção de cada um deles, depois Discute-se sobre o problema de degradação térmica do EVA, foco principal desta investigação. Em seguida são apresentadas características, propriedades e aplicações do PEBD e do EVA. Por fim, realiza-se a conclusão desse capítulo.

## **II.2. Processos de polimerização de eteno a altas pressões: EVA e PEBD**

O processo de polimerização do etileno a alta pressão inclui três unidades básicas: 1) a unidade de compressão; 2) o reator e 3) o sistema de separação do produto (MARANO, 1976). Um fluxograma simplificado da produção de polietileno de baixa densidade e do poli(etileno-co-acetado de vinila) é mostrado na Figura II.2.



**Figura II.2-** Fluxograma do Processo de Produção de Polietileno a Alta Pressão.  
(Fonte: Folie, 1996)

Conforme pode ser observado na Figura II.2, a alimentação dos reagentes ocorre através de dois compressores, pois a pressão de operação do reator varia de 1200 a 2000 bar. Esta seção de alimentação é quem diferencia o processo de obtenção do PEBD do EVA. Quando se trata de produção de PEBD, etileno fresco e reciclado representam as correntes de alimentação. No caso do EVA, os reagentes etileno e acetato de vinila (AV) são inseridos no processo através de três correntes: a da carga fresca de etileno, a carga fresca de AV, e a corrente de reciclo que entra no processo apenas quando o seu teor de ácido acético, resultante da degradação do EVA, for inferior a 2000 ppm. As correntes se juntam em um misturador antes de alimentar o reator.

Após compressão, os reagentes passam por um trocador de calor para resfriar a corrente de alimentação do reator, pois esta temperatura é determinante na conversão da reação. Para um aumento de conversão, o diferencial de temperatura deve ser o máximo possível.

A polimerização pode ser realizada em reatores agitados tipo autoclave, com único estágio ou múltiplos estágios, ou em reatores tubulares. O calor da reação é removido através das paredes do reator por um fluido refrigerante que passa pela jaqueta. Apenas cerca de metade do calor de reação é normalmente removido através

das paredes do reator, o que resulta na operação não-isotérmica. Reatores tipo autoclave geralmente são constituídos por vasos agitados que operam sob condições de temperatura e pressão controladas.

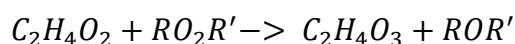
Como pode ser visualizado na Figura II.2, a descarga do reator é despressurizada através de uma válvula redutora de pressão para 150-250 bar para permitir a separação do produto dos reagentes remanescentes no separador de alta pressão (HPS, *High Pressure Separator*).

O polímero fundido e o gás não reagido são separados na seção de separação. Primeiro, o gás não reagido é separado por força gravitacional no HPS. O polímero vai para o fundo do vaso e o gás sai pelo topo, sendo que uma grande quantidade de gás é arrastada junto com o polímero para o fundo do separador. O gás não reagido que sai pelo topo do vaso é resfriado e posteriormente as ceras (oligômeros) são removidas. A corrente de fundo do HPS, rica em polímero, é encaminhada para uma segunda etapa de separação, dessa vez a pressões próximas à atmosférica, em um separador de baixa pressão (*LPS, Low Pressure Separator*). O topo do LPS é enviado à sucção do compressor primário, de baixa pressão, e é recirculado para o reator. Finalmente, o polímero extrudado é granulado (peletizado) sob água, e as partículas são secas e estocadas em silos que são continuamente purgados com ar.

Um problema típico de consequências muito graves que ocorre no processo de produção do EVA é a formação do ácido acético após estrangulamento na descarga do reator. A degradação do EVA ocorre devido ao aumento de temperatura na válvula em consequência da brusca redução de pressão à entalpia constante, efeito denominado Joule Thomson. Segundo referências industriais (Sumitomo, 1989), a depender da quantidade de ácido formado, a corrente dos reagentes poderá ter dois destinos:

- 1) Reciclo após o trem de separação;
- 2) Descarte caso a concentração de ácido for superior a 2000ppm.

Na alternativa número 1 o ácido reciclado provoca corrosão nas tubulações e nos equipamentos, além de poder reagir com o catalisador, um coquetel de peróxidos, gerando pontos de explosão e, por consequência, comprometendo a segurança operacional do processo. A reação do ácido acético com o peróxido é descrita por:



onde  $C_2H_4O_2$  é o ácido acético,  $RO_2R'$  catalisador peróxido, e  $C_2H_4O_3$  o peróxido de ácido acético. Quando o peróxido de ácido acético é submetido a temperaturas maiores que  $110^\circ C$ , ele poderá se decompor e provocar explosões no reator.

Diante do exposto, a principal motivação desse trabalho é realizar o monitoramento da produção de ácido sob diferentes condições operacionais. A principal contribuição desse trabalho é o fornecimento de um modelo matemático que serve como ferramenta para tomada de decisão na engenharia de processos. Através desta ferramenta é possível definir estratégias operacionais, como reciclo ou não dos reagentes remanescentes. Outra potencialidade deste modelo é a possibilidade de aplicá-lo para modelagem e otimização do trem de separação, uma vez que as condições operacionais deste trem são intimamente ligadas às condições de temperatura e pressão a montante da válvula de descarga do reator.

### II.3. Polietileno de Baixa densidade: características, propriedades e aplicações.

A fabricação do polietileno convencionalmente ocorre a partir do monômero etileno ( $C_2H_4$ ), que se encontra no estado gasoso. Nessa reação, a dupla ligação em cada molécula de etileno ‘se rompe’ e dois dos elétrons originalmente nessa ligação são usados para formar uma nova ligação simples C — C com duas outras moléculas de etileno, de forma a se obter macromoléculas de massa molecular elevada (polímero), Figura II.3. A polimerização que ocorre pelo acoplamento de monômeros usando suas ligações múltiplas é chamada polimerização por adição.



**Figura II.3-** Representação esquemática da polimerização por adição do polietileno.(Fonte: Folie,1996)

#### II.3.1. Características e Propriedades

O Polietileno de Baixa Densidade (PEBD) tem uma estrutura com cadeias longas e aleatórias, com ramificação nas ramificações. As ramificações curtas não são uniformes em comprimento, mas têm 4 ou 2 átomos de carbono de comprimento. As ramificações etila provavelmente ocorrem aos pares, e pode haver algum conglomerado de outras ramificações (Figura II.4).



**Figura II.4-** Ramificações do PEBD. (Fonte: Canevarolo, 2006)

O PEBD tem uma combinação única de propriedades: tenacidade, alta resistência ao impacto, alta flexibilidade, boa processabilidade, estabilidade e propriedades elétricas notáveis. Apesar de ser altamente resistente à água e a algumas soluções aquosas, inclusive a altas temperaturas, o PEBD é atacado lentamente por agentes oxidantes. Além disso, solventes alifáticos, aromáticos e clorados causam inchamento à temperatura ambiente. O PEBD é pouco solúvel em solventes polares como álcoois, ésteres e cetonas (Doak, 19986).

A permeabilidade à água do PEBD é baixa quando comparada a de outros polímeros. A permeabilidade a compostos orgânicos polares como álcool ou éster é muito mais baixa do que aos compostos orgânicos apolares como heptano ou éter dietílico.

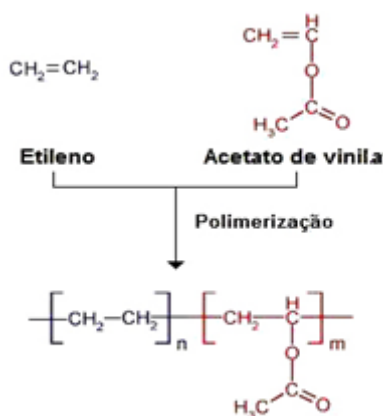
### *II.3.2. Aplicações*

O PEBD pode ser processado por extrusão, moldagem por sopro e moldagem por injeção. Assim sendo, é aplicado como filmes para embalagens industriais e agrícolas, filmes destinados a embalagens de alimentos líquidos e sólidos, filmes laminados e plastificados para alimentos, embalagens para produtos farmacêuticos e hospitalares, brinquedos e utilidades domésticas, revestimento de fios e cabos, tubos e mangueiras.

## **II.4. Copolímero de poli(etileno-co-acetado de vinila) : características, propriedades e aplicações**

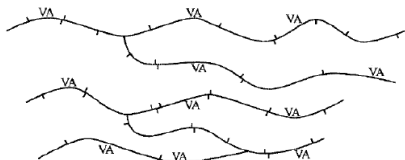
Copolímeros de poli(etileno-co-acetado de vinila) pertencem à classe das especialidades elastoméricas. As primeiras patentes deste tipo de material datam de 1938, mas somente após 1958 o processo de polimerização foi otimizado e os primeiros

grades comerciais tornaram-se disponíveis. A reação de polimerização do etileno com o AV é mostrada na Figura II.5.



**Figura II.5:** Reação da produção do EVA (Fonte: Peacock, 2000).

As cadeias resultantes são completamente saturadas, como pode ser visto na Figura II.6. Portanto, o copolímero apresenta propriedades como boa resistência à temperatura, intempéries, ozônio e, dependendo do teor de AV, também resistência à óleo (Encinas, 2011).



**Figura II.6:** Ramificações do EVA (Fonte: Peacock, 2000).

#### II.4.1. Características e propriedades do EVA

Dentre as principais características apresentadas pelos copolímeros de etileno-acetato de vinila, podem ser citadas:

- Excelente flexibilidade e tenacidade, de forma a manter as propriedades mecânicas mesmo quando estão sob temperaturas baixas;
- Boa elasticidade, em alguns casos semelhante à dos elastômeros;
- Resistência à quebra sob tensões ambientais muito superiores às apresentadas por outros materiais poliméricos e copolímeros;

- Não toxicidade, o que garante a sua vasta utilização em brinquedos e artigos para crianças;
- Facilidade em ser moldado: pode ser moldado por extrusão, injeção em placas e ainda termoformado em filmes (tubular) como também em placas..

Segundo Gorga (2003), as propriedades do EVA são determinadas basicamente pela quantidade de acetato de vinila incorporada ao EVA. Na produção do EVA, é possível variar o teor de acetato de vinila entre 2% a 45%, gerando assim várias resinas de EVA. No Brasil, atualmente são produzidas resinas com teor de acetato de vinila de, no máximo, 28%. De acordo com esta relação, o material apresenta características elastoméricas ou termoplásticas.

Quando o teor de acetato de vinila é baixo, o EVA apresenta propriedades similares ao polietileno de baixa densidade. Se comparado com PEBD de mesma massa molecular, o EVA apresenta maior valor de alongação na ruptura, maior resistência ao impacto e menor módulo e elasticidade. O Quadro II.1, mostra os diferentes tipos de EVA, produzidos no Brasil, bem como suas características de acordo com a variação das propriedades mencionadas acima.

Capítulo II- Descrição do processo de polimerização do etileno a altas pressões.

Produto	Descrição	Índice de Fluidez	Teor V.A. (%)	Aplicação
CN8092	CN8092 é um copolímero de etileno com acetato de vinila (EVA) que possui uma estrutura molecular que proporciona um fácil processamento, adesão, resiliência, baixa dureza, boas propriedades de barreira a gás e a umidade. É um polímero não-halogenado que apresenta excelente estabilidade térmica e baixo teor de oligômeros e mínima influencia nas propriedades organolépticas dos produtos	8,5 (190°C / 2,16kg)	15,5	Vedantes e Etiquetas
HM150	Resina semi-amorfa com médio teor de Acetato de Vinila, facilmente reticulável e com baixíssimo peso molecular. A adição do Evateno® HM-150 melhora a resistência à quebra sob tensão ambiental, flexibilidade e resistência à fadiga, proporcionando boa compatibilidade com outras resinas. Aditivado com antioxidante.	150 (190°C / 2.16kg)	20	Adesivos
HM2528	Resina semi-amorfa com alto teor de Acetato de Vinila, baixo peso molecular e boa compatibilidade com outras resinas e em blendas com termoplásticos, para melhorar a resistência à quebra sob tensão ambiental, resistência ao impacto e à fragilidade a baixas temperaturas. Aditivado com antioxidante.	25 (190°C / 2.16kg)	28	Adesivos
HM728	Resina semi-amorfa com alto teor de Acetato de Vinila, médio peso molecular e boa compatibilidade com outras resinas e em blendas com termoplásticos, para melhorar a resistência à quebra sob tensão ambiental, resistência ao impacto e à fragilidade a baixas temperaturas. Aditivado com antioxidante.	6 (190°C / 2.16kg)	28	Adesivos
TN2005	TN2005 é um copolímero de poli(etileno-co-acetado de vinila) (EVA), que apresenta alto peso molecular, elevada transparência, brilho e facilidade de processamento. Adicionalmente, o TN2005 apresenta excelente tenacidade, flexibilidade e boa soldabilidade a quente com baixa temperatura inicial de selagem. Permite a produção de filmes para uso agrícola, com elevada resistência ao rasgo e ao impacto, com uniformidade dimensional e capacidade para absorção e retenção de calor dentro de estufas agrícolas. Neste caso, é necessária a incorporação de aditivo estabilizador de luz UV (Anti UV).	0,5(190°C / 2.16kg)	13,5	Embalagem Flexível, filme agrícola
TN2006	TN2006 é um copolímero de poli(etileno-co-acetado de vinila) (EVA) que se caracteriza pelas elevadas propriedades mecânicas, alta flexibilidade e tenacidade mesmo quando submetida à baixa temperatura, combinada com excelentes propriedades de selagem e características óticas. Adicionalmente, apresenta boas propriedades de barreira à água. As propriedades reológicas permitem o processamento em equipamentos para filmes.	0,7 (190°C / 2.16kg)	18	Embalagem Flexível
TN2020	TN2020 é um copolímero de etileno com acetato de vinila (EVA), desenvolvido para atender, principalmente, ao segmento de embalagens multicamadas produzidas por processos de coextrusão e/ou laminação. Estruturas multicamadas empregando TN2020 podem ser irradiadas, com a finalidade de melhorar propriedades físicas tais como: adesão entre camadas, resistência à punctura e características de selagem a quente.	2 (190°C / 2.16kg)	8,5	Embalagem Flexível, filme termoencolhível

**Quadro II.1-** Tipos de Poli(etileno-co-acetado de vinila) . (Fonte: BRASKEM, 2012)

#### II.4.2. Aplicações do EVA

O EVA, como um termoplástico, pode ser moldado e tem amplas aplicações. Filmes de copolímero podem ser obtidos utilizando-se equipamentos bastante convencionais. Também podem ser extrusados na forma de tubos e perfis, em extrusoras usadas tanto para polietileno de baixa densidade como as utilizadas para PVC. Equipamentos convencionais para injeção e sopro também podem ser utilizados para o EVA. As principais aplicações do material são encontradas no setor de embalagens para alimentos em geral, laminação, filmes para agricultura, solas, entressolas, sandálias e na formulação de adesivos.

Na indústria calçadista, o EVA é normalmente utilizado sob a forma de placas expandidas, utilizadas no processo de estampagem para fabricação das solas, palmilhas, entressolas ou de artigos variados como viseiras e brinquedos. Os solados produzidos com EVA possuem densidades menores quando comparados ao PVC expandido, e apresentam células fechadas, o que diminui a absorção de água (Koopmans, 1982).

Um setor que tem despertado atenção mais recente é a produção de tintas e adesivos do tipo *hot melt*. Os sistemas *hot melt*, tanto em tintas como em adesivos, são sistemas sólidos a temperatura ambiente, sem solvente, e que necessitam de elevadas temperaturas para adequação de viscosidade. Usualmente o EVA utilizado em resinas *hot melt* têm 30 mol % em acetato de vinila na formulação (Muller, 2006).

#### II.5. Conclusões

Com base no exposto nesse capítulo, nota-se que os polietilenos produzidos a alta pressão, PEBD e EVA, são polímeros de grande interesse comercial devido à grande aplicabilidade. Alguns aspectos desses processos precisam ser mais bem compreendidos, como o estudo das condições de temperatura e pressão na válvula de descarga do reator. Tendo em vista a brusca redução de pressão através da válvula, observa-se um aumento de temperatura que favorece a degradação do EVA a ácido acético, o qual representa grande problema ao processo. Sendo assim, é de extrema importância se conhecer e otimizar as condições de temperatura e pressão na válvula de descarga, de modo que a rentabilidade e a segurança do processo sejam aumentadas.

Diante disso, o capítulo a seguir propõe uma abordagem para a modelagem da válvula redutora de pressão localizada na descarga do reator de produção de PEBD/EVA.



# CAPÍTULO III- MODELAGEM DA VÁLVULA DE DESCARGA DO REATOR EVA/PEBD

---

*“Os métodos são as verdadeiras riquezas.”*

FRIEDRICH NIETZSCHE

## III.1. Introdução

A modelagem termodinâmica apresenta um papel importante para simulações e desenvolvimento de processos químicos industriais. Esta modelagem pode utilizar como ferramenta modelos matemáticos conhecidos como equações de estado que são relações matemáticas envolvendo pressão, temperatura e composição. Este capítulo tem como objetivo apresentar a modelagem da válvula de descarga do processo de produção do EVA e do PEBD. O processo de estrangulamento que ocorre na válvula, com uma brusca queda de pressão em um processo isentálpico, é descrito pelo efeito Joule Thomson.

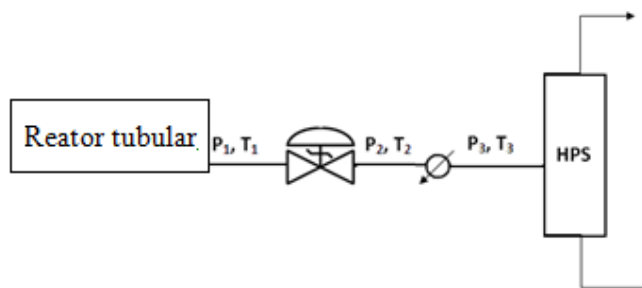
Para a determinação do coeficiente Joule Thomson e, portanto, da relação entre pressão e temperatura de estrangulamento, a metodologia proposta nesse trabalho utiliza o conceito de entalpia residual. Esta é calculada utilizando a equação de estado PC-SAFT (*Perturbed-Chain Statistical Associating Fluid Theory*, Teoria Estatística de Fluidos Associativos com Cadeia Perturbada), tendo em vista o sucesso desta equação para modelar sistemas poliméricos em uma diversidade de condições experimentais.

Inicialmente apresenta-se uma revisão da literatura do efeito Joule Thomson e a sua descrição matemática. Em seguida, a metodologia para o cálculo da temperatura de estrangulamento proposta por este trabalho é apresentada. Posteriormente, realiza-se

uma revisão bibliográfica da equação de estado PC-SAFT bem como sua breve descrição. Por fim, realiza-se a conclusão do capítulo.

### III.2. Formulação do problema - hipóteses

A reação de copolimerização do etileno com acetato de vinila para formação do EVA (Poli(etileno-co-acetado de vinila) ) se dá a altíssimas pressões, na faixa de 1.200 bar, como descrito no capítulo II. Conforme pode ser observado na Figura III.1, a descarga do reator é despressurizada através de uma válvula redutora de pressão para aproximadamente 250 bar. A corrente que escoar na válvula contém, além do polímero formado, o etileno e o acetato de vinila não reagidos. Tendo em vista a brusca redução de pressão através da válvula, observa-se na prática industrial um aumento de temperatura que favorece a degradação do EVA a ácido acético.



**Figura III.1-** Fluxograma simplificado do processo de estrangulamento na produção de EVA

Para modelar o processo de estrangulamento na válvula, dentro do escopo dessa investigação considerou-se que a degradação ocorre na tubulação logo após a válvula de descarga do reator de polimerização do EVA. Sendo assim, inicialmente, realizou-se um balanço de energia sem reação, pois o estrangulamento é feito de forma brusca logo apenas no final da válvula a temperatura será alterada, de acordo com:

$$\frac{dE}{dt} = Q - W + \sum m_e \left( h_e + \frac{1}{2} (V_E^2 + gZ_E) \right) - \sum m_s \left( h_s + \frac{1}{2} (V_s^2 + gZ_s) \right)$$

onde  $dE/dt$  representa a variação de energia no tempo,  $Q$  a quantidade de calor,  $W$  o trabalho,  $m$  a vazão mássica,  $h$  a entalpia,  $V$  a velocidade,  $g$  a aceleração da gravidade,  $Z$  a altura.

São consideradas as seguintes hipóteses:

- 1) Regime Permanente:  $\frac{dE}{dt} = 0$
- 2) Variações de energia potencial e cinética desprezíveis:  $\Delta_{EP} = \Delta_{EC} = 0$
- 3) Expansão adiabática sem realização de trabalho, de acordo com o efeito Joule-Thomson:  $W = Q = 0$

Com estas simplificações, tem-se:

$$h_E = h_s$$

Logo, o escoamento através dessa válvula redutora de pressão é isentálpico, ocorrendo neste caso estudado um aumento de temperatura devido ao efeito Joule Thomson. Para a determinação desta temperatura é necessário a utilização de uma equação de estado (EDE).

### III.3. Efeito Joule Thomson

Esta seção tem como objetivo apresentar a metodologia proposta para o cálculo da temperatura de estrangulamento em válvulas redutoras de pressão decorrente do efeito Joule Thomson quando o fluido em escoamento é uma mistura polimérica. Inicialmente é feita uma revisão da literatura sobre o cálculo do efeito Joule Thomson a partir de equações de estado, seguida da modelagem da válvula de descarga do reator de polimerização EVA/PEBD.

#### III.3.1. Revisão da literatura

O uso de equações de estado para o cálculo do coeficiente Joule Thomson é uma abordagem utilizada há muito tempo para estimar a variação da temperatura com a pressão em processos a entalpia constante. Alguns trabalhos, como Roebuck (1992),

Darwish e Al-Muhtaseb (1996), Wisniak e Avraham (1996), Chacín *et al.* (1999), Behzad *et al.* (2004), Oldenburg (2006) e Leal (2012) utilizam equações de estado cúbicas e multiparamétricas para a descrição do efeito Joule Thomson ao estudar sistemas relativamente simples como argônio, metano, dióxido de carbono, etano e propano.

Roebuck (1992) avaliou a importância do efeito Joule Thomson durante a injeção de CO<sub>2</sub> em reservatórios de gás natural esgotados. Essa mesma modelagem do efeito Joule Thomson em sistemas de CO<sub>2</sub> foi feita por Oldenburg (2006).

Colina *et al.* (2002) utilizaram uma equação molecular baseada na equação de estado soft-SAFT (2001) para modelar o efeito Joule Thomson e prever as curvas de inversão para o dióxido de carbono e para uma série de n-alcenos, incluindo n-alcenos pesados até o n-C<sub>48</sub>H<sub>98</sub>. Os autores compararam os dados da correlação com dados experimentais disponíveis na literatura e encontraram uma boa aproximação, concluindo que a equação é capaz de prever a tendência geral das curvas de inversão mesmo para condições extremas.

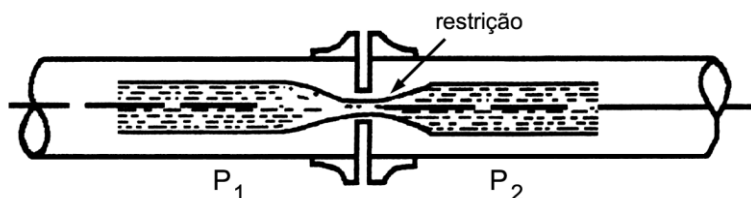
Tafazzol *et al.* (2011) utilizaram a equação PC-SAFT para modelar o sistema metanol, alcanolaminas, e glicóis. A velocidade do som e o coeficiente Joule Thomson são, adicionalmente, previstos para o metanol. Os resultados indicam que a PC-SAFT é precisa para correlacionar a pressão de vapor e a densidade do estado líquido para metanol, glicóis e alcanolaminas, bem como prediz com segurança o coeficiente Joule-Thomson e a velocidade de som para o metanol.

Embora seja rotineiro encontrar trabalhos que relacionem a determinação do coeficiente Joule Thomson para substâncias puras e misturas com equações de estado, como evidenciado acima, a literatura ainda é carente no que diz respeito ao emprego desses modelos a sistemas poliméricos. Até o conhecimento dos autores, esta é a primeira aplicação de Joule Thomson para polímeros disponíveis na literatura. A proposta deste trabalho, qual seja, calcular o efeito Joule Thomson para o sistema EVA/eteno/AV, é, portanto, uma importante contribuição, muito útil para o conhecimento mais detalhado e a otimização do problema industrial. Outro ponto que merece destaque é que, comumente, os trabalhos reportados na literatura calculam o próprio coeficiente Joule Thomson, permitindo prever apenas se o fluido é aquecido ou resfriado após passar por um dispositivo de estrangulamento. Entretanto, para que se

possa considerar a otimização do processo a jusante do estrangulamento, não é suficiente saber se o fluido é aquecido ou resfriado, mas conhecer de fato qual é a temperatura de saída da válvula para uma dada queda de pressão. Desta forma, a proposta deste trabalho é calcular diretamente a temperatura de saída da válvula, utilizando o conceito de entalpia residual, ao invés do coeficiente de Joule Thomson. Esta é, portanto, outra importante contribuição desta dissertação.

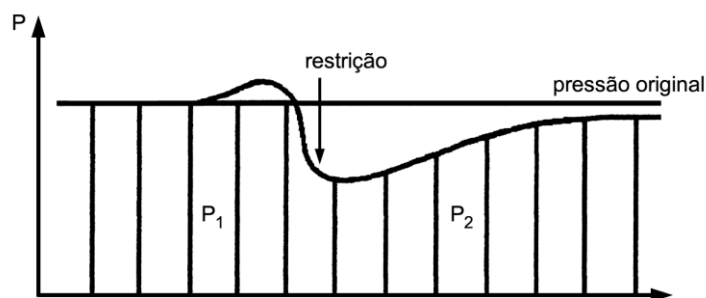
### III.3.2. Descrição do efeito Joule Thomson

O efeito Joule Thomson descreve a variação da temperatura de um fluido quando ele escoar através de uma válvula ou *plug* poroso, considerando desprezível a transferência de calor. A mudança de temperatura experimentada pelo fluido durante a expansão depende não só das pressões inicial e final, mas também da maneira como a expansão é realizada, da natureza do fluido e das condições da expansão (Van Ness, 2007). A Figura III.2 ilustra o comportamento de um fluido escoando em uma tubulação ao passar por um dispositivo de estrangulamento.



A **Figura III.2**- Representação do comportamento do fluido ao passar por um estrangulamento (Fonte: Moura, 2013).

Pelo princípio básico da mecânica dos fluidos, a condição para a movimentação do fluido através da obstrução ou da válvula de controle é a pressão de entrada ( $P_1$ ) ser maior do que a pressão na saída ( $P_2$ ). Desta forma, a Figura III.3 ilustra o perfil da pressão do fluido na entrada e na saída de uma válvula redutora de pressão.



**Figura III.3** - Perfil da pressão do fluido na entrada e na saída da válvula (Fonte: Moura, 2013).

Experimentalmente, o estrangulamento de um fluido conduz a uma temperatura final que pode ser maior ou menor do que o valor inicial, dependendo da natureza do fluido, do valor da temperatura antes do estrangulamento e da queda de pressão. A taxa de variação da temperatura  $T$  em relação à pressão  $P$  em um processo a entalpia constante é o coeficiente de Joule Thomson  $\mu_{JT}$ , definido por:

$$\mu_{JT} = \left( \frac{\partial T}{\partial P} \right)_h \quad (\text{II.1})$$

Quando  $\mu_{JT}$  é positivo, ocorre uma diminuição de temperatura, quando ele é negativo, um aumento de temperatura.

Por meio das relações termodinâmicas, pode-se obter as relações entre o coeficiente Joule Thomson e outras propriedades de um fluido. A expressão utilizada na literatura para calcular o coeficiente Joule Thomson é dada por (Smith e Van Ness, 2000):

$$\mu_{JT} = \left( \frac{\partial T}{\partial P} \right)_h = \frac{1}{C_p} \cdot \left[ T \cdot \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_P - v \right] \quad (\text{III. 2})$$

Segundo Leal (2012), a Equação III.2 também pode ser escrita em função do fator de compressibilidade ( $Z$ ), uma vez que muitas equações de estado são explícitas em termos do fator de compressibilidade. Este procedimento pode ser utilizado com o objetivo de aumentar a confiabilidade dos resultados obtidos nas simulações matemáticas, pois a convergência e a consequente obtenção de uma solução podem

depender fortemente da estimativa inicial. Desta forma, pode-se resolver a equação do coeficiente Joule Thomson explicita em  $Z$ :

$$\mu_{JT} = \frac{1}{C_P} \cdot \left[ \frac{R \cdot T^2}{P} \cdot \left( \frac{\partial Z}{\partial T} \right)_P \right] \quad (\text{III.3})$$

onde  $\mu_{JT}$  é o coeficiente Joule Thomson, e  $C_P$  é o calor específico isobárico real, fornecido por Abbott *et al.* (1982), dado por:

$$C_P = C_P^0 + T \int_{\infty}^v \left( \frac{\partial^2 P}{\partial T^2} \right)_v \cdot \left[ \frac{R \cdot T^2}{P} \cdot \left( \frac{\partial Z}{\partial T} \right)_P d\nu \right] - \frac{\left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_v^2}{\left( \frac{\partial P}{\partial v} \right)_T} \quad (\text{III.4})$$

onde  $C_P^0$  é o calor específico isobárico ideal e  $\nu$  o volume molar.

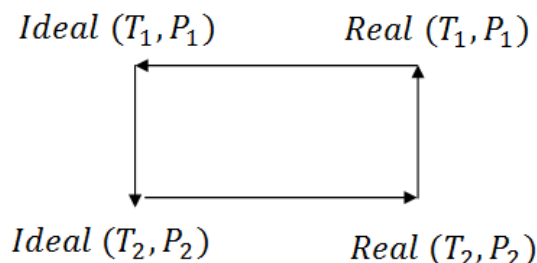
A determinação do calor específico isobárico real não é uma tarefa trivial. Tendo isso em vista, este trabalho baseou-se na metodologia proposta por Leal (2012) para a determinação da temperatura de estrangulamento através do cálculo do coeficiente Joule Thomson. A inovação na abordagem proposta neste trabalho é a aplicação da metodologia de Leal (2012) para sistemas poliméricos. Utiliza-se para tanto o conceito de entalpia residual, de modo que não é necessária a determinação do calor específico real, conforme será apresentado na sessão III.3.3.

### III.3.3. Abordagem proposta para o cálculo da temperatura de estrangulamento

Usualmente, na literatura calcula-se ou o coeficiente Joule Thomson ou a curva de inversão para avaliar a eficiência de uma equação de estado na representação do processo de estrangulamento. Diferentemente de vários estudos disponíveis na literatura, Leal (2012) propõe que a temperatura final de estrangulamento seja calculada através da entalpia residual.

Propriedade residual é a diferença entre seus valores na condição hipotética de gás ideal e real à mesma temperatura, pressão e composição. A Figura III.4 mostra as etapas que constituem o cálculo da variação de entalpia entre dois estados usando o conceito de propriedade residual. A variação de entalpia é determinada a partir da

diferença entre as propriedades de um gás real e do seu estado como gás ideal para a mesma condição de temperatura e pressão.



**Figura III.4** - Etapas para o cálculo da entalpia residual.

Com base na Figura III.4 e na definição fornecida de propriedade residual, a variação da entalpia do sistema decorrente da variação de pressão e temperatura é expressa por:

$$\Delta h = h_1^{id} - h_1^{real} + h_2^{id} - h_1^{id} + h_2^{real} - h_1^{id} \quad (\text{III.5})$$

$$\Delta h = (\Delta h'_{T_1, P_1}) + Cp^{id}(T_2 - T_1) - (\Delta h'_{T_2, P_2}) \quad (\text{III.6})$$

onde os termos  $(\Delta h'_{T_1, P_1})$  e  $(\Delta h'_{T_2, P_2})$  correspondem à entalpia residual antes e depois do estrangulamento, respectivamente, e o termo  $Cp^{id}(T_2 - T_1)$  representa a variação de entalpia devido à diferença de temperatura no estado de gás ideal. O calor específico ideal foi determinado através de uma equação polinomial em função da temperatura:

$$C_p^{ideal}(T) = A + BT + CT^2 + DT^3 \quad (\text{III.7})$$

onde  $A$ ,  $B$ ,  $C$  e  $D$  são os coeficientes da polinomial e são obtidos por regressão de dados. Para os componentes não poliméricos os valores desses coeficientes foram extraídos de Perry (1999) para o etileno e de Winiask (2008) para o acetato de vinila. Já para o  $Cp^{id}$  para o EVA utilizou-se dados de Mark (2007). Lembrando que o processo é isentálpico, a Equação III.6 se resume a:

$$(\Delta h'_{T_1, P_1}) + Cp^{id}(T_2 - T_1) - (\Delta h'_{T_2, P_2}) = 0 \quad (\text{III.8})$$

A entalpia residual é calculada a partir de uma equação de estado, assunto abordado na seção seguinte. Diante disso, o problema consiste no cálculo da raiz de uma equação não-linear, no caso a temperatura de estrangulamento ( $T_2$ ). Como o resultado pode depender fortemente da estimativa inicial da raiz, utilizou-se a seguinte expressão para a estimativa inicial de  $T_2$ :

$$T_2 = T_1 - \frac{(\Delta h'_{T_1, P_1})}{C_p^{ideal}} \quad (\text{III.9})$$

O modelo apresentado foi implementado em linguagem Fortran 90 e o método interno DZBREN, baseado no método numérico da bisseção, foi utilizado para cálculo da raiz. Este método está disponível na biblioteca IMSL do Fortran 90. Como mencionado anteriormente, os trabalhos propostos na literatura estão concentrados em avaliar apenas se o fluido sofreu o efeito de aquecimento ou resfriamento no estrangulamento através do estudo do sinal do coeficiente Joule Thomson. Neste caso é necessário calcular o calor específico real do fluido. A abordagem proposta neste trabalho, por outro lado, calcula diretamente a temperatura final de estrangulamento do fluido a partir de uma EDE, utilizando o calor específico ideal e a entalpia residual. Este procedimento, além de mais simples, também pode ser utilizado como alternativa para observar de imediato se ocorreu aquecimento ou resfriamento durante a passagem do fluido pela válvula redutora de pressão.

#### **III.4. Revisão da literatura - equação de estado PC-SAFT empregada em sistemas poliméricos**

Equação de estado é uma relação matemática entre pressão, temperatura e volume, sendo bastante difundida nas aplicações de Engenharia. Tendo em vista a grande variedade de equações de estado presentes na literatura, foi necessário selecionar a que melhor reproduz o sistema de estudo dessa dissertação. Observou-se uma maior frequência no uso da Equação PC-SAFT (Gross e Sadowski, 2002; Gross e Sadowski, 2002; Tumakaka *et al.*, 2002; Gross *et al.*, 2003; Solms *et al.*, 2004; Arce e Aznar, 2005; Tumakaka *et al.*, 2005; Spyriouni e Economou, 2005; Martini *et al.*, 2009; Costa *et al.*, 2010; Arce *et al.*, 2010; Costa *et al.*, 2010; Aznar *et al.*, 2010; Castro *et al.*, 2011;

e Sadowski, 2011). Logo, essa seção irá detalhar trabalhos envolvendo a equação PC-SAFT com foco no sistema EVA/eteno/AV que é o objeto de estudo dessa dissertação. Na Tabela III.1 são apresentadas, de forma resumida, algumas aplicações do modelo PC-SAFT para sistemas constituídos por homopolímeros e copolímeros.

**Tabela III.1-** Aplicações do modelo PC-SAFT.

<b>Autores</b>	<b>Sistema polimérico</b>
Gross e Sadowski (2002)	PEBD, PEAD, <i>PP</i> , polibuteno, poliisobuteno, poliestireno. Como solventes tinha: etileno, n-butano, 1-buteno, n-pentano, ciclohexano
Tumakaka <i>et al.</i> (2002)	etileno-co-propileno e o poli(etileno-co-acetado de vinila) (EVA).
Gross <i>et al.</i> (2003)	Polietileno co-propreno, polietileno co-1-buteno) polipoli(etileno-co-acetado de vinila) .
Solms <i>et al.</i> (2004)	Poliestireno, HDPE/ n- heptano e Polipropileno/ dietil Ester.
Tumakaka <i>et al.</i> (2005)	Polietileno co-acrilato, polipropileno/n-pentano, Polietileno co-1-butene, Polietileno-co-metilacrilato.
Arce e Aznar (2005)	PP/n-pentano e PP/n-pentano/CO <sub>2</sub>
Spyriouni e Economou (2005)	Poliolefinas
Martini <i>et al.</i> (2009)	Polietileno (PE) / poliestireno (PS) e polipropileno (PP) / PS
Costa <i>et al.</i> (2010)	Polietileno de alta e de baixa densidade
Aznar <i>et al.</i> (2010)	Polietileno propileno, polietileno co-acrilato, polietileno co-hexano; polipoli(etileno-co-acetado de vinila) , etileno supercrítico, metano, etano, propano, n-butano, 1-hexano, ácido acrílico, vinil acetato, hélio, nitrogênio e gás carbônico.
Arce <i>et al.</i> (2010)	Polipoli(etileno-co-acetado de vinila) , acetato de vinila e etileno.
Castro (2011)	Polietileno, poli-isobutileno, polipropileno, poliestireno, polibutadieno, poli-isopreno, e polibuteno. Os solventes incluem compostos, tais como n-alcanos, compostos polares, éteres, ésteres, cetonas e alcoóis.

Diante dos trabalhos apresentados anteriormente, nota-se que eles estão concentrados em cálculos de *cloud point* (Gross e Sadowski, 2002; Arce e Aznar, 2005; Costa *et al.*, 2010 e Aznar *et al.*, 2010) bem como em descrição do equilíbrio/comportamento de fases (Gross e Sadowski, 2002; Tumakaka *et al.*, 2002; Gross *et al.*, 2003; Castro *et al.*, 2011; Solms *et al.*, 2004; Tumakaka *et al.*, 2005; Spyriouni e Economou, 2005; Martini *et al.*, 2009; Costa *et al.*, 2010; Arce *et al.*, 2010 e Sadowski, 2011). Neste trabalho, a finalidade da utilização da equação PC-SAFT é para o cálculo da entalpia residual do sistema EVA, acetato de vinila (AV) e etileno, já que essa propriedade será utilizada na abordagem proposta para a descrição do efeito Joule Thomson.

Gross e Sadowski (2002) utilizaram o fracionamento do PEBD em três pseudocomponentes para representar as curvas de *cloud point* para o sistema PEBD/eteno. Os parâmetros de componente puro para etileno e PEBD e um parâmetro de interação binária  $k_{ij}$  (interação etileno/PEBD) foram estimados a partir da regressão simultânea de dados de densidade do polímero e de uma única curva de *cloud point*. Foram estimados quatro parâmetros, sendo 3 para cada componente puro e um para mistura. Foram feitas ainda as modelagens de outros sistemas poliméricos em diferentes condições de equilíbrio, para uma ampla faixa de temperatura, pressão e composição. Foram analisados os sistemas poliméricos: PEBD, PEAD, PP, polibuteno, poliisobuteno, poliestireno. Como solventes estavam presentes: etileno, n-butano, 1-buteno, n-pentano, ciclohexano. Comparações dos resultados obtidos através dos modelos SAFT (Chapman *et al.*, 1989, 1990; Huang e Radoz, 1990, 1991) e PC-SAFT (Gross e Sadowski, 2000, 2001) mostram o melhor desempenho do segundo na modelagem dos sistemas avaliados.

Tumakaka *et al.* (2002) utilizaram a equação PC-SAFT para modelar o comportamento de fases de misturas binárias e ternárias de polímeros, copolímeros, solventes e gases. Os copolímeros utilizados foram o etileno-co-propileno e o poli(etileno-co-acetato de vinila) (EVA). Para descrevê-los, os autores utilizaram a versão da equação PC-SAFT para copolímero. Nesta versão, os copolímeros podem ser modelados utilizando o conhecimento e as propriedades de homopolímeros e apenas um parâmetro adicional que descreve as interações atrativas entre os segmentos do copolímero. Foi realizada uma comparação com o modelo SAFT, porém o modelo PC-SAFT apresentou resultados mais satisfatórios.

Gross *et al.* (2003) estenderam o modelo PC-SAFT para copolímeros. Os autores modelaram o equilíbrio de fases de sistemas constituídos por copolímeros de etileno, de cadeia aleatória e alternada, em uma ampla faixa de composições, incluindo a presença de homopolímero, com pesos moleculares variando entre 709 e 242000 g/mol. Os polímeros estudados eram constituídos por unidades de repetição apolares, poli(etileno)-co-propeno e poli(etileno)-co-1-buteno, e polares, poli(etileno)-co-acetato de vinila e poli(etileno)-co-acrilato de metila. Além disso, os autores apresentaram os parâmetros de interação binária do equilíbrio de fases para os sistemas constituídos por homopolímeros, cujas unidades de repetição estão presentes nos copolímeros, e diferentes solventes. Os parâmetros de interação foram estimados a partir de dados de equilíbrio para os sistemas binários homopolímero/solvente.

Solms *et al.* (2004) desenvolveram um novo método, o método de tangentes alternadas, para o cálculo de equilíbrio líquido-líquido em sistemas binários polímero/solvente. O algoritmo funcionou com êxito para todos os pesos moleculares encontrados na literatura. Os autores utilizaram a equação de estado PC-SAFT para prever e correlacionar dados de equilíbrio líquido-líquido em sistemas que contêm uma variedade de polímeros e solventes não associados. Os autores obtiveram sucesso tanto na utilização da equação PC-SAFT quando na aplicação do algoritmo desenvolvido.

Tumakaka *et al.* (2005) utilizaram a equação PC-SAFT em sistemas que contêm substâncias não-polares, associadas a substâncias polares, incluindo gases, solventes, homopolímeros e copolímeros. Os autores validaram a capacidade da equação PC-SAFT para modelar o comportamento de fase em tais sistemas complexos, obtendo baixos desvios, na ordem entre 2,36 e 2,01%.

Spyriouni e Economou (2005) utilizaram as equações SAFT e PC-SAFT para modelar o comportamento de fases das misturas de polímero-solvente ao longo de um amplo intervalo de temperatura e pressão. Homopolímeros (poliolefinas), bem como copolímeros foram examinados. Os autores constataram que várias propriedades, tais como peso molecular, polidispersão e conformação macromolecular, afetam substancialmente o comportamento de fase. Para a maioria dos sistemas examinados, a equação PC-SAFT é ligeiramente mais precisa do que a SAFT.

Arce e Aznar (2005) modelaram os sistemas PP/n-pentano e PP/n-pentano/CO<sub>2</sub> utilizando a equação de estado PC-SAFT. Os autores utilizaram resinas de baixo peso

molecular e pressões moderadas. As equações de estado PC-SAFT, Sanchez-Lacombee Peng–Robinson foram utilizadas para predizer as pressões de *cloud point*, a partir de dados experimentais. Para todos os modelos, o parâmetro de interação binária foi estimado como função da temperatura. Embora todos os modelos tenham sido capazes de descrever os sistemas, a equação de estado PC-SAFT mostrou desempenho superior.

Martini *et al.* (2009) aplicou a equação de estado PC-SAFT para predizer o comportamento de fase de soluções de polímero a fim de determinar a região de pressão-temperatura para a separação da mistura de polímeros de elevado peso molecular. As misturas poliméricas selecionadas pelos autores foram: polietileno (PE) / poliestireno (PS) e polipropileno (PP) / PS. A região de miscibilidade e imiscibilidade de cada polímero em alcanos diferentes (n-pentano, n-hexano, e n-heptano) foi estudada e, a partir desta análise, determinou-se as condições experimentais da separação do sistema polimérico. Os resultados obtidos foram validados com dados experimentais e indicaram que a equação de estado PC-SAFT é uma boa ferramenta para prever as condições experimentais para a separação de mistura de polímeros.

Costa *et al.* (2010) aplicaram a equação de estado PC-SAFT para simular as curvas que descrevem as fronteiras entre as várias regiões distintas representadas em um diagrama P-T. Os autores utilizaram uma nova estratégia, e os resultados encontrados na simulação mostram uma boa concordância com os dados experimentais de *cloud-point* da literatura. Além disso, foi desenvolvido um método para calcular a distância entre o ponto de operação (de pressão e temperatura) e o ponto correspondente na interface para o peso molecular fixo e fração de peso do polímero.

Aznar *et al.* (2010) modelaram, utilizando a equação de estado de PC-SAFT, os *cloud-point* de uma mistura de copolímeros, um fluido supercrítico e co-solventes. Utilizaram a regra de mistura do tipo van der Waals com um único parâmetro de interação. Os parâmetros dos componentes puros para o fluido supercrítico e co-solventes foram obtidos por regressão da pressão de vapor e pela densidade de líquido saturado, enquanto os parâmetros dos componentes puros para polímeros que compõem os copolímeros foram obtidos por regressão dos dados PVT de líquido puro. Desvios relativos entre os *cloud-points* calculados para copolímeros/fluido supercrítico/co-solventes e dados experimentais mostram que o modelo PC-SAFT apresentou excelente desempenho.

Arce *et al.* (2010), baseados na importância do ponto de vista comercial de copolímeros, estudaram a descrição do equilíbrio de fases por modelos termodinâmicos: copolímero + misturas de solventes. Os autores modelaram os dados de equilíbrio utilizando duas equações de estado: Sanchez-Lacombe e a equação PC-SAFT. Os resultados mostraram que a equação do estado PC-SAFT fornece uma melhor representação dos dados experimentais em termos de desvios de pressão.

Sadowski (2011) afirma que a abordagem mais promissora para o cálculo de equilíbrio de fases em polímeros, hoje em dia, é o uso de equações de estado baseado na teoria das perturbações. Estas teorias consideram um sistema de referência apropriado para descrever as interações repulsivas das moléculas, levando em conta o tipo de molécula do polímero. Em seu trabalho o autor apresenta as ideias básicas desses tipos de modelos e mostra que os mesmos (em especial *SAFT* e PC-SAFT) são capazes de descrever e ainda prever o comportamento das fases em um sistema de polímero como funções da temperatura, pressão, concentração de polímero, peso molecular do polímero, e polidispersão, bem como - em caso de copolímeros - composição de copolímero.

Castro *et al.* (2011) propuseram uma estratégia de parametrização para equilíbrio de fases de sistemas poliméricos, utilizando como referência a equação de estado PC-SAFT. Os polímeros investigados pelos autores incluem polietileno, poli-isobutileno, polipropileno, poliestireno, polibutadieno, poli-isopreno, e polibuteno. Os solventes incluem compostos, tais como n-alcenos, compostos polares, éteres, ésteres, cetonas e alcoóis. Os cálculos de equilíbrio de fases de soluções de polímeros, binárias e ternárias foram realizados para avaliar o desempenho do modelo PC-SAFT, com a utilização dos parâmetros dos polímeros a partir da estratégia de parametrização proposta. Os resultados obtidos estão de acordo com os dados experimentais disponíveis para a maioria dos sistemas estudados, demonstrando eficiente aplicação das equações de estado PC-SAFT.

Guerrieri *et al.* (2012) realizaram uma vasta revisão bibliográfica sobre equações de estados para sistemas poliméricos e concluíram que, apesar de a equação PC-SAFT apresentar um desempenho superior em relação às outras equações, não há indícios na literatura que o seu modelo termodinâmico ou sua estruturação seja melhor que as demais. Diante disso, os autores afirmam que a escolha do modelo termodinâmico a ser utilizado depende fortemente do sistema e das suas condições.

Pelos trabalhos apresentados acima, nota-se que a equação de estado PC-SAFT vem sendo bastante difundida na literatura para aplicações em sistemas poliméricos, com sucesso reportado por todos os autores. Diante disso, justifica-se a escolha dessa equação de estado para modelar o sistema EVA, AV e etileno. As seções seguintes apresentam uma descrição sucinta da equação de estado PC-SAFT tanto para homopolímeros como para copolímeros.

### **III.5. Equação de estado PC-SAFT para homopolímeros**

A equação de estado PC-SAFT é uma modificação da equação de estado desenvolvida por Chapman em 1990, conhecida como SAFT (*Statistical Associating Fluid Theory*) e que foi baseada na teoria das perturbações termodinâmicas de primeira ordem de Wertheim (1984). O modelo SAFT é capaz de reproduzir com bastante exatidão as propriedades de estado na maioria dos fluidos, os quais podem apresentar interações bastante distintas. Entretanto, este modelo apresenta limitações quando se trata de sistemas poliméricos.

A modificação proposta por Gross e Sadowski (2001) para chegar ao modelo PC-SAFT consiste na inclusão de contribuições de perturbação de segunda ordem no termo que representa as interações atrativas geradas por indução, utilizando a teoria da perturbação de Barker.

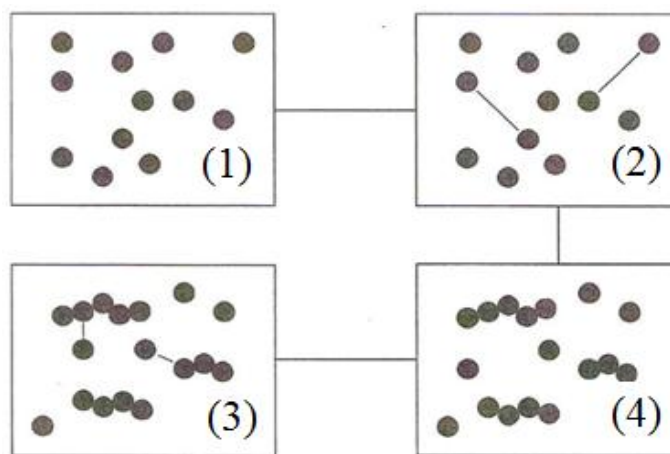
Grandes progressos têm sido alcançados no desenvolvimento de teorias moleculares de soluções associativas e que contenham macromoléculas. A essência deste progresso é utilizar métodos da mecânica estatística, tais como teoria da perturbação, para relacionar as propriedades moleculares com as propriedades macroscópicas do sistema em estudo.

A teoria da perturbação foi proposta por Wertheim em 1987 e utiliza o conceito de esfera rígida como sendo o elemento diferencial para evoluções consideráveis na modelagem termodinâmica de fluidos reais. Na abordagem desta teoria *TPT* as moléculas são descritas como sendo constituídas por cadeias rígidas.

Nos modelos de perturbação, tem-se um sistema de referência. Este sistema de referência é obtido, normalmente, utilizando uma teoria com suposições bem definidas e

simplificadas. A diferença entre o sistema real e o sistema ideal (sistema de referência) é computada por alguns termos de correção, os quais são chamados termos de perturbação, que são frequentemente baseados em modelos semi-empíricos. A complexidade e a magnitude destas perturbações dependem do grau de precisão com que o termo de referência pode ser especificado.

Como colocado anteriormente, o modelo PC-SAFT é uma equação baseada na teoria das perturbações. Nesta equação, o termo de cadeia rígida (esfera rígida + cadeia) é tomado como referência, sendo os demais efeitos distribuídos em termos de associação molecular e perturbação. A Figura III.5 mostra claramente que, para fins dessa equação de estado, os fluidos são tratados como esferas rígidas que interagem entre si formando cadeias rígidas. Para macromoléculas, este é um ponto altamente favorável, pois permite descrever adequadamente o tamanho e o formato das cadeias. Além disso, o termo de associação permite levar em conta explicitamente interações de associação, como ponte de hidrogênio.



**Figura III.5-** Descrição das forças de atração e repulsão da teoria da perturbação. (1)Fluido como esfera rígida, (2) força de atração entre as moléculas, (3) formação de cadeias com segmentos de esferas rígidas, (4) forças de associação entre as moléculas.

A seguir apresenta-se resumidamente a equação PC-SAFT. O modelo completo pode ser encontrado no Apêndice A desta dissertação. Gross e Sadowski (2001) assumiram que na equação PC-SAFT as moléculas são consideradas como cadeias formadas por segmentos esféricos, nos quais o potencial de interação dos pares de segmentos na cadeia é fornecido por um potencial do poço quadrado sugerido por Chen e Kreglewski (1977).

Na equação PC-SAFT a energia livre de Helmholtz residual consiste da contribuição de referência da cadeia rígida (*hc*) e da contribuição de dispersão (*disp*):

$$\tilde{a}^{res} = \frac{A^{res}}{N \cdot k \cdot T} = \tilde{a}^{hc} + \tilde{a}^{disp} \quad (\text{III.11})$$

onde,  $N$  é o número total de moléculas,  $k$  é a constante de Boltzmann e  $T$  é a temperatura. O termo de referencia da cadeia rígida é:

$$\tilde{a}^{hc} = m \cdot \tilde{a}^{hc} - \sum_i x_i (m_i - 1) \ln g_{ii}^{hs}(\sigma_{ii}) \quad (\text{III.12})$$

O termo de contribuição da dispersão é dado por:

$$\tilde{a}^{disp} = -2\rho\pi \cdot I_1(\eta, m)(m^2 \varepsilon \sigma^3) - \rho\pi \cdot C_1 I_2(\eta, m)(m^2 \varepsilon^2 \sigma^3) \quad (\text{III.13})$$

O desenvolvimento de cada um dos termos para a determinação das equações III.12 e III.13 e consequente energia livre de Helmholtz encontra-se na seção 1 do apêndice A dessa dissertação.

É importante salientar que, para moléculas que não se associam, apenas três parâmetros são necessários para substâncias puras: o número de segmentos por cadeia ( $m$ ), o parâmetro de energia do segmento ( $\varepsilon/k$ ) e o diâmetro do segmento ( $\sigma$ ).

Como a equação PC-SAFT é gerada pela energia livre de Helmholtz residual ( $\tilde{a}^{res}$ ), a entalpia molar residual é obtida através de sua derivada em relação à temperatura:

$$\frac{h^{res}}{RT} = -T \left( \frac{\partial \tilde{a}^{res}}{\partial T} \right)_{P, x_i} + (Z - 1) \quad (\text{III.14})$$

onde  $h^{res}$  é a entalpia residual,  $R$  constante universal dos gases ideais,  $T$  é a temperatura,  $Z$  o fator de compressibilidade e  $\tilde{a}^{res}$  a energia livre de Helmholtz residual. As equações finais para o cálculo do fator de compressibilidade  $Z$  e da entalpia residual  $h^{res}$  são encontradas do Apêndice A.

Quando a equação PC-SAFT é usada para misturas, regras de mistura convencionais são utilizadas para calcular propriedades da mistura, como o diâmetro do seguimento ( $\sigma$ ) o parâmetro de segmento ( $m$ ) e o parâmetro de energia de dispersão ( $\varepsilon/k$ ), introduzindo-se apenas um parâmetro de interação binária, como segue:

$$\sigma_{ij} = \frac{1}{2}(\sigma_i + \sigma_j) \tag{III.15}$$

$$\varepsilon_{ij} = \sqrt{\varepsilon_i \cdot \varepsilon_j}(1 - k_{ij}) \tag{III.16}$$

onde  $\sigma$  é o diâmetro de seguimento,  $\varepsilon$  é o parâmetro de energia de dispersão e  $k_{ij}$  é o parâmetro de interação binária do componente  $i$  com o componente  $j$ . Logo, ao simular propriedades de misturas, é necessário avaliar o parâmetro interação binária  $k_{ij}$ . Este parâmetro é o principal responsável pelo caráter empírico das equações de estado, uma vez que é estimado para mistura através da comparação entre propriedades experimentais e valores calculados pela equação de estado.

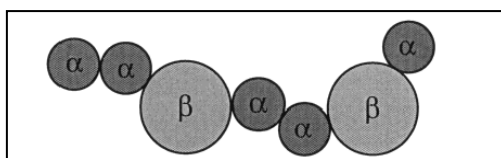
Os parâmetros dos componentes puros do etileno e do acetato de vinila são obtidos através do ajuste de dados de pressão de vapor e densidade molar de líquidos saturados encontrados na literatura, já os parâmetros dos polímeros são obtidos por ajuste de dados PVT de líquidos puros também disponíveis na literatura. A Tabela III.2 mostra os valores dos parâmetros para componentes puros das espécies envolvidas nesse estudo.

**Tabela III.2** – Parâmetros de PC SAFT para componentes puros

Nome	Símbolo	$m$ ( $10^{-3}$ kg/mole)	$\sigma$ ( $m \times 10$ ) <sup>10</sup>	$\varepsilon/k$ (K)	Referência
Etileno	=C <sub>2</sub>	1.5930	3.43	178.77	Gross (2001)
Vinil acetato	VA	2.76146	3.3972	204.65	Tumakakaa (2002)
Polietileno de baixa densidade	PEBD	0.0339	3.47507	267.179	Bookis (2002)
Polivinil acetato	PVA	0.0299	3.51	310.14	Aznar (2010)

### III.5. Equação de estado PC- SAFT para copolímeros

O modelo molecular apresentado pela equação de estado PC-SAFT para compostos regulares e homopolímeros supõe que as cadeias moleculares são compostas de segmentos esféricos e do mesmo tipo. O referencial teórico para estender as equações baseadas na teoria da perturbação para copolímeros foi desenvolvido por Shukla e Chapman (1997) e Banaszak *et. al.* (1996). Para copolímeros, este modelo molecular deve levar em consideração os diferentes tipos de segmentos, conforme esquematizado na Figura III.6.



**Figura III.6-** Modelo molecular de um copolímero composto pelos segmentos tipo  $\alpha$  e  $\beta$  (Fonte: Gross *et al.*, 2003).

Conforme visto anteriormente, na equação PC-SAFT, a energia livre de Helmholtz residual consiste da contribuição de referência da cadeia rígida e da contribuição de dispersão (Equação III.11). O termo de contribuição para esfera rígida para copolímeros é:

$$\tilde{a}^{hc} = \bar{m}\tilde{a}^{hs} - \sum_{\alpha} \sum_{\beta} \beta_{\alpha\beta} \cdot \ln g_{\alpha\beta}^{hs}(d_{\alpha\beta}) \quad (\text{III.17})$$

Já o termo de dispersão é dado por:

$$\tilde{a}^{disp} = \tilde{a}_1 + \tilde{a}_2 \quad (\text{III.18})$$

onde

$$\tilde{a}_1 = -2\pi\rho I_1(\eta\bar{m}) \sum_i \sum_j x_i m_i x_j m_j \sum_{\alpha} \sum_{\beta} z_{i\alpha} z_{j\beta} \left(\frac{\varepsilon_{\alpha\beta}}{kT}\right) \sigma_{\alpha\beta}^3 \quad (\text{III.19})$$

$$\begin{aligned} \tilde{a}_2 = & -\pi\rho\bar{m} \left( 1 + Z^{hc} + \rho \frac{\partial Z^{hc}}{\partial \rho} \right)^{-1} \cdot \\ I_2(\eta\bar{m}) & \sum_i \sum_j x_i m_i x_j m_j \sum_\alpha \sum_\beta z_{i\alpha} z_{j\beta} \left( \frac{\varepsilon_{\alpha\beta}}{kT} \right) \sigma_{\alpha\beta}^3 \end{aligned} \quad (\text{III.20})$$

O desenvolvimento de cada um dos termos para a determinação das equações III.17 e III.18 e consequente energia livre de Helmholtz para copolímeros encontra-se na seção 2 do apêndice A dessa dissertação.

A equação de estado PC-SAFT para copolímeros foi desenvolvido por Gross e Sadowski (2003) e parte do pressuposto que copolímeros são constituídos por segmentos de homopolímeros, formados pelos monômeros  $\alpha$  e  $\beta$ , que não se associam entre si. Logo, a modelagem do sistema copolímero/solvente requer os parâmetros dos componentes puros, quais sejam, o número de segmento,  $m$ , o diâmetro do segmento,  $\sigma$ , e a energia de dispersa,  $\varepsilon/k$ , de cada homopolímero e do solvente.

Sendo assim, os parâmetros dos copolímeros são determinados levando em consideração os segmentos de homopolímeros que o compõe. Logo, o número de segmento do tipo  $\alpha$ ,  $m_\alpha$ , é obtido através do parâmetro de componente puro,  $(m/MW)_\alpha$ :

$$m_\alpha = w_\alpha \cdot MW_{\text{copolímero}} \cdot (m/MW)_\alpha \quad (\text{III.21})$$

onde  $MW_{\text{copolímero}}$  é o peso molecular do copolímero e  $w_\alpha$  é composição, expressa em termos de fração mássica, do seguimento  $\alpha$  no copolímero. O termo  $(m/MW)_\alpha$  representa o número total dos tipos de segmentos por massa de monômero. De forma similar, a Equação III.21 é utilizada para os segmento  $\beta$ .

O número total de segmentos  $m$  é dado pelo somatório de todos os seguimentos do tipo  $\alpha$  (obtidos na Equação III.21), conforme mostra a equação:

$$m = \sum m_\alpha + m_\beta \quad (\text{III.22})$$

Gross *et al.* (2003) afirmam que os copolímeros são formados por segmentos e não se associam, recomendando que se utilize uma regra análoga às regras de misturas para determinação dos parâmetros de componentes puros. Logo, o diâmetro do segmento,  $\sigma$ , e a energia de dispersa,  $\varepsilon/k$ , são obtidos respectivamente por:

$$\sigma_{\alpha\beta} = \frac{1}{2}(\sigma_{\alpha} + \sigma_{\beta}) \quad (\text{III.23})$$

$$\varepsilon_{\alpha\beta} = \sqrt{\varepsilon_{\alpha}\varepsilon_{\beta}(1 - k_{\alpha\beta})} \quad (\text{III.24})$$

onde o termo  $k_{\alpha\beta}$  é o parâmetro de correção interno, utilizado para o cruzamento da energia de dispersão entre os diferentes seguimentos, sendo obtido através do ajuste de dados experimentais de equilíbrio de fases. É importante ressaltar que, mesmo em situações nas quais o copolímero esteja puro, essas regras de mistura de parametros são necessárias, já que, como dito anteriormente, o copolímero é formado por dois segmentos de homopolímeros. É importante ressaltar que a validação do modelo para essa equação de estado foi feito utilizando dados de volume específico das substâncias objeto de estudo dessa dissertação.

No entanto, não é necessário o conhecimento da sequência exata de todos os segmentos do copolímero. Os pares dos segmentos são definidos por dois parâmetros: a fração de segmento,  $z_{\alpha}$ , e a fração de ligação,  $\beta_{\alpha\beta}$ . Esse dois parâmetro são conhecidos como parâmetros auxiliares e são de fundamental importância no desenvolvimento da equações de estado PC-SAFT para copolímeros, conforme pode ser observado na segunda seção do Apêndice A. A fração de segmento,  $z_{\alpha}$ , é definida por:

$$z_{\alpha} = \frac{m_{\alpha}}{m} \quad (\text{III.25})$$

onde  $m_{\alpha}$  é o número de seguimento do tipo  $\alpha$  no copolímero, obtido da Equação (III.19) e  $m$  representa o número de seguimento total do copolímero, obtido pela Equação (III.20). De forma similar a Equação III.25 determina-se a quantidade de segmentos do tipo  $\beta$ .

A fração de ligação  $\beta_{\alpha\beta}$  é obtida pela relação entre as frações de ligação dos seguimentos  $\alpha$  e  $\beta$ . Este valor é determinado a partir da comparação entre os tamanhos das frações de segmentos,  $z_\alpha$  e  $z_\beta$ , com o auxílio do número total de seguimento,  $m_i$ , como pode indicada na Tabela 1 (Gross *et. al.*, 2003). Essa fração de ligação é utilizada na equação 17 para o cálculo do termo de contribuição para esfera rígida da energia livre de Helmholtz.

**Tabela III.3-** Frações de ligação,  $\beta_{\alpha\beta}$ , para copolímeros a partir dos segmentos  $\alpha$  e  $\beta$ .  
Fonte: Gross *et al.* (2003).

Copolímero	Composição da unidade de repetição	$\beta_{\alpha\beta}$	$\beta_{\alpha\alpha}$	$\beta_{\beta\beta}$
Randômico	$z_\beta < z_\alpha$	$2[(z_\beta m_i)/(m_i - 1)]$	$1 - \beta_{i\alpha i\beta} - \beta_{i\beta i\alpha}$	0
Randômico	$z_\beta > z_\alpha$	$2[(z_\alpha m_i)/(m_i - 1)]$	0	$1 - \beta_{\alpha\beta} - \beta_{\beta\alpha}$
Alternado	$z_\beta = z_\alpha$	1	0	0

A expressão para o calculo da entalpia residual para copolímeros é feita com a mesma expressão para homopolímeros (Equação III.14), uma vez que, como visto anteriormente, a diferença entre o modelo PC-SAFT para copolímeros e homopolímeros está no calculo da energia livre de Helmholtz.

### III.6. Conclusões

Nesse capítulo apresentou-se a modelagem do processo de estrangulamento na válvula de descarga do reator de EVA e do PEBD. O cálculo da temperatura de estrangulamento é baseado no conceito de entalpia residual, que foi calculada a partir da equação de estado PC-SAFT, conforme recomendação da literatura para sistemas poliméricos.

Com relação ao efeito Joule Thomson, embora seja rotineiro encontrar trabalhos que relacionem a determinação do coeficiente Joule Thomson para substâncias puras e misturas com equações de estado, como evidenciado anteriormente, a literatura ainda é carente no que diz respeito ao emprego desses modelos a sistemas poliméricos. A

proposta deste trabalho é calcular o efeito Joule Thomson para o sistema EVA/eteno/AV, portanto representa uma importante contribuição sendo muito útil para o conhecimento mais detalhado e otimização do problema industrial. Outro ponto que merece destaque é que, comumente, os trabalhos reportados na literatura calculam o próprio coeficiente Joule Thomson, permitindo prever apenas se o fluido aquece ou resfria após passar por um dispositivo de estrangulamento. Entretanto, para que se possa considerar a otimização do processo a jusante do estrangulamento, não é suficiente saber se o fluido aquece ou resfria, mas é de fato qual a temperatura de saída da válvula para uma dada queda de pressão.

Desta forma, a proposta deste trabalho é calcular diretamente a temperatura de saída da válvula, utilizando o conceito de entalpia residual, ao invés do coeficiente de Joule Thomson. Diante disso, o capítulo seguinte está reservado aos resultados da validação do modelo proposto nesta seção de metodologia. Inicialmente valida-se a equação de estado PC SAFT, pois ela irá determinar a entalpia residual necessária para o cálculo do efeito Joule Thomson, que é validado posteriormente.



# CAPÍTULO IV- VALIDAÇÃO DO MODELO PARA O CÁLCULO DA TEMPERATURA DE ESTRANGULAMENTO

---

*“Apesar de parecer um paradoxo, toda ciência exata é baseada na ideia de aproximação.”*

BERTRAND RUSSEL

## IV.1. Introdução

O processo de estrangulamento que ocorre na válvula de descarga do reator EVA/PEBD é descrito pelo efeito Joule Thomson. Para a determinação da relação entre pressão e temperatura de estrangulamento (efeito Joule Thomson), a metodologia proposta nesse trabalho utiliza o conceito de entalpia residual, como foi descrito no capítulo anterior. Esta entalpia é calculada utilizando a equação de estado PC-SAFT, tendo em vista o sucesso desta equação para modelar sistemas poliméricos em uma diversidade de condições experimentais.

A fim de utilizar a equação de estado PC-SAFT para predição da temperatura de estrangulamento, ou seja, temperatura de saída de uma válvula parcialmente aberta, é necessário inicialmente assegurar a capacidade de predição da equação PC-SAFT para o sistema em estudo, EVA/etileno/acetato de vinila. Para tanto, devem ser validados o volume específico e a entalpia residual da mistura. Utilizou-se essas duas propriedades para a validação do modelo pois, conforme apresentado no capítulo anterior, para a determinação da temperatura de estrangulamento faz-se necessário a entalpia residual (Equação III.12) que, por sua vez, é um função do fator de compressibilidade. Logo, a validação do volume específico implica na validação do fator de compressibilidade.

Uma vez validada a equação de PC-SAFT para o sistema, o modelo para cálculo da temperatura de estrangulamento proposto no capítulo III também deve ser validado.

Devido à escassez de dados na literatura sobre o sistema investigado, utilizou-se duas fontes de dados para validação do modelo: 1) dados da literatura e 2) dados industriais. É importante ressaltar que se utilizou dados gerados em simulações no Aspen Plus® para verificação da implementação do modelo, já que o Aspen Plus® é um simulador comercial bastante difundido na indústria.

Sendo assim, a finalidade desse capítulo é validar o modelo proposto para o cálculo da temperatura de estrangulamento na válvula de descarga do reator de polimerização do EVA/PEBD. Inicialmente os resultados da validação da equação de estado para substâncias puras e misturas são apresentados, seguidos da validação do modelo para cálculo da temperatura de estrangulamento. Por fim, realiza-se uma conclusão desse capítulo de resultados.

#### IV.2. Validação do modelo da válvula de descarga do reator EVA/PEBD

Apesar da literatura ter disponibilidade de dados de volume específico e temperatura de estrangulamento das substâncias puras nas condições estudadas nessa dissertação, quando se trata de misturas poliméricas, os dados são mais escassos. Sendo assim a Tabela IV.1 mostra as fontes de dados para a validação do modelo proposto nessa dissertação.

**Tabela IV.1** – Fonte de dados para validação do modelo da válvula de descarga do reator EVA/PEBD

	<b>Substância</b>	<b>Autores</b>
<b>Volume específico</b>	Etileno	Bookis <i>et al.</i> (2002) e Perry (1999)
	Acetato de Vinila	Wisniak (2008)
	Etileno/Acetato de Vinila	Prasad (1999) <i>apud</i> Monssanto (1998)
	Polietileno de baixa densidade Poli(etileno-co-acetado de vinila) (EVA)	Bookis <i>et al.</i> (2012) Folie (1996)
<b>Entalpia residual</b>	Benzeno	Prausnitz (1977)
	Propano	Prausnitz (1977)
<b>Temperatura de estrangulamento</b>	Etileno	Groot <i>et al.</i> (1947)
	Etano/ metano	Budenholzer (1939)
	EVA/ AV/ etileno	Braskem S/A

Conforme pode ser observado na Tabela V.1, não há dados do volume específico e da temperatura de estrangulamento da mistura PEBD/etileno. Entretanto, Bookis (2002) apresentou resultados simulados no Aspen Plus®, os quais foram validados com dados industriais da planta *Equistar Chemicals*, para densidade, capacidade calorífica e dados de equilíbrio líquido-vapor da mistura PEBD/etileno. Desta forma, utilizou-se resultados obtidos em simulações no Aspen Plus®, que é um simulador comercial consagrado, como estratégia utilizada para a verificação da implementação do modelo. Os parâmetros de componente puro foram adotados de Bookis (2002), enquanto os de interação binária foram os recomendados por Gross *et al.* (2003). O modelo desenvolvido em Aspen Plus® reproduziram os resultados de Bookis (2002).

Apesar de uma vasta pesquisa bibliográfica sobre dados de entalpia residual para o sistema investigado, não foi possível encontrar dados de literatura. Desta forma, a expressão para cálculo da entalpia residual foi validada com informações de outras substâncias, benzeno e propano. Uma vez que ambos são hidrocarbonetos, o propano apresenta uma semelhança com etileno no que diz respeito a polaridade e as condições experimentais são pseudo críticas.

É importante ressaltar que o volume específico da mistura EVA/AV/etileno não pôde ser validado devido à ausência de dados experimentais na literatura. Não pôde ser adotada a mesma estratégia do sistema PEBD/etileno pois, para a utilização do simulador comercial para copolímeros é necessário ter um maior conhecimento da resina, com dados de distribuição de momento, por exemplo. Entretanto, conseguiu-se dados industriais de temperatura de estrangulamento da Braskem S.A., empresa do Pólo Petroquímico de Camaçari. Este fato implica na validação indireta das outras propriedades físicas da mistura como volume específico e entalpia residual, uma vez que o cálculo da temperatura de estrangulamento, como visto no capítulo anterior, depende da entalpia residual, que por sua vez é função do fator de compressibilidade,  $Z$ , ou seja, do volume específico.

### **IV.3. Validação do modelo PC-SAFT**

Esta seção tem por objetivo apresentar a validação da equação de PC-SAFT para a predição do volume específico e a entalpia residual do sistema investigado.

IV.3.1. *Predições de volume específico utilizando a equação de estado PC-SAFT*

O modelo PC-SAFT foi validado com dados de volume específico de substâncias puras, poliméricas ou não, e misturas, em várias condições experimentais conforme listado na Tabela IV.2 - as referências para cada substância está indicada na Tabela IV.1. Para o cálculo do volume específico, a equação de estado PC-SAFT forneceu o valor do coeficiente de compressibilidade, Z, e pela equação IV.1 obteve-se o valor do volume específico das espécies estudadas neste trabalho.

$$V = \frac{ZRT}{P} \quad \text{IV.1}$$

**Tabela IV.2** – Condições experimentais para validação do volume específico

Substância	Pressão (atm)	Temperatura (K)	Composição
(a)Etileno	1 a 3000 <sup>[1]</sup> 10, 100, 200 e 300 <sup>[2]</sup>	290 a 690 267 a 467	puro
(b)AV	1	293 a 313	puro
(c)Etileno/AV	190 a 3061	289 a 422	50 e 90% em peso de VA
(d)PEBD	0.987 a 1974	408 a 471	puro
(e)PEBD/ etileno	250 a 1500	453 a 528	10 e 30% em peso de PEBD
(f)EVA	500 a 1500	385 e 405	puro

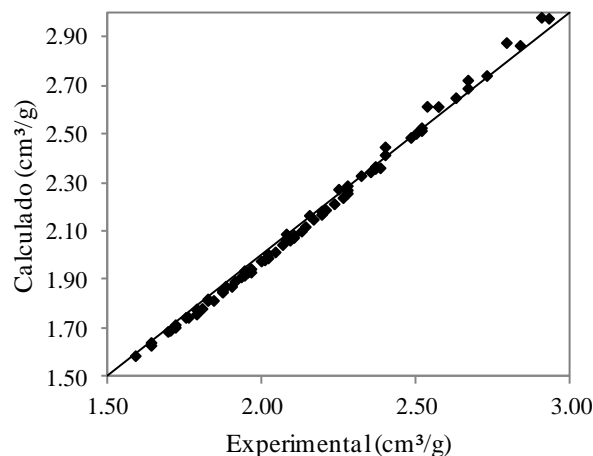
<sup>[1]</sup>Bookis, 2002; <sup>[2]</sup>Perry, 1999.

(a) *Etileno Puro*

O etileno, devido a sua grande aplicabilidade, é um composto que tem recebido muita atenção em termos de desenvolvimento de bases de dados em faixas muito amplas de temperatura e pressão. Nesta investigação, a predição do volume específico a partir da equação de PC-SAFT foi comparada com dados experimentais de Bookis *et al.* (2002) e de Perry (1999) conforme apresentado nas Figuras IV.1 a IV.3, respectivamente. Apesar de grande disponibilidade na literatura de dados de volume específico de etileno puro, apenas as condições experimentais próximas da faixa de operação industrial foram estudadas nesse trabalho: pressão de 250 a 2000 atm e temperatura de 448 a 583 K.

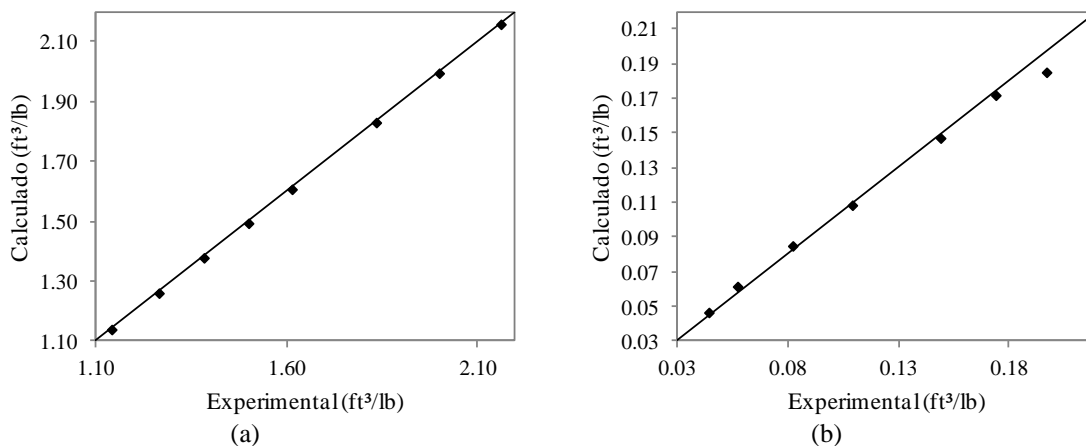
A Figura IV.1 mostra os resultados da simulação comparados com os valores experimentais de Bookis *et al.* (2002), para temperaturas variando de 290 a 690 K e

pressões de 1 a 3000 bar. Para toda faixa de temperatura e pressão, os desvios entre o volume específico calculado e experimental foram muito baixos com um valor médio de 1.14%. Os resultados da Figura IV.1 evidenciam que a equação PC SAFT é eficiente para determinação do volume específico do etileno puro.

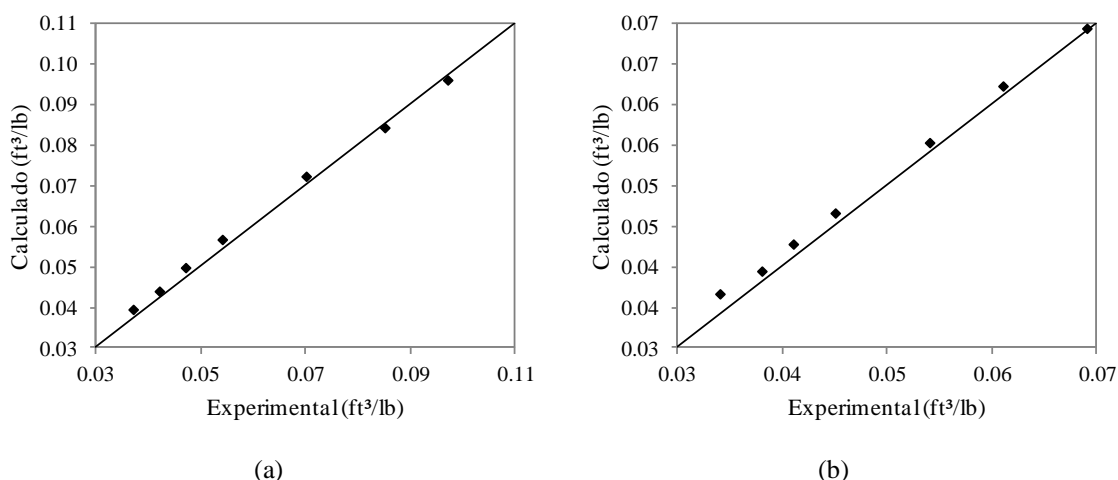


**Figura IV.1-** Volume específico do etileno comparado com valores experimentais de Bookis *et al.* (2002)

Para avaliar com mais detalhes a influência da pressão, são apresentados avaliações do desempenho da equação PC-SAFT para vários níveis fixos de pressão. As Figuras IV.2 e IV.3, mostram previsões de volume específico comparados com Perry (1999) nas condições apresentadas na Tabela 1. Para pressão de 10 atmosferas, o desvio foi de 0.17%, para 100 atmosferas de 3.82%, para 200 atmosferas de 3.98% e finalmente para 300 atmosferas de 3.55%. Estes desvios são relativamente baixos e indicam a eficiência da equação PC-SAFT para prever o volume específico do etileno puro em uma ampla faixa de pressão.



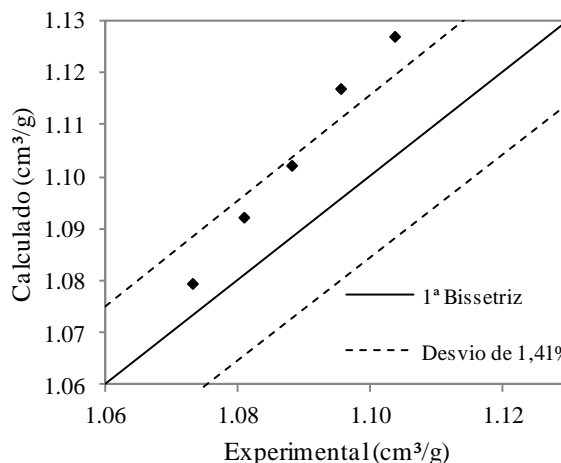
**Figura IV.2-** Volume específico para o etileno comparado com Perry (1999): (a) 10 atmosferas e (b) 100 atmosferas.



**Figura IV.3-** Volume específico para o etileno comparado com Perry (1999): (a) 200 atmosferas e (b) 300 atmosferas.

*(b) Acetato de vinila*

O acetato de vinila tornou-se um reagente chave em diversos processos industriais, especialmente em petroquímicas. Entretanto, poucos valores experimentais de suas propriedades termodinâmicas são conhecidos. Esses dados experimentais foram utilizados para validar a predição do volume específico do acetato de vinila como mostra a Figura IV.4.



**Figura IV.4-** Volume específico para o acetato de vinila comparado com Wisniak (2008)

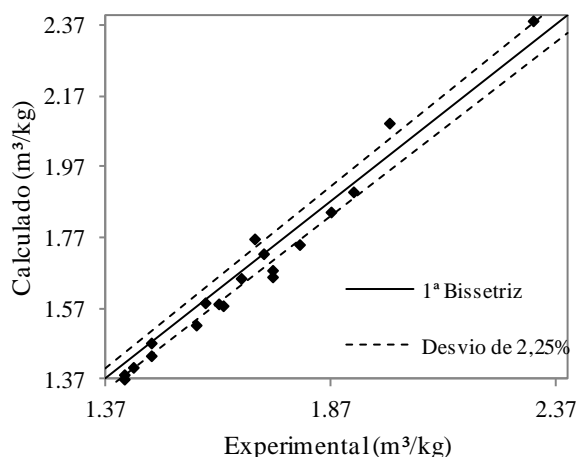
Os valores preditos para o volume específico apresentam boa concordância com os valores experimentais com um desvio médio de 2.12%. Observa-se um desvio sistemático entre os dados experimentais e os simulados. Nota-se, portanto a eficiência da equação de estado PC SAFT para descrever volume específico do acetato de vinila puro.

*(c) Mistura de acetato de vinila e etileno*

Prasad (1999) publicou dados experimentais de Monssanto (1998) de volume específico para a mistura de acetato de vinila e etileno nas condições experimentais descritas na Tabela IV.1.A Figura IV.5 compara a predição do modelo com os dados experimentais do volume específico para mistura etileno/ acetato de vinila, onde a linha pontilhada representa a faixa de desvio médio de 2,25% entre os dados experimentais e os simulados. É importante ressaltar que maiores composições de acetato de vinila implicam maiores valores de volume específico.

Conforme observado na metodologia (III.4), para sistemas que envolvam misturas, faz-se necessário a estimação do parâmetro de interação binária,  $k_{ij}$ . Geralmente a literatura realiza a estimação desse parâmetro com dados de equilíbrio de fases (Gross, 2001; Tumakakaa, 2002; Bookis, 2002; Aznar, 2010). Neste trabalho, o  $k_{ij}$  foi ajustado com dados de volume específico de mistura e o valor obtido foi de 0.008. Observando a Figura IV.5, percebe-se que os resultados foram bastante satisfatórios uma vez que os dados estimados estão bem próximos dos encontrados em Prasad (1999), com desvio médio de 2.29% e desvio máximo na ordem de 4.74%.

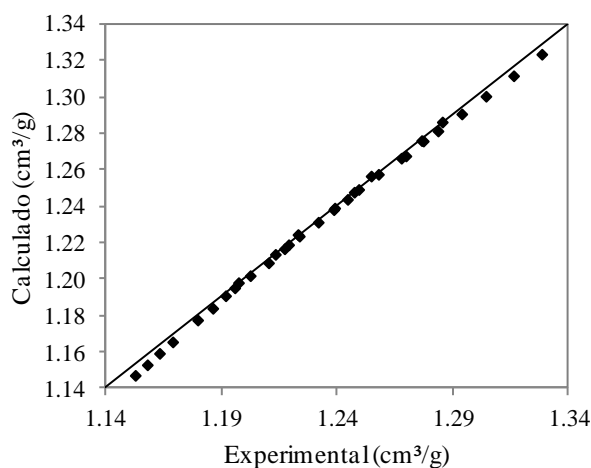
Revela-se assim que a equação PC-SAFT é capaz de prever com eficiência o volume específico da mistura de etileno e acetato de vinila.



**Figura IV.5** - Volume específico da mistura de etileno e acetato de vinila comparado com Prasad (1999)

*(d) Polietileno de baixa densidade (PEDB)*

Para a determinação do volume específico do PEBD, foram utilizados dados experimentais disponíveis em Bookis *et al.* (2002), nas condições experimentais exposta na Tabela IV.1. Os resultados estão apresentados na Figura IV.6.



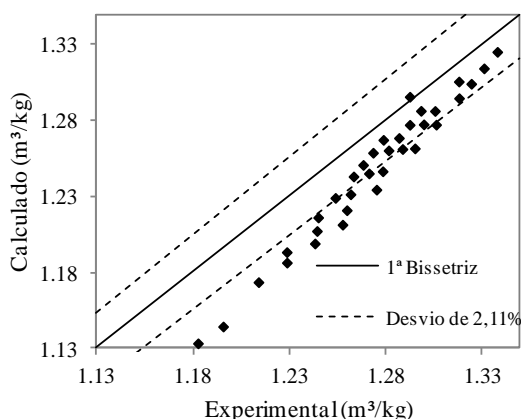
**Figura IV. 6** – Volume específico para o PEBD comparado com Bookis (2002).

Para toda faixa de temperatura e pressão, os desvios entre o volume específico calculado e experimental foram muito baixos com um valor médio de 0.13% para o PEBD. Os resultados da Figura IV.6 evidenciam que a equação PC-SAFT é eficiente

para determinação do volume específico de polímeros puros. Devido à pequena ordem de grandeza dos desvios desses resultados para PEBD, a Figura IV.6 não apresenta a curvas de desvios.

(e) *Mistura de etileno/PEBD*

No que diz respeito à predição do volume específico para a mistura de etileno/PEBD, como não foram encontrados dados experimentais disponíveis na literatura, apesar da vasta pesquisa bibliográfica realizada, verificou-se a implementação do modelo com resultados simulados no Aspen Plus®. O modelo utilizado no simulador comercial foi o PC-SAFT. Foi adotado um sistema com composição de 10% em massa de PEBD e um peso molecular de 335000 g/mol. Essas condições foram utilizadas por recomendação industrial. Como observado anteriormente, para sistemas que envolvem misturas, faz-se necessário a estimação do parâmetro de interação binária  $k_{ij}$ . Para a mistura de etileno/PEBD, Gross *et al.*(2002) recomendam utilizar  $k_{ij} = 0.039$  para a faixa de temperatura e pressão desta simulação, estimado a partir de dados de equilíbrio líquido-vapor. Este parâmetro recomendado por Gross *et al.*(2002) foi também alimentado no Aspen Plus®. A Figura IV.7 apresenta a comparação entre os valores calculados no modelo deste trabalho e no simulador Aspen Plus® para o volume específico da mistura. Este artifício é útil para confirmar que o modelo implementado gera resultados condizentes com os obtidos por simuladores comerciais consagrados.



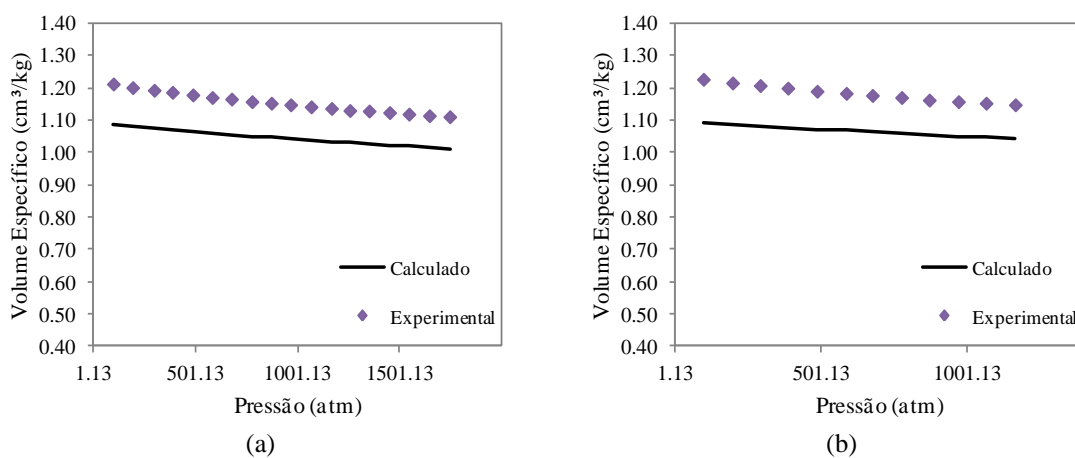
**Figura IV.7** – Volume específico para mistura etileno/PEBD comparado simulações realizadas no Aspen Plus®

Conforme pode ser verificado na Figura IV.7, o modelo reproduziu com qualidade os dados calculados pelo simulador com um desvio médio de 2.11%. Analisando este resultado fornecido pela Figura IV.7, entretanto, verifica-se um erro

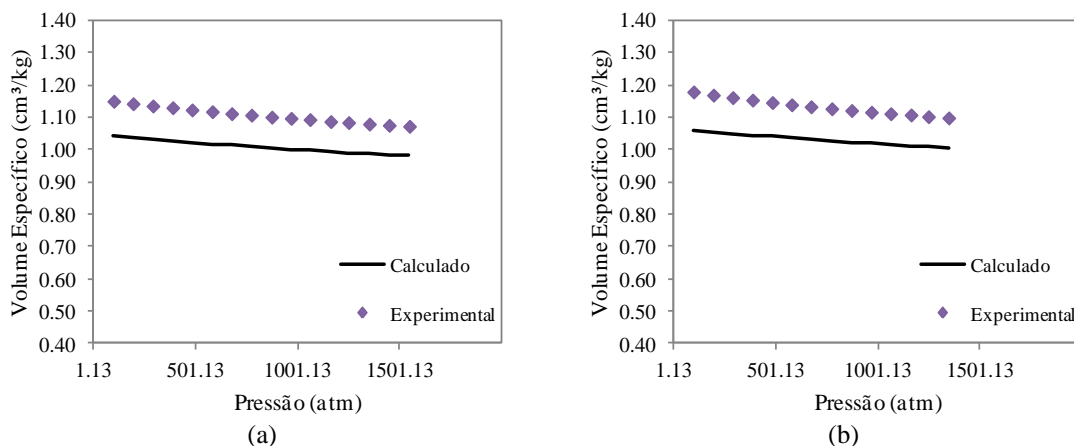
sistemático à medida que o volume diminui. As causas de tais erros não podem ser categoricamente explicadas, entretanto, pode-se atribuir ao critério de convergência utilizado no simulador e no programa em Fortran.

(f) *Poli(etileno-co-acetado de vinila)*

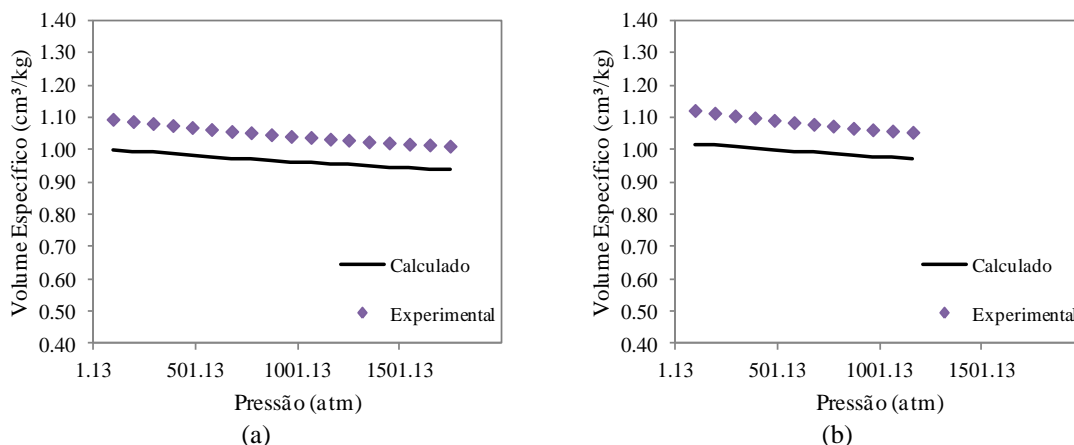
Dependendo da aplicação, diferentes *grades* de copolímeros podem ser produzidos, modificando apenas a quantidade da unidade de repetição, ou seja o teor do comonômero, AV. Neste trabalho, utilizou-se como objeto de estudo o copolímero EVA, com 18, 28 e 40% de AV incorporado, pois esses são os *grades* produzidos pela Braskem S/A unidade PE-3 do polo petroquímico de Camaçari-BA. No que diz respeito a dados experimentais da mistura EVA/AV/etileno, a literatura é escassa. Entretanto, Folie (1996) simulou dados de volume específico do EVA puro e comparou com dados fornecidos por Zoller (1986). As Figura IV.8 a IV.10 apresentam a comparação entre o volume específico calculado e o simulado por Folie (1996), uma vez que os dados de Zoller (1986) não estavam disponíveis para a retirada de pontos.



**Figura IV.8-** Volume específico para o EVA-18. Temperatura de 385,15 K (a) e temperatura de 405,15 K K (b).



**Figura IV.9-** Volume específico para o EVA-28. Temperatura de 385,15 K (a) e temperatura de 405,15 K K (b).



**Figura IV.10-** Volume específico para o EVA-40. Temperatura de 385,15 K (a) e Temperatura de 405,15 K K (b).

De acordo com as Figuras IV.8, IV.9 e IV.10 percebe-se um bom desempenho da equação PC-SAFT na predição do volume específico do copolímero EVA. O desvio médio obtido para o EVA-18 foi de 9.6%, para o EVA-28 foi 9.0% e para o EVA-40 foi de 8.02%. Percebe-se que esses erros são sistemáticos, sendo o valor calculado sempre menor que o experimental. Nota-se também que, à medida que a porcentagem acetato de vinila no copolímero aumenta, os desvios diminuem de forma sistemática. Essa observação pode estar associada ao fato de que Folie (1996) utilizou a equação de estado SAFT (*Statistical Associating Fluid Theory*), desenvolvida por Chapman (1989), enquanto que nesse trabalho a equação de estado é a PC-SAFT.

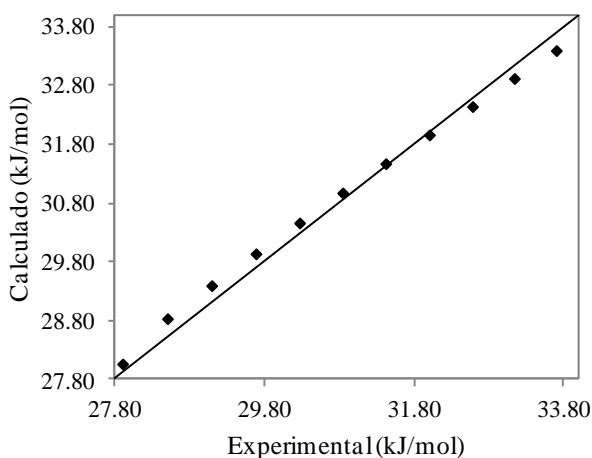
Diante do exposto anteriormente, nota-se a eficiência da equação de estado PC-SAFT para descrever os sistemas etileno/acetato de vinila, incluindo os componentes puros, e EVA, já que em todas as situações a equação de estado reproduziu os dados experimentais com desvios baixos. Sendo assim, na seção posterior serão apresentados resultados de entalpia residual utilizando a equação PC-SAFT.

#### IV. 3.2. Predições de entalpia residual utilizando a equação de estado PC- SAFT

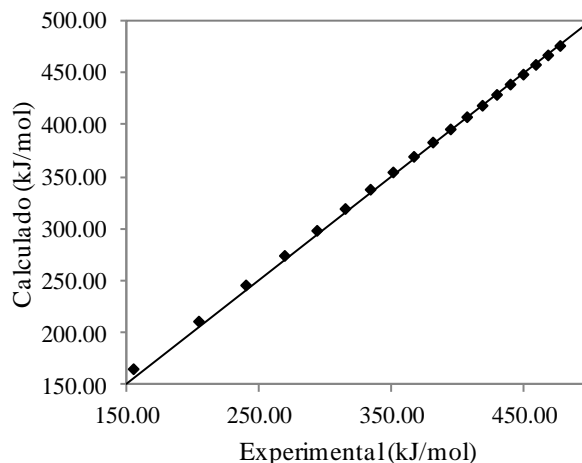
Tendo em vista a escassez de dados experimentais na literatura de entalpia residual para o sistema EVA/AV/etileno, bem como dados para seus componentes puros, a validação do modelo para cálculo da entalpia residual foi feita a partir de dados de benzeno e propano. Esta propriedade foi calculada a partir da seguinte expressão, apresentada no Capítulo II:

$$\frac{h^{res}}{RT} = -T \left( \frac{\partial \tilde{a}^{res}}{\partial T} \right)_{P, x_i} + (Z - 1) \quad \text{IV.2}$$

A Figura IV.11 mostra os resultados de entalpia residual para o benzeno a uma faixa de temperatura de 290 a 500 K e pressão de 0.1 a 15 atmosferas. Já a Figura IV.12 apresenta dados de entalpia residual para o propano a uma faixa de temperatura de 180 a 360 K e pressão de 0.1 a 15 atm. Os valores experimentais utilizados para comparação são de Prausnitz (1977). Esses dados de entalpia residual foram obtidos pelo consagrado método de Lee Kesler (1975) que é extremamente preciso para hidrocarbonetos, como benzeno e propano.



**Figura IV.11-** Entalpia residual para o Benzeno comparado com Prausnitz (1977).



**Figura IV.12-** Entalpia residual para o propano comparado com Prausnitz (1977).

Com base nos resultados fornecidos pelas Figuras IV.11 e IV.12, nota-se a validade do modelo implementado a partir da equação PC-SAFT para determinação da entalpia residual para os componentes e condições testadas. O desvio médio dos dados calculados com relação aos experimentais para o propano foi de 1.14%, já para o benzeno foi de 1.6%. Esses valores de desvio são bastante satisfatórios e mostram que a equação de estado PC-SAFT está validada para entalpia residual para o benzeno e para o propano, indicando que o modelo foi satisfatoriamente implementado.

#### **IV.4. Validação da metodologia proposta para o cálculo de $T_2$ (efeito Joule Thomson)**

Com a intenção de validar a abordagem proposta para a determinação da temperatura de estrangulamento, foram realizadas simulações com componente puro, misturas não poliméricas e misturas poliméricas, conforme pode ser observado na Tabela IV.3 - as referências para cada substância está indicada na Tabela IV.1. Como observado anteriormente, o cálculo da temperatura de saída da válvula consiste na obtenção da raiz da equação III.10.

**Tabela IV.3** – Condições experimentais para a validação do modelo do cálculo da temperatura de estrangulamento

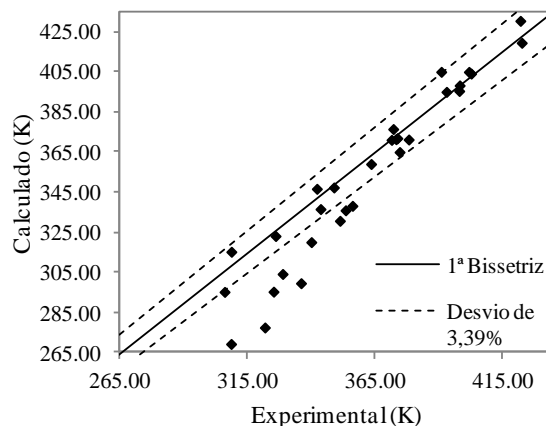
	Pressão P <sub>1</sub> (atm)	Temperatura T <sub>1</sub> (K)	Pressão P <sub>2</sub> (atm)	Composição
(a) Etileno	50 a 2000	348 a 398	1 a 1500	puro
(b) Metano/etano	500 a 1500	310 a 380	250 a 1250	38.4%, 62.5% e 84.9% em peso de etano
(c) PEBD/etileno	2000 a 1000	463 (T <sub>a</sub> ) e 483 (T <sub>b</sub> )	260	10% e 30% em peso de PEBD
(d) EVA/ AV/ etileno	2000 a 1000	385.15 e 405.15	260	puro

(a) *Etileno*

Groot *et al.* (1947) estudou o coeficiente Joule Thomson para o etileno puro, e conseqüentemente a temperatura de estrangulamento, T<sub>2</sub>. Observe-se que o valor de C<sub>p</sub><sup>ideal</sup> a ser usado na Equação III.8 em função da temperatura é expresso pela equação:

$$C_p^{ideal}(T) = A + BT + CT^2 + DT^3 \quad (IV.2)$$

onde A, B, C e D são os coeficientes do polinômio, obtidos por regressão de dados de entalpia e estão disponíveis na literatura (Peery *et al.*, 2007). A predição do modelo para a temperatura de estrangulamento para o eteno puro é comparada com dados experimentais na Figura IV.13.



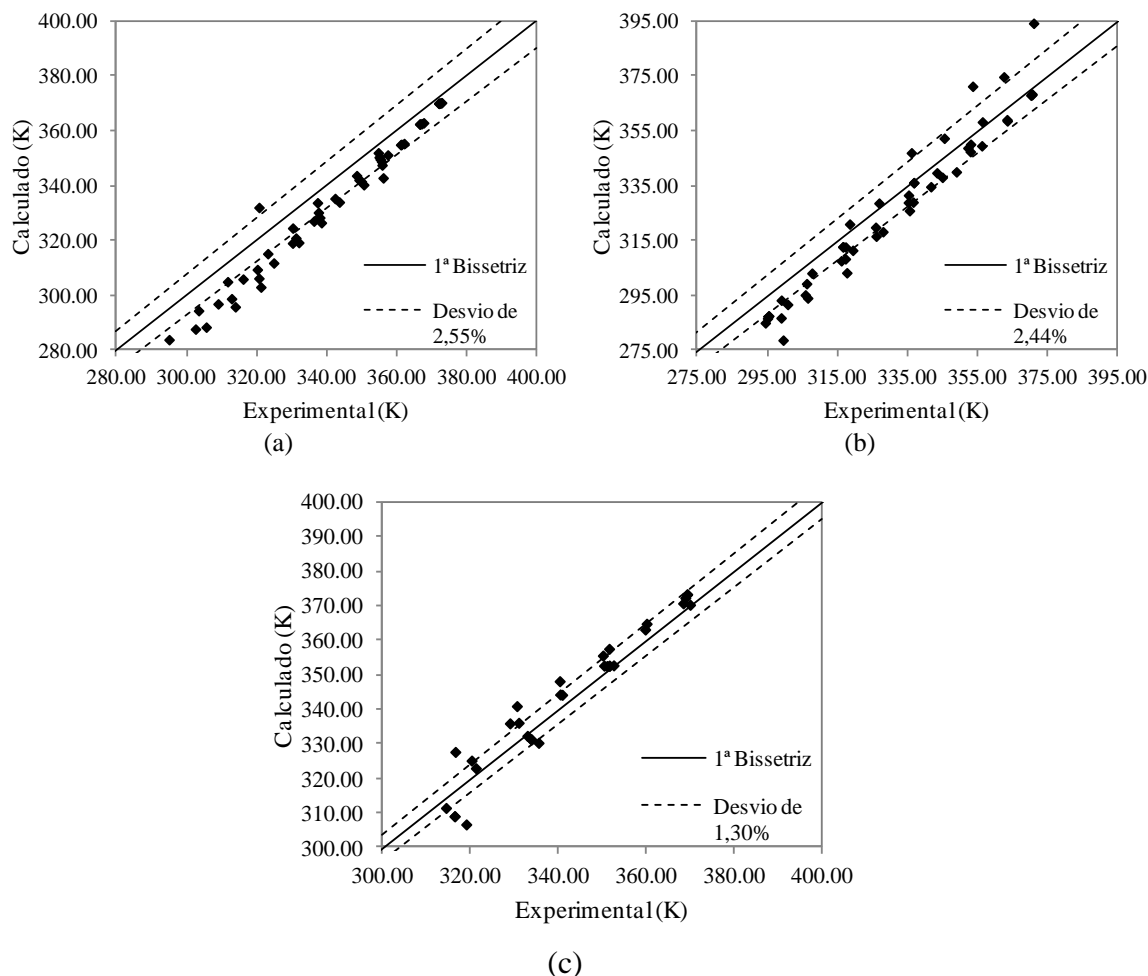
**Figura IV.13-** Cálculo da temperatura de estrangulamento do etileno comparado com Goot *et. al.* (1947)

A partir da Figura IV.13 observa-se que os resultados calculados estão próximos dos experimentais, com desvio médio de 3.39%. Logo, a metodologia utilizada para o cálculo da temperatura de estrangulamento do etileno foi bastante satisfatória. Nota-se ainda a eficiência da equação PC-SAFT.

*(b) Mistura etano/ metano*

Devido à ausência de dados experimentais das substâncias investigadas nesse trabalho, o modelo para o cálculo de  $T_2$  em misturas foi validado com dados da mistura etano/metano, com 38.4%, 62.5% e 84.9% em peso de etano. O sistema etano/metano foi escolhido por conveniência a fim de validar o modelo desenvolvido para cálculo de  $T_2$  para misturas. Os resultados obtidos estão apresentados na Figura IV.14 e IV.15, e os valores calculados foram comparados com os experimentais de Budenholzer (1939).

Com base nos valores fornecidos pela Figura IV.14, observa-se que os resultados calculados para a temperatura de estrangulamento do mistura etano/metano estão próximos dos apresentados pela literatura. O desvio médio entre a temperatura experimental e a calculada é de 2,55% para a mistura de 38.4% de etano, de 2,44% para 62.5% de etano e de 1,30% para 84.9% em peso de etano, demonstrando assim eficiência da metodologia proposta neste trabalho.



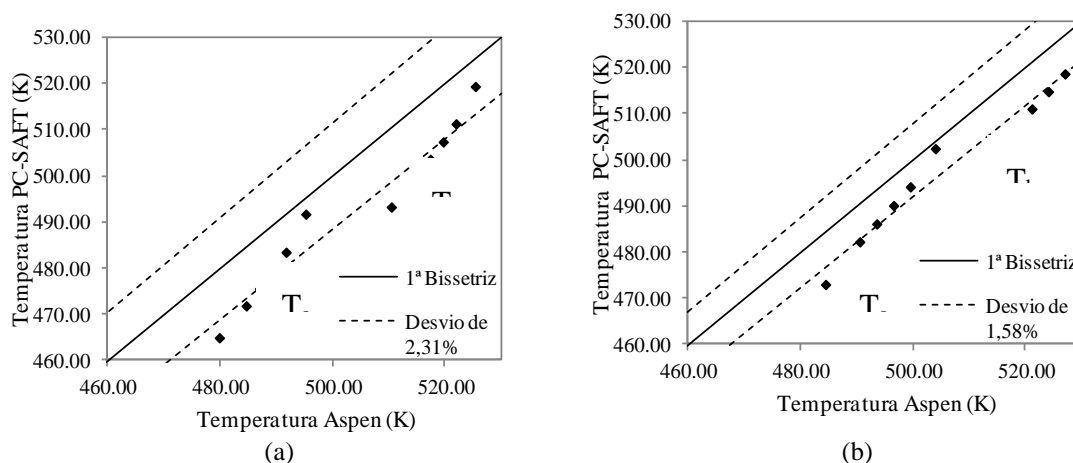
**Figura IV.14-** Temperatura de estrangulamento para a mistura etano/metano comparado com Budenholzer (1939). (a) 38.4% de etano e (b) 62.5% de etano e 37.5% em peso de etano.

(c) *Mistura PEBD/ Etileno*

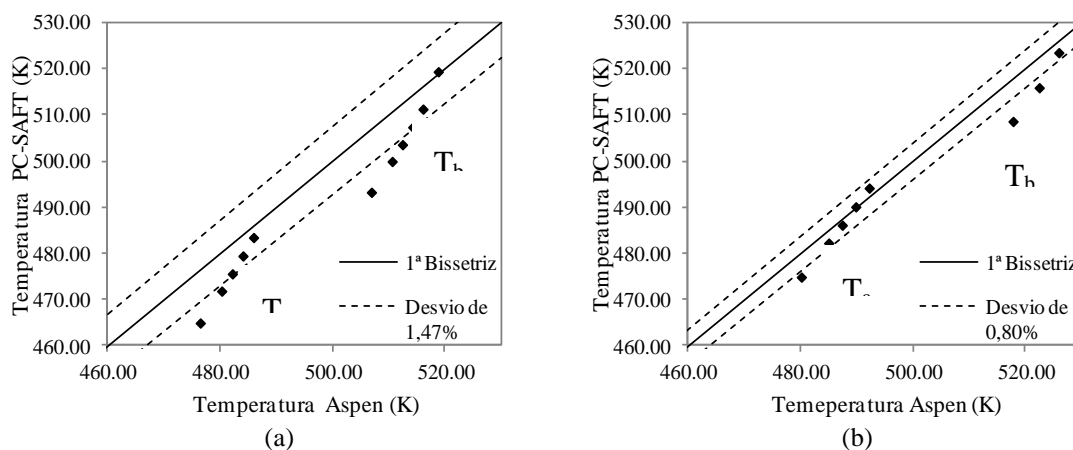
Apesar da vasta pesquisa bibliográfica acerca de dados de temperatura de estrangulamento ou coeficiente Joule Thomson para os sistemas poliméricos investigados, apenas Bookis (2002) publicou resultados simulados do sistema PEBD/etileno. O autor validou suas simulações de densidade, capacidade calorífica e equilíbrio líquido vapor da mistura PEBD/etileno com dados industriais da planta *Equistar Chemicals*, conforme descrito anteriormente. A validação do Aspen Plus® foi feita com dados de volume específico da mistura PEBD/etileno, utilizando a Equação PC-SAFT. O desvio médio entre os dados simulados em Aspen Plus® e os experimentais foram de 1,13%. Esse resultado mostra que o simulador comercial

reproduz bem dados experimentais para a mistura etileno/PEBD, logo o modelo foi validado e pode ser utilizado como fonte de dados.

Diante do exposto, as Figuras IV.15 e IV.16 ilustram a predição da temperatura de estrangulamento para a mistura de etileno/PEBD, nas condições experimentais apresentadas na Tabela VI.3, e pesos moleculares de 335000 g/mol (PEBD-1) e 295200 g/mol (PEBD-2), respectivamente. É importante ressaltar que, para a mistura de etileno/PEBD, Gross *et al.* (2002) recomendam utilizar  $k_{ij} = 0.039$  para a faixa de temperatura e pressão deste trabalho, estimado a partir de dados de equilíbrio líquido-vapor.



**Figura IV.15-** Cálculo da temperatura de estrangulamento para misturas de etileno/PEBD-1 comparado com as simulações realizadas no Aspen (a) 10% em massa de PEBD-1 e (b) 30% em massa PEBD-1



**Figura IV.16-** Cálculo da temperatura de estrangulamento para misturas de etileno/PEBD-2 comparado com as simulações realizadas no Aspen (a) 10% em massa PEBD-2 (b) 30% em massa PEBD-2.

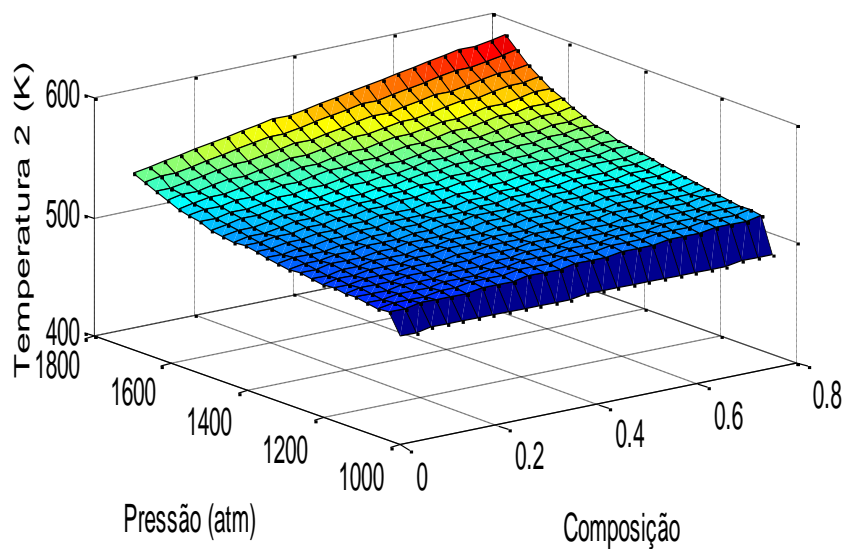
Observando as Figuras IV.15 e IV.16, percebe-se que a metodologia utilizada para o cálculo da temperatura de estrangulamento para a mistura de etileno/PEDB apresentou implementação satisfatória, conforme pode ser visto na Tabela IV.4, os valores calculados ficaram bem próximos dos fornecidos pelo simulador comercial. Ressalta-se que a linha pontilhada nos gráficos representa a faixa de desvios médios.

**Tabela IV.4** – Desvios médios no cálculo da temperatura de estrangulamento para o PEBD/etileno

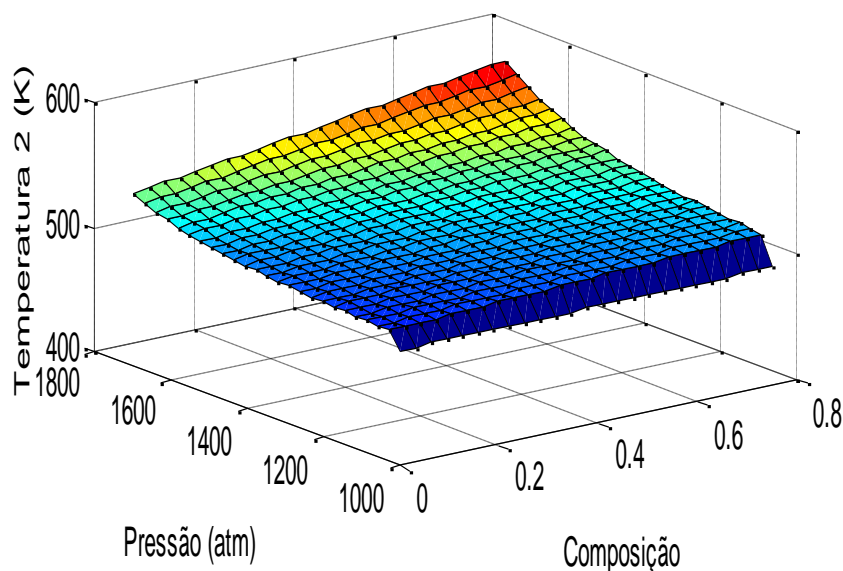
	10% Em massa do PEBD	30% em peso do PEBD
PEBD-1	1.58%	2.31%
PEBD-2	1.47%	0.80%

Analisando esses resultados das Figuras IV.15 e IV.16 Tabela IV.4, é notória uma sistematização dos desvios, onde a grande maioria dos valores simulados em Fortran está abaixo dos simulados em Aspen Plus®. Esse fato está relacionado com a utilização de um simulador comercial para a validação do modelo, pode haver uma diferença entre o critério de convergência utilizado no simulador e no programa em Fortran. Comparando as Figuras IV.15 e IV.16, percebe-se que o aumento do peso molecular do polímero implica a aumento dos desvios entre os resultados obtidos no simulador comercial e no modelo proposto nessa dissertação.

A Figura IV.17 mostra uma análise simultânea da influência da composição da mistura e da pressão de entrada na válvula na temperatura de estrangulamento a uma pressão na saída de 260 bar. A Figura IV.17 (a) ilustra resultados para a resina PEBD-1 e a Figura IV.17 (b) para a resina PEBD-2. Para as duas resinas realizou-se esse estudo em temperaturas de entrada diferentes (463.15 e 483.15 K), porém, como os resultados apresentaram o mesmo comportamento, apenas os resultados à 463,15 K são mostrados.



(a)



(b)

**Figura IV.17-** Avaliação da influência da composição e da pressão na temperatura de estrangulamento para misturas de etileno/PEBD (a) PEBD-1 e (b) PEBD-2.

Conforme constatado nas discussões anteriores, pela Figura IV.17 percebe-se que pressão e composição são as duas propriedades determinantes no valor da temperatura de estrangulamento. Para as duas resinas estudadas, PEBD-1 e PEBD-2, nota-se que o efeito da composição é mais significativo a pressões maiores, indicando que há uma interação entre essas variáveis. Em avaliações industriais, entretanto, esse valor de temperatura de estrangulamento é estimado utilizando o diagrama de Molier para o etileno puro, logo desconsiderando a presença de polímero e sobretudo a

composição da mistura. Portanto, os resultados obtidos nestas simulações industriais são muito grosseiros e apresentam uma alta faixa de desvios. Por exemplo, no caso de PEBD, a diferença de temperatura entre o etileno puro e a mistura com 30% de PEDB é de aproximadamente 40°C. Esta observação corrobora a importância do modelo aqui desenvolvido para a operação mais eficiente do processo na indústria.

*(d) Mistura EVA/AV/ Etileno*

A determinação da temperatura de estrangulamento na válvula de descarga do reator de polimerização do EVA é um fator crucial na melhor compreensão do processo de decomposição da resina a ácido acético. Entretanto, conforme comentado anteriormente, há uma escassez de dados na literatura sobre este sistema. Diante disso, o modelo para o cálculo dessa temperatura foi validado com dados industriais da planta de produção de polietileno de alta pressão (PE3) da Braskem do Pólo Petroquímico de Camaçari.

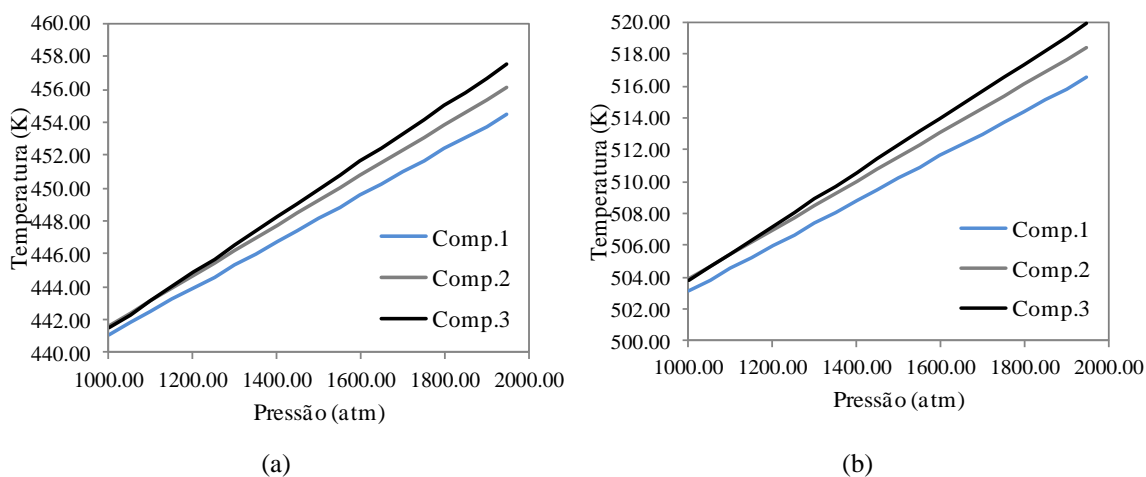
A empresa disponibilizou informações de processo contendo peso molecular, temperatura e pressão, a jusante e montante da válvula, e composição de AV no EVA. Por motivos de confidencialidade, seus dados detalhados não podem ser apresentados. Duas resinas foram estudadas, a HM728F (EVA-1) e a HM2528 (EVA-2), ambas pertencentes ao *grade* EVA-28, porém com diferentes índices de fluidez. É importante ressaltar que a resina EVA-1 apresenta um peso molecular 39% maior do que a EVA-2. Os resultados da temperatura de saída da válvula obtidos nas simulações, quando comparados com os dados industriais, apresentaram um desvio médio de 2.22%. Sendo assim, nota-se que o modelo proposto para o cálculo da temperatura de estrangulamento para copolímeros está validado.

A partir do modelo validado, foram realizadas simulações em diversas condições experimentais fixando-se o peso molecular de cada resina estudada, EVA-1 e EVA-2. Foram analisadas três composições em massa diferentes, escolhidas conforme recomendação da engenharia de processos da empresa em questão industrial, como pode ser observado na Tabela IV.5. As Figuras IV.18 e IV.19 mostram o efeito da composição na temperatura de estrangulamento. É importante ressaltar que essas figuras representam isotermas, que serão utilizadas no capítulo seguinte para a

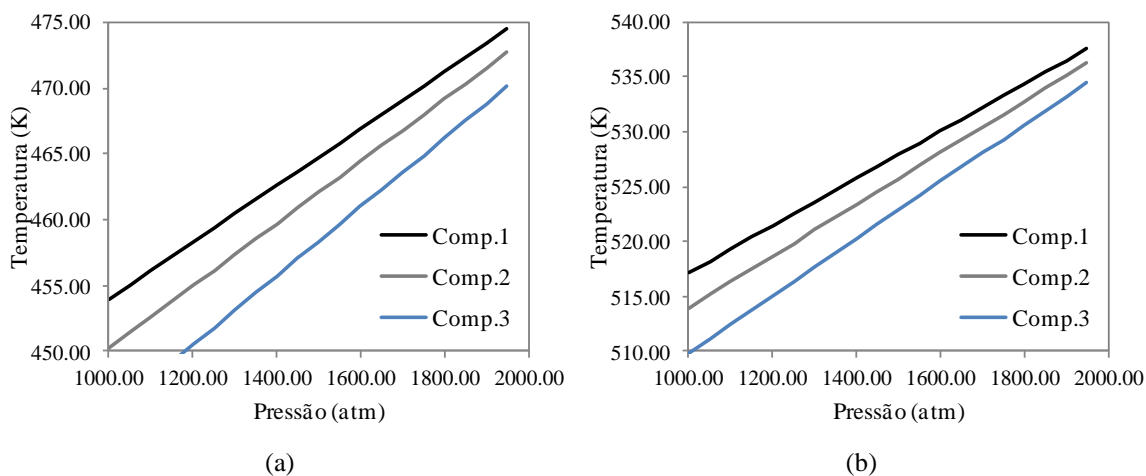
construção da ferramenta de monitoramento da geração de ácido com a variação de pressão na válvula.

**Tabela IV.5** – Composições em massa do sistema: EVA/ AV/ etileno

	Composição 1	Composição 2	Composição 3
EVA	0.18	0.28	0.38
Acetato de Vinila	0.60	0.55	0.52
Etileno	0.22	0.17	0.10



**Figura IV.18-** Cálculo da temperatura de estrangulamento para misturas de etileno/acetato de vinila/EVA-1 (a) Temperatura inicial de 433.15 K (b) Temperatura inicial de 493.15 K



**Figura IV.19-** Cálculo da temperatura de estrangulamento para misturas de etileno/acetato de vinila/EVA-2 (a) Temperatura inicial de 433.15 K (b) Temperatura inicial de 493.15 K

Observando as Figuras IV.18 e IV.19, nota-se que não só a composição é fator determinante na temperatura de estrangulamento, mas também o peso molecular de cada resina. Percebe-se que, para a resina EVA-1, a composição exerce maiores influências a altas pressões, já no caso do EVA-2 a influência da composição é mais significativa em uma maior faixa de pressão. Nota-se também que para o EVA-2, em temperaturas de alimentação menores, há uma maior influência da composição na temperatura de estrangulamento. Esse fato está relacionado com as forças de interação entre as moléculas: em altas temperaturas as moléculas estão mais dispersas, logo influenciam menos no cálculo de propriedades termodinâmicas, como o efeito Joule Thomson, por exemplo.

#### **IV.5. Conclusões**

O objetivo desse capítulo foi validar o modelo proposto para o cálculo da temperatura de estrangulamento do sistema EVA/etileno/AV. Como apresentado no Capítulo III, a abordagem proposta neste trabalho requer o cálculo da entalpia residual, que por sua vez depende do fator de compressibilidade. Desta forma, inicialmente validou-se a equação de PC-SAFT para a predição do volume específico de substâncias puras e de misturas, em especial dos sistemas etileno/PEBD e EVA/etileno/AV, em uma ampla faixa de condições operacionais, utilizando dados de literatura e resultados de simulação em Aspen Plus®. Foi verificada a eficiência na utilização da equação PC-SAFT para descrever o volume específico dos componentes puros e da mistura. Devido à escassez de dados na literatura para a temperatura de estrangulamento do sistema polimérico investigado, a validação utilizou dados de outras substâncias, além de dados industriais. No que diz respeito à metodologia inovadora para cálculo da determinação da temperatura de estrangulamento em misturas poliméricas, concluiu-se que a sua aplicação foi bastante satisfatória, uma vez que a temperatura de estrangulamento calculada apresentou baixos desvios quando comparados com dados industriais.

A partir dos modelos validados, simulações mostram que, não apenas as condições operacionais são determinantes no valor da temperatura de estrangulamento, mas também propriedades físicas da mistura polimérica, tais como, peso molecular e

composição. Logo, para uma boa descrição do processo, é necessário que essas propriedades sejam consideradas.

O cálculo da temperatura de estrangulamento apresentado nesse capítulo é de fundamental importância para a determinação da quantidade de ácido formado na degradação térmica do EVA. O modelo proposto para tal consegue relacionar diversos parâmetros operacionais com a temperatura de saída da válvula de descarga do reator. Sendo assim, o próximo capítulo destina-se a construir uma ferramenta de tomada de decisão que relaciona a geração de ácido acético com o diferencial de pressão na válvula.

## CAPÍTULO V- ANALISADOR VIRTUAL PARA MONITORAMENTO DE SUB- PRODUTOS NA PRODUÇÃO DO EVA

---

*“Uma resposta aproximada da questão certa é mais valiosa do que uma resposta certa de um problema aproximado.”*

JOHN TUKEY

### **V.1. Introdução**

Este capítulo tem como objetivo principal propor uma abordagem para a determinação da influência da pressão de saída na válvula de descarga do reator de EVA na geração de ácido acético por degradação térmica do polímero. Essa abordagem é uma ferramenta para tomada de decisão visando a minimização de subprodutos ácidos. E através dela é possível propor um analisador virtual, este representa uma alternativa eficiente e de baixo custo para o monitoramento online de indicadores de qualidade de correntes de processo onde o monitoramento da quantidade de ácido formado poderá ser feito sem a necessidade de medição manual pelo operador no processo.

Inicialmente, esse capítulo apresenta a descrição do processo onde ocorre a reação de degradação térmica do EVA. Posteriormente, é apresentada a abordagem para modelagem desta degradação a partir do cálculo da temperatura de estrangulamento, ou seja, do efeito Joule Thomson. Em seguida, são discutidos resultados, como as curvas isentálpicas que correlacionam a temperatura de estrangulamento com a pressão de saída na válvula e a sua correlação com a quantidade de ácido gerado em diferentes condições operacionais.

## V.2. Descrição do Problema

A reação de copolimerização do eteno com acetato de vinila para formação do EVA (Poli(etileno-co-acetado de vinila) ) se dá a altíssimas pressões, na ordem de 1.200 bar. A descarga do reator é despressurizada através de uma válvula redutora de pressão para aproximadamente 250 bar a fim de permitir a posterior separação do produto no separador de alta pressão. A corrente que escoar na válvula contém, além do polímero formado, o eteno e o acetato de vinila não reagidos. Tendo em vista a brusca redução de pressão através da válvula, observa-se na prática industrial um aumento de temperatura, devido ao efeito Joule Thomson, que favorece a degradação térmica do EVA a ácido acético. Ao reciclar os reagentes, o ácido pode provocar pontos de corrosão nas linhas e equipamentos da planta, além de provocar pontos de explosão quando em contato com o catalisador. Para não comprometer a segurança do processo, os reagentes remanescentes contaminados pelo ácido são descartados como resíduos se a concentração do ácido formado for alta. Desta forma, o monitoramento da quantidade de ácido formado na válvula de descarga do reator representa uma potencial contribuição para a segurança e economia do processo. Como pode ser constatado, este problema se reveste de importância industrial e necessita de uma abordagem cuidadosa das variáveis envolvidas.

A despeito da importância da resolução do problema industrial, as informações necessárias para este estudo são escassas por inúmeras razões, incluindo aí dificuldades operacionais. Apesar de pesquisa bibliográfica, não foi possível encontrar nenhuma referência que aborde o processo de produção do EVA, nem contribuições relacionadas a estratégias operacionais para a minimização da formação dos subprodutos. No levantamento bibliográfico realizado a respeito da degradação do EVA, nota-se que os trabalhos se concentram no estudo das modificações químicas decorrentes da pirólise, a maioria deles utilizando a técnica de análise termogravimétrica (Ray *et al.*, 1994; Zhao *et al.*, 1994; Marin *et al.*, 1996; Vázquez *et al.*, 2005; Marcilla *et al.*, 2005; Costache *et al.*, 2005; Rimez *et al.*, 2008). O trabalho de Ovejero *et al.* (1999) preocupou-se no estudo do tratamento da mistura polimérica contendo o ácido formado. Desta forma, até o conhecimento dos autores, não há na literatura aberta nenhum trabalho que investigue estratégias operacionais para a minimização desse subproduto.

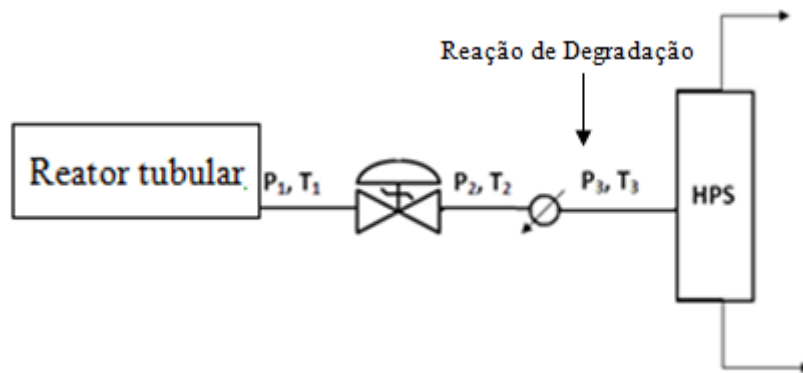
Na prática industrial, esse problema de degradação térmica do EVA representa um fator que precisa ser melhor compreendido. Atualmente, apenas se conhece a quantidade de ácido formado em relação à temperatura na válvula de descarga do reator de EVA a partir de análises em laboratório. Uma das estratégias encontradas pela indústria para avaliar a influência da pressão na temperatura de estrangulamento, e consequente degradação de EVA, é utilizar o diagrama de Mollier para o etileno puro. Essa estratégia desconsidera os outros componentes que estão presentes na linha, logo é uma aproximação grosseira que pode comprometer a segurança e eficiência do processo.

Nesse contexto, a proposta desse trabalho é desenvolver um modelo rigoroso para o processo de estrangulamento na válvula, capaz de prever a quantidade de ácido gerado para uma dada condição operacional, tendo como base os princípios da termodinâmica aplicada a sistemas poliméricos. O sistema modelado foi EVA/etileno/acetato de vinila, logo coerente com a realidade industrial, permitindo estimativas mais precisas que o diagrama de Mollier para o etileno puro. Para tanto, foi desenvolvido inicialmente um modelo para cálculo das isentálpicas que correlacionam a temperatura a jusante da válvula com a pressão de saída a partir do cálculo do efeito Joule Thomsom. A quantidade de ácido gerado é calculada a partir de dados industriais que correlacionam esta variável com a temperatura na saída da válvula. Desta forma, no cenário industrial, a partir de medições de variáveis de processo como temperatura e pressão, é possível estimar, com o modelo aqui desenvolvido, a quantidade de ácido formado e então determinar se a corrente na saída do reator pode ser reciclada ou deve ser descartada. Portanto, o modelo proposto pode auxiliar a tomada de decisão por engenheiros e operadores na planta. Este trabalho representa grande contribuição tanto acadêmica como prática pois, através da modelagem termodinâmica, é possível mapear as condições de operação que minimizem a formação de ácido, aumentando a rentabilidade e segurança do processo, além de reduzir o impacto ambiental.

### **V.3. Descrição do Processo**

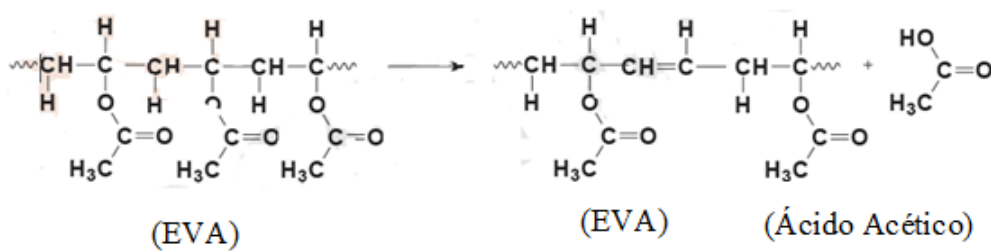
A formação do EVA a partir da copolimerização do eteno com acetato de vinila se dá a altíssimas pressões, cerca de 1.200 bar. Para permitir a separação dos produtos, a

descarga do reator, contendo polímero, etileno e acetato de vinila, é despressurizada através de uma válvula redutora de pressão para aproximadamente 250 bar, como pode ser observado na Figura V. 1, que é uma seção do fluxograma que representa a produção de EVA/PEBD a altas pressões (Folie, 1996). Após descarga do reator, os reagentes passam por um trocador de calor e vão para a bateria de separadores. É importante ressaltar que a eficiência dos separadores está intimamente relacionada com as condições na saída da válvula. Na prática industrial não se conhece a relação entre a pressão no separador e a quantidade de ácido gerado na degradação térmica do EVA, sendo assim o modelo aqui proposto apresenta ainda outra importante contribuição que é a sua utilização na modelagem e otimização do processo de separação



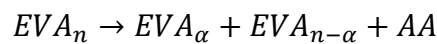
**Figura V.1-** Fluxograma simplificado do processo de estrangulamento na produção de EVA (Fonte: Folie, 1996).

Esta brusca queda de pressão em um processo de estrangulamento isentálpico é acompanhada por um aumento de temperatura, conforme observação experimental, devido ao efeito Joule Thomson. Esse aumento de temperatura faz com que o polímero se degrade, formando ácido acético, como pode ser observado na Figura V.2 A formação desse ácido é um grande agravante operacional pois, além da corrosão que provoca nos equipamentos e tubulações, muitas vezes, devido a sua alta concentração, inviabiliza o reciclo dos reagentes remanescentes nas plantas de produção, acarretando prejuízo e impacto ambiental.



**Figura V.2** –Degradação do EVA à formação de ácido acético (Paoli, 2008).

A reação de degradação térmica do EVA, escrita de forma rigorosa, é representada por:



onde  $EVA_n$  representa o polímero de peso molecular  $n$ ,  $EVA_\alpha$  é o polímero degradado de peso molecular  $\alpha$ ,  $EVA_{n-\alpha}$  representa o polímero de remanescente após degradação parcial e  $AA$  é o ácido acético formado. O EVA é um copolímero formado por unidade de poliacetato de vinila e polietileno. O poliacetato de vinila se degrada na faixa de temperaturas entre 250 e 400 °C, produzindo quantitativamente ácido acético (Figura V. 2). O polietileno é mais estável e começa a se degradar acima de 400 °C com quebra de ligações C-C e reticulação, formando muito poucos produtos voláteis. No caso do copolímero EVA, a formação de ácido acético começa muito antes que ocorra qualquer quebra de ligações químicas C-C na cadeia principal, ocorrendo dois estágios de degradação bastante definidos (Paoli, 2008).

Sendo assim, para escopo dessa investigação, considerou-se que a degradação ocorre na tubulação logo após a válvula de descarga do reator de polimerização do EVA, como pode ser visto na Figura V.1 É importante ressaltar que a reação de degradação do EVA cessa durante passagem pelo trocador de calor onde ocorre resfriamento da corrente. Entretanto, a modelagem do trocador está fora do escopo deste trabalho, que se concentra no processo de estrangulamento na válvula.

#### V.4. Modelagem da reação de degradação do EVA

Essa seção inicialmente apresenta uma revisão da literatura acerca da modelagem da reação de degradação térmica do EVA, seguida do modelo termodinâmico da temperatura de estrangulamento.

#### V.4.1. Revisão da literatura sobre modelagem da degradação térmica do EVA

Conforme apresentado acima, para modelar rigorosamente a cinética da reação de degradação térmica, seria necessário um estudo da distribuição de peso molecular. Entretanto, Zhao *et al.* (1994) afirmam que a taxa máxima de perda de peso na fase de formação do ácido acético apresenta uma independência com relação ao peso molecular e com a taxa de aquecimento. Esses autores, bem como Ray *et al.* (1994), Marin *et al.* (1996), Vázquez *et al.* (2005), Marcilla *et al.* (2005), Costache *et al.* (2005), Rimez *et al.* (2008), reforçam também a ideia que a taxa de degradação do EVA a ácido acético é relacionada com o composição de acetato de vinila (AV). É importante ressaltar que, em termos industriais, a composição de AV é que fornecerá diferentes *grades* de EVA.

Diante disso, Wanjun *et al.* (2005) apresentam um modelo cinético genérico para a degradação térmica de polímeros, no qual a análise termogravimétrica permite registrar a variação de massa em função do tempo e temperatura, possibilitando a determinação da taxa temporal de perda de massa sofrida por um material. A variação de massa observada em uma análise termogravimétrica é denominada conversão de massa  $\alpha$  definida por:

$$\alpha = \frac{m_0 - m_t}{m_0 - m_f} \cdot 100 \quad (\text{V.1})$$

onde,  $m_0$ ,  $m_f$  e  $m_t$ , são a massa inicial, a massa final e a massa em uma dado tempo ou temperatura de reação, respectivamente.

Em condições isotérmicas ou não-isotérmicas, a taxa temporal do processo de conversão de massa ( $d\alpha/dt$ ) é assumida como uma função linear da variação de massa em função do tempo, e independe da temperatura. Matematicamente ela pode ser expressa por:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k \cdot f(\alpha) \quad (\text{V.2})$$

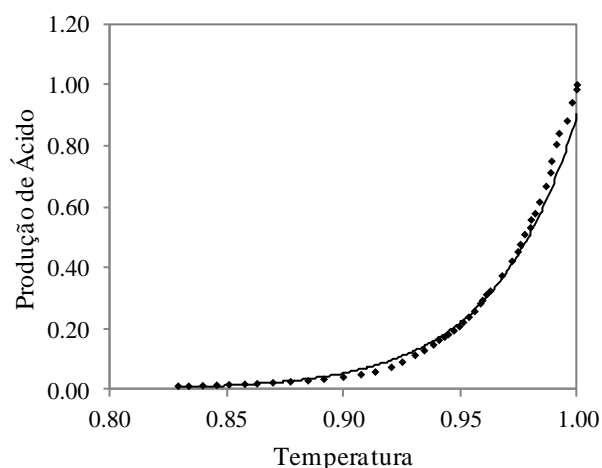
onde  $f(\alpha)$  é a função de conversão de massa, a qual fornece informações do modo como o processo de degradação ocorre,  $k$  uma constante de proporcionalidade dada pela expressão empírica de Arrhenius:

$$k = A. \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (\text{V.3})$$

onde  $A$  representa o fator de Arrhenius e  $E$  é a energia de ativação,  $R$  é a constante dos gases ideais e  $T$  e  $R$  é a temperatura absoluta. Assim, a equação de taxa pode ser reescrita:

$$\frac{d\alpha}{dt} = f(\alpha). A. \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (\text{V.4})$$

Para o processo investigado, foram coletados em documentos de operação a relação entre a geração de ácido e a temperatura de estrangulamento conforme apresentado na Figura V. 3. Por motivos de confidencialidade industrial, os valores no gráfico estão normalizados. Observa-se que, à medida que se aumenta a temperatura, ocorre um significativo aumento taxa de produção de ácido, evidenciando que a temperatura de degradação do EVA a ácido acético foi atingida.



**Figura V.3** – Geração de ácido acético em função da temperatura.

Em 1989 a empresa japonesa Sulmitono, de consultoria em engenharia, realizou um estudo na planta objeto de estudo desse artigo e forneceu a seguinte relação da taxa de geração de ácido acético com a temperatura a jusante da válvula:

$$G_{AA} = A \cdot \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \cdot P \cdot AV(\%) \quad (V.5)$$

onde  $G_{AA}$  é a taxa de geração de ácido acético,  $P$ , a vazão mássica da corrente,  $AV(\%)$  a porcentagem de  $AV$  incorporado ao EVA, ou seja, o *grade*, e o termo  $A \cdot \exp(-E/RT)$  representa a constante cinética. Sendo assim, de posse dos dados apresentados na Figura V. 3 e da relação funcional da Equação V.5, os parâmetros  $A$  e  $E$  da equação de Arrhenius foram estimados. Obteve-se  $A = 2,2710^{-13}$  e  $E = 48600 \text{ J/mol.K}$ . A predição da equação V.5, com os parâmetros estimados, está comparada com os dados experimentais na Figura V. 3.

Tendo isso em vista, a taxa de geração do ácido acético por degradação térmica do EVA pode ser determinada de duas maneiras: pelo modelo proposto por Wanjun *et al.* (2005), expresso pela Equação V.4, ou pela análise do gráfico de taxa de geração de ácido *versus* temperatura, obtido através de dados industriais. Utilizar o modelo proposto por Wanjun *et al.* (2005) implica em conhecer a função  $f(\alpha)$ , cuja determinação depende da disponibilidade de dados industriais da decomposição térmica do EVA com o tempo. Entretanto, tais dados não estão disponíveis da prática industrial nem tampouco são encontrados na literatura. Já a utilização do gráfico da Figura V. 3 permite uma visualização direta da geração de ácido acético em função da temperatura a jusante da válvula de descarga do reator, sendo portanto a estratégia escolhida para a condução deste trabalho. Tendo isso em vista, faz-se necessário calcular a temperatura de estrangulamento em função da pressão de saída na válvula para o sistema polimérico EVA/etileno/acetato de vinila. O modelo proposto permitirá, portanto, correlacionar a quantidade de ácido gerado em função da pressão de saída na válvula, permitindo mapear as condições de operação que minimizem a quantidade de ácido acético formado.

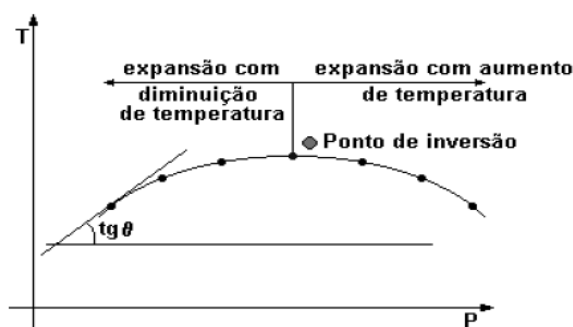
É importante ressaltar que, apesar de a indústria já possuir uma relação entre a concentração de ácido e a temperatura do processo, o cálculo desta temperatura, a uma dada condição de processo, não é uma tarefa trivial pois exige um modelo detalhado do processo de estrangulamento na válvula de descarga. Ressalta-se que a modelagem do efeito Joule Thomson para sistemas poliméricos não é uma tarefa trivial e ainda é pouco estudado na literatura, tendo sido foco de trabalhos anteriores do grupo (ROSA *et al.*, 2013a; ROSA *et al.*, 2013b).

#### V.4.2. Modelagem do efeito Joule Thomson para o sistema EVA/AV/etileno

Na prática, o efeito Joule Thomson é monitorado permitindo-se que o fluido se expanda através de um dispositivo de estrangulamento, que deve estar muito bem isolado para impedir qualquer transferência de calor para ou pelo gás. A taxa de variação da temperatura  $T$  em relação à pressão  $P$ , à entalpia constante  $H$ , é o coeficiente de Joule-Thomson,  $\mu$ , definido por:

$$\mu = \left( \frac{\partial T}{\partial P} \right)_H \quad (\text{V.6})$$

O processo de estrangulamento ocorre ao longo de uma curva à entalpia constante, no sentido de diminuição da pressão, o que significa que o processo ocorre da esquerda para a direita em um diagrama T-P como ilustrado na Figura V.4. À medida que se avança ao longo de uma curva de entalpia constante, a altas pressões, a temperatura aumenta, até a temperatura de inversão. A partir deste ponto, ou seja, para pressões de saída menores que a pressão de inversão, a temperatura diminui, logo o fluido se resfria. A curva de inversão é a representação geométrica dos pontos de inversão para diferentes condições a montante do estrangulamento.



**Figura V.4-** Isentálpica em diagrama TP (Fonte: Lomonaco Neto, 2010).

A prática usual na literatura é calcular o coeficiente Joule Thomson ou a curva de inversão para avaliar a eficiência de uma equação de estado na representação do processo de estrangulamento e conhecer apenas se o fluido aqueceu ou resfriou, sem qualquer informação sobre o valor da temperatura de estrangulamento (Colina *et al.*, 2002; Oldenburg, 2006; Marcano *et al.*, 2008; Tafazzol *et al.*, 2011) . A metodologia aqui utilizada calcula a temperatura de estrangulamento a partir do conceito de entalpia residual, conforme estudos anteriores do grupo sugerem (Leal, 1012). Pode-se demonstrar (Leal, 2012) que a variação de entalpia no processo de estrangulamento é dada por:

$$h^{sistema} = (\Delta h'_{T_1.P_1}) + Cp^{id}(T_2 - T_1) - (\Delta h'_{T_2.P_2}) \quad (V.7)$$

onde os termos  $(\Delta h'_{T_1.P_1})$  e  $(\Delta h'_{T_2.P_2})$  correspondem à entalpia residual calculadas nas condições antes e depois do estrangulamento, respectivamente, o termo  $Cp^{id}(T_2 - T_1)$ , designa a variação de entalpia devido a diferença de temperatura no estado de gás ideal,  $Cp^{id}$  é o calor específico ideal. A equação de estado utilizada para o cálculo da entalpia residual foi a equação PC-SAFT (*Perturbed Chain- Statistical Associating Fluid Theory*), bastante recomendada na literatura para sistemas poliméricos (Gross e Sadowski, 2002; Tumakaka *et al.*, 2002; Gross *et al.*, 2003; Solms *et al.*, 2004; Tumakaka *et al.*, 2005; Spyriouni e Economou, 2005; Arce e Aznar, 2005; Martini *et al.*, 2009; Costa *et al.*, 2010; e Aznar *et al.*, 2010 Castro *et al.* e 2011 Sadowski, 2011). O calor específico ideal  $Cp^{id}$  foi determinado através de uma equação polinomial em função da temperatura:

$$Cp^{id}(T) = A + BT + CT^2 + DT^3 \quad (V.8)$$

onde  $A$ ,  $B$ ,  $C$  e  $D$  são os coeficientes da polinomial. Para o etileno, esses coeficientes foram extraídos do Perry (1999) e, para o acetato de vinila, do Winiask (2008). Já o  $Cp^{id}$  para o EVA foi calculado utilizando-se dados de Mark (2007). Como o processo de estrangulamento ocorre à entalpia constante a Equação V.7 se resume a:

$$(\Delta h'_{T_1.P_1}) + Cp^{id}(T_2 - T_1) - (\Delta h'_{T_2.P_2}) = 0 \quad (V.9)$$

Logo, o problema consiste em encontrar a raiz de uma equação não linear, no caso a temperatura de estrangulamento ( $T_2$ ), dadas as condições de entrada ( $T_1, P_1$ ) e a pressão de saída ( $P_2$ ), além dos parâmetros da equação de estado. O modelo apresentado foi implementado em linguagem Fortran 90 e o método bisseção foi utilizado para cálculo da raiz de uma equação não linear.

O modelo foi validado em trabalho anterior (ROSA *et al.*, 2013) com dados de literatura e dados industriais da planta de produção de polietileno de alta pressão (PE3) da Braskem, empresa situada no Pólo Petroquímico de Camaçari. Os resultados da temperatura de saída da válvula obtidos nas simulações, quando comparados com os dados industriais, apresentaram um desvio médio de 2.22%. Sendo assim, nota-se que o modelo proposto para o cálculo da temperatura de estrangulamento para copolímeros está validado.

O desenvolvimento detalhado do modelo, bem como a sua validação, foi publicado em trabalhos anteriores, logo o leitor interessado deve consultá-los (ROSA *et al.*, 2013a e ROSA *et al.*, 2013b). É importante ressaltar que a aplicação desta metodologia para sistemas poliméricos é uma grande contribuição para literatura pois, até conhecimento dos autores, não se encontra a avaliação do efeito Joule Thomson para polímeros.

#### **V.4. Resultados**

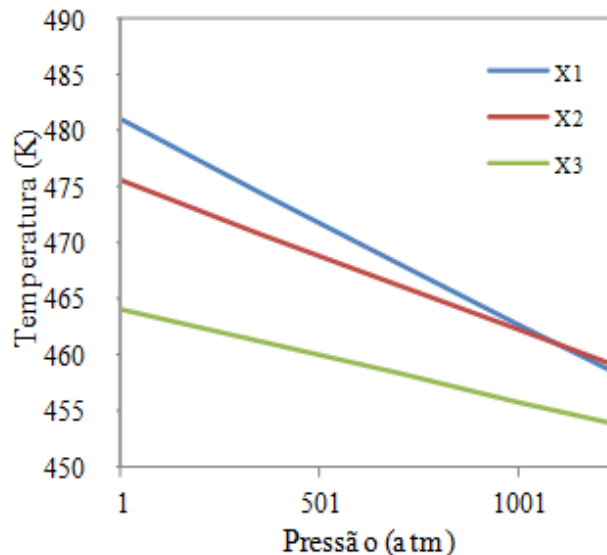
A partir do modelo validado para cálculo de temperatura de estrangulamento, realizou-se diferentes simulações a fim de obter as isentálpicas para o sistema EVA/AV/etileno nas composições listadas na Tabela 1. Tomou-se como base uma resina comercial, a HM2528, com composição e peso molecular característicos. Para a simulação através do modelo, variou-se a composição, mantendo o peso molecular da resina HM2528. A pressão e a temperatura na entrada da válvula foram mantidas constantes em todos os cenários investigados:  $P_1 = 1250$  atm e  $T_1 = 460$ K, valores recomendados pela indústria.

**Tabela V. 1-** Composições do sistema EVA/etileno/acetato de vinila[1].

Componente	Composição 1	Composição 2	Composição 3
EVA	0.38	0.4	0.6
Etileno	0.37	0.4	0.25
AV	0.25	0.2	0.15

<sup>[1]</sup>  $P_1 = 1250 \text{ atm}$  e  $T_1 = 460\text{K}$

A Figura V.5 ilustra as três isentálpicas para as diferentes composições, considerando um diferencial de pressão mínimo de 250 atm. Ressalta-se que essas curvas são obtidas a partir do resultado da temperatura de estrangulamento ( $T_2$ ) para diferentes pressões na saída da válvula ( $P_2$ ). Esta é a razão pela qual as resinas partem de diferentes temperatura para uma mesma pressão de saída.

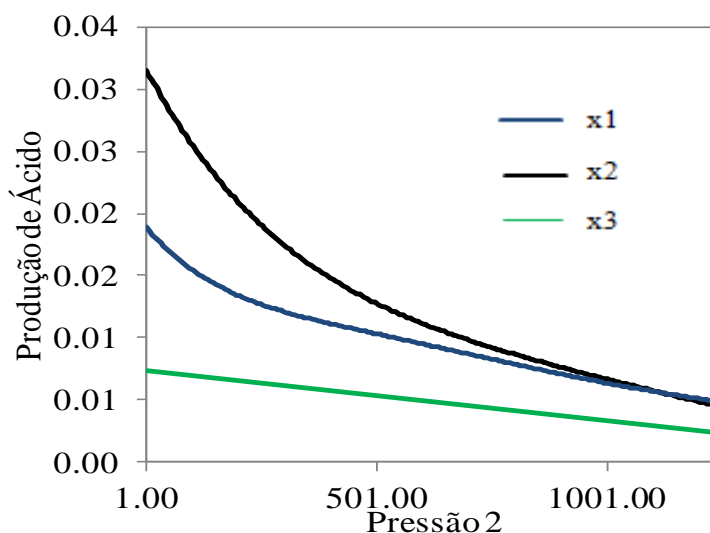


**Figura V.5** –Isentálpicas para o sistema EVA/AV/etileno com as composições: composição 1 ( $X_1$ ), composição 2 ( $X_2$ ) e composição 3 ( $X_3$ ).

Analisando a Figura V. 5, nota-se que a composição da mistura polimérica e as condições de operação a montante da válvula de desgarga são fatores determinantes na temperatura de estrangulamento. Percebe-se que, à medida que o teor de EVA aumenta, a temperatura de estrangulamento também aumenta. Uma importante observação é a ausência da temperatura de inversão, uma característica bastante particular apresentada por poucos fluidos, como o hidrogênio. Outra informação que pode ser extraída da Figura V.5 é a influência das condições de pressão e temperatura na entrada sobre a

temperatura de estrangulamento - essa análise pode ser feita ao deslocar-se ao longo das isentálpicas a partir da condição de alimentação.

Uma vez conhecendo-se a temperatura de estrangulamento para diferentes pressões de saída, ou seja, as isentálpicas, calculou-se a quantidade de ácido acético a partir da Equação 5. Para essa investigação, utilizou-se as diferentes composições listadas na Tabela 1 e os resultados estão ilustrados na Figura V. 6.



**Figura V.6** – Geração do ácido acético *versus* pressão de saída da válvula.

A análise da Figura V.6 permite concluir que quanto maior a queda de pressão na válvula, maior a temperatura de estrangulamento, e portanto mais ácido é formado. Este é um resultado quantitativo importante porém não suficiente para a determinação das condições ótimas de operação, já que deve ser levada em conta restrições operacionais e a eficiência dos equipamentos a jusante da válvula: o trocador de calor e o vaso de separação (Figura V.1). Percebe-se também que, quanto maior a quantidade de AV, maior a geração de ácido. Este fato confirma a previsão da literatura (Ray *et al.*, 1994; Marin *et al.*, 1996; Vázquez *et al.*, 2005; Marcilla *et al.*, 2005; Costache *et al.*, 2005; Rimez *et al.*, 2008; Zhao *et al.*, 1994).

Ao analisar a Figura V.6, nota-se o caráter monotônico da geração de ácido em função da pressão a jusante da válvula. Este comportamento é decorrente do perfil

também monotônico das isentálpicas (Figura V.5) que, conforme discutido anteriormente, é uma particularidade de poucos sistemas. Desta forma, ao se minimizar a geração de ácido, apenas uma solução seria possível, a de máxima pressão na saída, ou seja, menor diferencial de pressão na válvula. Esta solução, entretanto, não é viável pois uma significativa queda de pressão é necessária para interromper a reação e alimentar a bateria de separadores (Figura V. 1). Ao se impor uma restrição de pressão máxima de saída, a condição de mínima de geração de ácido seria a própria restrição. Do ponto de vista matemático, portanto, há apenas uma solução para cada condição operacional devido ao caráter monotônico da função, não sendo necessário formular um problema de otimização. Para determinar uma condição de operação ótima, seria fundamental conhecer a relação entre a pressão de estrangulamento e a eficiência da separação.

Ressalta-se que o modelo apresentado permite calcular a quantidade de ácido gerado para diferentes condições operacionais, descritas por temperatura e pressão, além de informações da resina produzida como composição e peso molecular, todas disponíveis no ambiente industrial. Como discutido anteriormente, entretanto, a prática atual de processo é utilizar o diagrama de Mollier para etileno puro, estimativa bastante grosseira que pode comprometer a confiabilidade da operação. O modelo aqui proposto, por outro lado, é mais representativo do processo e portanto mais confiável, tendo em vista os baixos desvios observados na validação. Esta ferramenta permite aos operadores e engenheiros monitorarem a quantidade de ácido formada em tempo real, proporcionando um critério mais preciso para tomada de decisão sobre o reciclo ou não da corrente de saída do reator. Logo, o resultado desse trabalho pode fornecer um *software sensor* para a engenharia de processos e um analisador virtual, em que o monitoramento da quantidade de ácido formado poderá ser feito sem a necessidade de medição manual pelo operador no processo.

Na literatura comumente se calcula o valor do coeficiente de Joule Thomson, que permite conhecer apenas se o fluido aqueceu ou resfriou, sem qualquer informação sobre o valor da temperatura de estrangulamento. Sem o conhecimento desta variável, não seria possível correlacionar a pressão com a quantidade de ácido gerado. Desta forma, o cálculo das isentálpicas para diferentes condições de temperatura, pressão e composição é uma importante contribuição deste trabalho, sobretudo em virtude da sua aplicação a sistemas poliméricos (ROSA *et al.*, 2013a e ROSA *et al.*, 2013b).

## V.5. Conclusão

Neste trabalho foi apresentada uma ferramenta para a tomada de decisão aplicada à produção do EVA visando minimizar a geração de ácido acético por degradação térmica do polímero na válvula de descarga do reator. Apresentou-se o modelo que correlaciona a geração de ácido com a temperatura na saída da válvula a partir de informações de processo. A fim de correlacionar esta temperatura com o diferencial de pressão na válvula, a uma dada condição operacional, modelou-se o efeito Joule Thomson para o sistema EVA/etileno/acetato de vinila. Foram ilustradas isotérmicas, ou seja, curvas de temperatura em função da pressão de saída, para diferentes composições da mistura polimérica. A partir da temperatura calculada, foi possível correlacionar a geração de ácido formado em função da pressão na saída da válvula.

O modelo desenvolvido permite estimar em tempo real a quantidade de ácido formado, fornecendo assim subsídios confiáveis para tomada de decisão em relação ao reciclo da corrente para o reator. Ele apresenta ainda potencial para otimização do processo se acoplado com o modelo da bateria de separadores já que a eficiência da separação está relacionada com a condição de pressão e temperatura na saída da válvula. Ressalta-se a contribuição deste trabalho para a eficiência e segurança do processo, que pode ser traduzida em ganhos econômicos e ambientais.



# CAPÍTULO VI- CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

---

*“Sei que meu trabalho é só uma gota  
no oceano, mas sem ele o oceano seria  
menor.”*

MADRE TERESA DE CALCUTÁ

## **VI.1. Introdução**

Neste capítulo são realizadas as conclusões gerais desta dissertação, por meio da análise dos resultados apresentados nos capítulos anteriores. Além disso, são propostas algumas sugestões para a continuidade e o aprofundamento do trabalho realizado.

## **VI.2. Conclusões**

Neste trabalho foi desenvolvido um modelo matemático para cálculo da variação da temperatura na saída da válvula de descarga do reator de EVA para monitoramento da quantidade de ácido acético formado na degradação térmica deste polímero. Hoje na prática industrial não se conhece a relação entre as condições de pressão na entrada e saída da válvula de descarga do reator e a quantidade de ácido formado. Para a construção de um modelo que relacione a pressão de descarga com a quantidade de ácido formado, faz-se, inicialmente, necessário a descrição do efeito Joule Thomson. Utilizou-se a equação de estado PC-SAFT e o conceito de entalpia residual. Antes da implementação desse modelo validou-se a equações de estado com dados de volume específico do sistema em estudo, EVA/etileno/AV. Os resultados dessa validação evidenciam que o modelo foi implementado com sucesso. As predições mostram boa concordância com os dados

experimentais da literatura. Em seguida, foi determinada a temperatura de saída da válvula de descarga do reator a partir do efeito Joule Thomson, que foi validada com dados industriais e obteve-se isentálpicas, que permitem visualização direta da influência do diferencial de pressão na temperatura de estrangulamento. Os resultados da implementação dessa metodologia para o cálculo da determinação da temperatura de estrangulamento foram bastante satisfatórios, uma vez que a temperatura de estrangulamento calculada apresentou desvios baixos (2.22%) relacionados a dados experimentais da indústria. Esses resultados representam grande contribuição para a literatura pois, pela pesquisa bibliográfica realizada nesse trabalho, até então não se conhecessem dados de efeito Joule Thomson para sistemas envolvendo polímeros.

O cálculo da temperatura de estrangulamento comentado no parágrafo anterior é de fundamental importância para a determinação da quantidade de ácido formado na degradação térmica do EVA. Desta forma, no cenário industrial, a partir de medições de pressão na saída da válvula, é possível estimar a quantidade de ácido formado, e assim decidir se a corrente pode ou não ser reciclada para o reator. Portanto, o modelo aqui desenvolvido representa uma ferramenta de tomada de decisão para a engenharia de processos com potencial para minimização de resíduos e aumento da eficiência e da segurança do processo. Ressalta-se ainda que este modelo representa uma grande contribuição tecnológica pois é uma ferramenta que pode estar disponível para engenheiros e operadores acompanharem o processo e tomar decisão com relação ao reciclo de reagentes remanescentes com mais segurança.

### **VI.3. Sugestões para trabalhos futuros**

A fim de complementar, bem como dar prosseguimento a este trabalho, outros estudos relacionados à planta de polimerização do EVA poderão ser desenvolvidos, dentre os quais é possível citar:

- Inclusão de um modelo dos separadores para associação das condições de separação com a formação do ácido acético na válvula de descarga do reator, permitindo assim uma otimização do sistema;

- Realização de um estudo detalhado do trocador de calor localizado entre a válvula de descarga do reator de polimerização de EVA a fim de se calcular a degradação térmica da resina ao longo do trocador, já que está é influenciada pela temperatura, e a reação só cessa no fim do trocador;
- Realização de uma otimização do processo que envolve a válvula de descarga, o trocador de calor e o trem de separação e que tenha como restrição a formação de ácido acético.



## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

---

ARCE, P. F., AZNAR, M. *Thermodynamic modeling of liquid-fluid phase equilibrium in supercritical ethylene plus copolymer plus co-solvent systems using the PC-SAFT equation of state*. Journal of Supercritical Fluids, 2010.

ARCE, P.F., MATTEDI, S., AZNAR, M. *Vapor-liquid equilibrium of copolymer plus solvent mixtures: Thermodynamic modeling by two theoretical equations of state*. Fluid Phase Equilibria Volume: 246, 2005.

BANASZAK, C. K. M., CHEN, M. R. *Copolymer SAFT equation of state. Thermodynamic perturbation theory extended to heterobonded chains*. Macromolecules 29 (1996) 6481–6486..

BEHZAD, H., HUSSAINOKHT, M. R., BOZORGMEHR, M. R., MATIN, N. S. *Joule–Thomson inversion curve prediction by using equation of state*. Chinese Chemical Letters, v.18, 1154-1158, 2007.

BOOKIS, C. P., SUNDARAM R., and FRANJIONE, J. *Physical Properties, Reactor Modeling, and Polymerization Kinetics in the Low-Density Polyethylene Tubular Reactor Process*. Ind. Eng. Chem. Res. 2002, 41, 1017-1030

BRASKEM, S.A. Glossário de termos aplicados a polímeros. Disponível em: <[http://www.braskem.com.br/upload/portal\\_braskem/pt/produtos\\_e\\_servicos/boletins/Gloss%C3%A1rio\\_de\\_termos\\_aplicados\\_a\\_pol%C3%ADmeros.pdf](http://www.braskem.com.br/upload/portal_braskem/pt/produtos_e_servicos/boletins/Gloss%C3%A1rio_de_termos_aplicados_a_pol%C3%ADmeros.pdf)> Acesso em 25/07/2012.

BUDENHOLZER, R. A., SAGE, B. H., e LACEY, W. N. *Joule-Thomson coefficient of gaseous mixtures of methane and ethane*. Industrial and Engineering Chemistry, 1939.

BUDRUGEAC, P. *Some methodological problems concerning the kinetic analysis of non-isothermal data for thermal and thermal-oxidative degradation of polymers and polymeric materials*. Polymer degradation and stability, v. 89, pp. 265-273, 2005.

CANEVAROLO Jr, S. V. *Ciência dos polímeros : um texto básico para tecnólogos e engenheiros*. São Paulo: Artiliber, 2002. 183p.

CASTRO, M., F., CATANO, B. A.M., COLINA, C.M. *Phase Behavior of Polymer Solutions from Macroscopic Properties: Application to the Perturbed Chain Statistical Associating Fluid Theory Equation of State*. Industrial & Engineering Chemistry Research. Volume: 50, 2011.

CHACÍN, A., VÁZQUEZ, J. M., MULLER, E. A. *Molecular simulation of the Joule–Thomson inversion curve of carbon dioxide*. *Fluid Phase Equilibria*, 165, 147–155, 1999.

CHAPMAN, W.A., SHUKLA k. P. *Associating fluids with four bonding sites against a hard wall: density functional theory Molecular Physics*. *An International Journal at the Interface Between Chemistry and Physics*. Volume 90, Issue 5, 1997.

CHAPMAN, W.G.; JACKSON, G.; GUBBINS, K. E., *Phase equilibria of associating fluids. Chain molecules with multiple bonding sites, Mol. Phys.*, v. 65, 1057, (1988);

COLINA C. M., TURRENS L. F., GUBBINS K. E., OLIVERA-F. C., E LOURDES F. V. *Predictions of the Joule-Thomson Inversion Curve for the n-Alkane Series and Carbon Dioxide from the Soft-SAFT Equation of State*. Departament d'Enginyeria Química, ETSEQ, Universitat Rovira i Virgili, Avinguda dels Paisos Catalans, 2002

COSTA, G. M. N., KISLANSKY, S, Guerrieri, Y, PESSOA, F. L. P., MELO, S.A.B.V. EMBIRUCU, M. *Calculation of Pressure-Temperature Diagrams and Distance for Phase Transition in Polyethylene Solutions*. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. Volume: 49, 2010.

COSTACHE, M.C., JIANG, D.D., WILKIE, C.A. *Thermal degradation of ethylene-vinyl acetate copolymer nanocomposites*. *Polymer*. Volume: 46, 2005.

DARWISH, N. A., AL-MUHTASEB, S. A. *A comparison between four cubic equations of state in predicting the inversion curve and spinodal curve loci of methane* *Thermochimica Acta*, v. 287, n. 1, 43-52, 1996.

DOAK, K. w. e RAFF, R. A. *Crystalline Olefin Polymers*. Interscience, New York, 1986.

ENCINAS, F.; *Levapren: Uma opção em especialidade elastomérica*. *Matéria Técnica*, Assistência Técnica em São Paulo, Bayer AS, 2011.

FOLIE, B.; RADOSZ, M., “Phase Equilibria in High-Pressures Polyethylene Technology”, *and. Eng. Chem. Res.*, v. 34, p. 1501-1516, (1996).

GARCIA, E. *A Evolução da Família dos Polietilenos*. Fonte: [cetea.ital.org.br](http://cetea.ital.org.br), 2012.

GORGA, C. J. P. *Processamento e propriedades de misturas e compósitos de polietileno*. Dissertação de mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre 2003.90p

GROOT R. e GELDERMANS.M. *The Joule-Thomson effect in ethylene*. *Physica XIII*, no 9 November 1947.

GROSS J. e SADOWSKI, *Perturbed-chain SAFT: An Equation of State Based on a Perturbation Theory for Chain Molecules*. Germany Industrial & engineering chemistry research – Journals, 2001.

GROSS, J., SPUHL, O., TUMAKAKA, F. SADOWSKI, G. *Modeling Copolymer Systems Using the Perturbed-Chain SAFT Equation of State*. Industrial & Engineering Chemistry and Research, 2003, Vol. 42 (6), 1266-1274.

GROSS, J.; SADOWSKI, G. *Perturbed-Chain SAFT: An Equation of State Based on a Perturbed Theory for Chain Molecules*. Ind. Eng. Chem. Res., v. 40, p. 1244-1260, (2001).

GUERRIERI, Y., PONTES, K. V., COSTA, G. M. N., EMBIRUÇU, M. *A Survey of Equations of State for Polymers*. Capítulo 16 do livro Polimerization, 2012.

HENDRICK, C. V. N., ABBOTT, M. M. *Classical thermodynamics of nonelectrolyte solutions: with applications to phase equilibria*. McGraw-Hill Companies, 1982.

KOOPMANS, R. J.; LINDEN V. D, VANSANT, R.E.F. *Quantitativa Determination of the Vinylacetate Content in Ethylene in Ethylene Vinyl Acetate Copolymers- A Critical Review*. Polymer Engineering and science, vol 22, outubro de 1982.

LEAL, D. S. *Avaliação de equações de estado no cálculo de propriedades do dióxido de carbono úteis ao estudo do seu escoamento*. Mestrado em engenharia industrial. UFBA, 2012.

MARCANO , C. F., FUENTES, O. C. G., COLINA, C. M. *Joule-Thomson Inversion Curves and Third Virial Coefficients for Pure Fluids from Molecular-Based*. ModelL. 2008.

MARCILLA, A., GOMEZ-SIURANA, A., MENARGUES, S. *Qualitative study of the evolution of the composition of the gas evolved in the thermal and HY-catalytic oxidative degradation of EVA copolymers*. Thermochemica Acta. Volume: 438, 2005.

MARIN, M.L., JIMENEZ, A., LOPEZ, J., VILAPLANA, J. *Thermal degradation of ethylene (vinyl acetate) - Kinetic analysis of thermogravimetric data*. Journal Of Thermal Analysis. Volume: 47 , 1996.

MARK, J. E. *Physical Properties of Polymers Handbook*. Ed. Springer eBooks, Vol 7, 2007.

MARTINI, R.E., CISMONTI, M., BARBOSA, S., BRIGNOLE, E. *PC-SAFT Equation: A Predictive Tool to Determine Experimental Conditions for Polymer Blend Demixing*. Separation Science And Technology, 2009.

MOURA, H. L. *Análise do Fenômeno da Cavitação em Válvula de Controle Utilizando Fluidodinâmica Computacional*. Universidade Federal de Pernambuco. Departamento de Engenharia Química. Trabalho de Conclusão de Curso. Recife. Novembro de 2013.

MULLER, C. L. *Modificação Química do Eva Com Óxido de Limoneno para Utilização como Agente Interfacial da Adesão de Filmes de Nylon com Poli (Etileno-Co-Acetato De Vinila)*. Mestrado em Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2006.

OLDENBURG, C. M. *Joule-Thomson Cooling Due to CO<sub>2</sub> Injection into Natural Gas Reservoirs*. Lawrence Berkeley National Laboratory, 2006.

OVEJERO, G.; SÁNCHEZ, A.; DURÁN, A. *Removal of acetic acid by adsorption from an ethylene recycle stream in the ethylene-vinyl acetate copolymerization process*. Revista: Separation Science and Technology, v 34, n 3, p 525-543, Feb 1999.

PAOLI, M. A.. *Degradação e estabilização de polímeros*. 2ª versão on-line Editada por João Carlos de Andrade, 2008.

PEACOC, A. J. *Handbook of Polyethylene*. Exxon Chemical Compant, Baytown. Texas, 200. 537p.

PERRY, R. H.; GREEN, D. W. (Ed.) *Perry's Chemical Engineers' Handbook*. New York: McGraw-Hill, 1999.

PRASAD, B. G. S. e WOOLLAT, D. *Thermodynamic Properties Prediction of Vinyl Acetate Systems at High Pressures*. *AIChE Journal* March 1998 Vol. 44, No. 3

PRAUSNITZ, J. M., ROBERT C. R., SHERWOOD, T. K. *The properties of gases and liquids*. McGraw-Hill, 1977 - 688 páginas.

RAY, I., ROY, S., CHAKI, T.K., KHASTGIR, D. *Studies on thermal-degradation behavior of eva/ldpe blend*. *Journal of Elastomers and Plastics*. Volume: 26,1994.

RIMEZ, B., RAHIER, H., VAN ASSCHE, G., ARTOOS, T., BIESEMANS, M., VAN MELE, B. *The Thermal Degradation of Poly(Vinyl Acetate) And Poly(Ethylene-Co-Vinyl Acetate), Part I: Experimental Study of the Degradation Mechanism*. *Polymer Degradation And Stability*. Volume: 93, 2008.

ROEBUCK J. R., MURRELL, T. A., MILLER E. E. *The Joule-Thomson Effect in Carbon Dioxide*. *J. Am. Chem. Soc.*, 1942, 64 (2), pp 400–411, 1942., Chacín *et.al.* (1999),

SADOWSKI, G. *Modeling of Polymer Phase Equilibria Using Equations of State Polymer Thermodynamics: Liquid Polymer-Containing Mixtures*. Book Series: *Advances In Polymer Science*. Volume: 238 ,2011.

SOLMS, N. I. . KOUSKOUM, A, LINDVIG, T., MICHELSEN, M. L., KONTOGEOORGIS, G. M. *A novel approach to liquid–liquid equilibrium in polymer systems with application to simplified PC-SAFT*. *Proceedings of the Fifteenth Symposium on Thermophysical Properties*. *Fluid Phase Equilibria*. Volumes 222–223, 15 August 2004, Pages 87–93.

SPYRIOUNI, T., ECONOMOU, I. G. *Evaluation of SAFT and PC-SAFT models for the description of homo- and co-polymer solution phase equilibria*. *Polymer*, Volume 46, Issue 24, 21 November 2005, Pages 10772-10781

TAFAZZOL, A.H., NASRIFAR, K. *Thermophysical properties of associating fluids in natural gas industry using pc-saft equation of state*. Chemical Engineering Communications. Volume: 198 , 2011.

TUMAKAKAA, F, GROSS B, J. SADOWSKIA, G. *Modeling of polymer phase equilibria using Perturbed-Chain SAFT*. Fluid Phase Equilibria Volumes 194–197, 30 March 2002, Pages 541–551.

TUMAKAKAA, F, GROSSB, J., 1, SADOWSKIA, G. *Thermodynamic modeling of complex systems using PC-SAFT*. Fluid Phase Equilibria. Volumes 228–229, February 2005, Pages 89–98.

VAN NESS, H., C., SMITH, J. M., ABOUTT, M. M. *Introdução a Termodinâmica da Engenharia Química*. Editora LTC. Sétima edição 2007.

VAN NESS, H., C., SMITH, J. M., ABOUTT, M. M. *Introdução a Termodinâmica da Engenharia Química*. Editora LTC. Quarta edição 2000.

VÁZQUEZA, M.R., Liauwa,, C. M., , NORMAN, S. A., EDGEA, M., FONTANB, E. *Degradation and stabilisation of poly(ethylene-stat-vinyl acetate): 1 – Spectroscopic and rheological examination of thermal and thermo-oxidative degradation mechanisms*. Polymer Degradation and Stability. Volume 91, Issue 1, January 2006, Pages 154–164.

WANJUN, T., CUNXIN, W., DONGHUA, C. *Kinetic studies on the pyrolysis of chitin and chitosan*. Polymer Degradation and Stability, 2005, v. 87, pp. 389-394, 2005.

WISNIAK J., CORTEZ G, PERALTA, R. D., INFANTE, R., ELIZALDE, L. E. AMARO, T. A., GARCÍA, O. SOTO, H. *Density, excess volume, and excess coefficient of thermal expansion of the binary systems of dimethyl carbonate with butyl methacrylate, allyl methacrylate, styrene, and vinyl acetate at T = (293.15, 303.15, and 313.15) K*. J. Chem. Thermodynamics, 2008.

WISNIAK, J., AVRAHAM. *Possibility of Synergism in the Joule-Thomson Effect*. Ind. Eng. Chem. Res., v.35, n.3, 844-850, 1996.

ZHAO, W.W., ZHONG, X.G., ZHANG, Y.F., SUN, J.Z. *Determination of the vinyl-acetate content in ethylene-vinyl acetate copolymers by thermogravimetric analysis*. Polymer. Volume: 35, 1994.



## APÊNDICE A- Equação de estado PC-SAFT

---

### A.1. Modelagem da equação PC-SAFT para homopolímeros

Na equação PC-SAFT, a energia livre de Helmholtz residual consiste da contribuição de referência da cadeia rígida e da contribuição de dispersão:

$$\tilde{a}^{res} = \frac{A^{res}}{N \cdot k \cdot T} = \tilde{a}^{hc} + \tilde{a}^{disp} \quad (01)$$

onde  $N$  é o número total de moléculas,  $k$  é a constante de Boltzmann e  $T$  é a temperatura.

A contribuição de referência para a cadeia rígida é dada por:

$$\tilde{a}^{hc} = m \cdot \tilde{a}^{hs} - \sum_i x_i \cdot (m_i - 1) \cdot \ln g_{ii}^{hs}(\sigma_{ii}) \quad (02)$$

onde  $m$  é o número médio de segmentos na mistura:

$$m = \sum_i x_i \cdot m_i \quad (03)$$

A energia livre de Helmholtz para o fluido constituído de esferas rígidas é dada em uma base por segmento:

$$\tilde{a}^{hs} = \frac{A^{hs}}{N \cdot k \cdot T} = \frac{1}{\zeta_0} \cdot \left[ \frac{3 \cdot \zeta_1 \cdot \zeta_2}{(1 - \zeta_3)} + \frac{(\zeta_2)^3}{\zeta_3 \cdot (1 - \zeta_3)^2} + \left[ -\zeta_0 + \frac{(\zeta_2)^3}{(\zeta_3)^2} \right] \cdot \ln(1 - \zeta_3) \right] \quad (04)$$

e a função de distribuição radial do fluido de esferas rígidas é:

$$g_{ij}^{hs} = \frac{1}{(1-\zeta_3)} + \left( \frac{d_i \cdot d_j}{d_i + d_j} \right) \cdot \frac{3 \cdot \zeta_2}{(1-\zeta_3)^2} + \left( \frac{d_i \cdot d_j}{d_i + d_j} \right)^2 \cdot \frac{2 \cdot \zeta_2^2}{(1-\zeta_3)^3} \quad (05)$$

com  $\zeta_m$  definido por:

$$\zeta_m = \frac{\pi}{6} \cdot \rho \cdot \sum_i x_i \cdot m_i \cdot d_i^m \quad m = \{0,1,2,3\} \quad (06)$$

O diâmetro do segmento do componente  $i$ ,  $d_i$ , é dependente da temperatura, e é dado por:

$$d_i(T) = \sigma_i \cdot \left[ 1 - 0.12 \cdot \exp\left( \frac{-3 \cdot \varepsilon}{k \cdot T} \right) \right] \quad (07)$$

A contribuição da dispersão para a energia livre de Helmholtz é dada por:

$$\tilde{a}^{disp} = -2 \cdot \pi \cdot \rho \cdot I_1(\eta, m) \cdot (m^2 \cdot \varepsilon \cdot \sigma^3) - \pi \cdot \rho \cdot m \cdot C_1 \cdot I_2(\eta, m) \cdot (m^2 \cdot \varepsilon^2 \cdot \sigma^3) \quad (08)$$

onde  $C_1$  é fornecido por:

$$C_1 = \left( 1 + Z^{hc} + \rho \cdot \frac{\partial [Z^{hc}]}{\partial \rho} \right)^{-1} \quad (09)$$

$$= \left( 1 + m \cdot \frac{8 \cdot \eta - 2 \cdot \eta^2}{(1-\eta)^4} + (1-m) \cdot \frac{20 \cdot \eta - 27 \cdot \eta^2 + 12 \cdot \eta^3 - 2 \cdot \eta^4}{[(1-\eta) \cdot (2-\eta)]^2} \right)^{-1}$$

Além disso:

$$m^2 \cdot \varepsilon \cdot \sigma^3 = \sum_i^{NC} \sum_j^{NC} x_i \cdot x_j \cdot m_i \cdot m_j \cdot \left[ \frac{\varepsilon_{ij}}{k \cdot T} \right] \cdot (\sigma_{ij})^3 \quad (10)$$

$$m^2 \cdot \varepsilon^2 \cdot \sigma^3 = \sum_i^{NC} \sum_j^{NC} x_i \cdot x_j \cdot m_i \cdot m_j \cdot \left[ \frac{\varepsilon_{ij}}{k \cdot T} \right]^2 \cdot (\sigma_{ij})^3 \quad (11)$$

Regras de combinação convencionais são empregadas para determinar os parâmetros para um par de segmentos diferentes:

$$\sigma_{ij} = \left( \frac{\sigma_i + \sigma_j}{2} \right) \quad (12)$$

$$\varepsilon_{ij} = \sqrt{\varepsilon_i \cdot \varepsilon_j} \cdot (1 - k_{ij}) \quad (13)$$

As integrais da teoria da perturbação são substituídas por uma série simples na densidade:

$$I_1(\eta, m, T) = I_1(\eta, m) = \sum_{i=0}^6 a_i(m) \cdot \eta^i \quad (14)$$

$$I_2(\eta, m, T) = I_2(\eta, m) = \sum_{i=0}^6 b_i(m) \cdot \eta^i \quad (15)$$

onde  $a_i(m)$  e  $b_i(m)$  são os coeficientes das séries de potência na densidade. Gross e Sadowski (2002) verificaram que a dependência de cada coeficiente da série de potências do número de segmentos pode ser descrita pela correlação proposta por Liu e Hu (1999).

$$a_i(m) = a_{0i} + \frac{m-1}{m} \cdot a_{1i} + \frac{m-1}{m} \cdot \frac{m-2}{m} \cdot a_{2i} \quad (16)$$

$$b_i(m) = b_{0i} + \frac{m-1}{m} \cdot b_{1i} + \frac{m-1}{m} \cdot \frac{m-2}{m} \cdot b_{2i} \quad (17)$$

Neste modelo, tanto as constantes  $a_{0i}$ ,  $a_{1i}$  e  $a_{2i}$ , quanto as constantes  $b_{0i}$ ,  $b_{1i}$  e  $b_{2i}$ , foram determinadas a partir da regressão de propriedades termo-físicas de n-alcenos puros. Elas estão apresentadas na Tabela 1.

**Tabela 1.** Constantes para as integrais – Equação de estado PC-SAFT

$i$	$a_{0i}$	$a_{1i}$	$a_{2i}$	$b_{0i}$	$b_{1i}$	$b_{2i}$
0	0.91056314452	-0.30840169183	-0.09061483510	0.72409469413	-0.57554980753	0.09768831158
1	0.63612814495	0.18605311592	0.45278428064	2.23827918609	0.69950955214	-0.25575749816
2	2.68613478914	-2.50300472587	0.59627007280	-4.00258494846	3.89256733895	-9.15585615297
3	-26.5473624915	21.4197936297	-1.72418291312	-21.0035768149	-17.2154716478	20.6420759744
4	97.7592087835	-65.2558853304	-4.13021125312	26.8556413627	192.672264465	-38.8044300521
5	-159.591540866	83.3186804809	13.7766318697	206.551338407	-161.826461649	93.6267740770
6	91.2977740839	-33.7469229297	-8.67284703680	-355.602356122	-165.207693456	-29.6669055852

Equações para o fator de compressibilidade podem ser derivadas usando a seguinte relação termodinâmica:

$$Z = 1 + \eta \cdot \left( \frac{\partial [\tilde{a}^{res}]}{\partial \eta} \right) \quad (18)$$

É possível então escrever:

$$Z = 1 + Z^{hc} + Z^{disp} \quad (19)$$

e a contribuição residual da cadeia rígida para o fator de compressibilidade é dada por:

$$Z^{hc} = m \cdot Z^{hs} - \sum_{i=1}^{NC} x_i \cdot (m_i - 1) \cdot \frac{1}{g_{ii}^{hs}} \cdot \rho \cdot \frac{\partial [g_{ii}^{hs}]}{\partial \rho} \quad (20)$$

onde  $Z^{hs}$  é a contribuição residual de esfera rígida, fornecida por:

$$Z^{hs} = \frac{\zeta_3}{(1-\zeta_3)} + \frac{3 \cdot \zeta_1 \cdot \zeta_2}{\zeta_0 \cdot (1-\zeta_3)^2} + \frac{3 \cdot \zeta_2^3 - \zeta_3 \cdot \zeta_2^3}{\zeta_0 \cdot (1-\zeta_3)^3} \quad (21)$$

Além disso:

$$\rho \frac{\partial g_{ij}^{hs}}{\partial \rho} = \frac{\zeta_3}{(1-\zeta_3)^2} + \left( \frac{d_i \cdot d_j}{d_i + d_j} \right) \cdot \left( \frac{3 \cdot \zeta_2}{(1-\zeta_3)^2} + \frac{6 \cdot \zeta_2 \cdot \zeta_3}{(1-\zeta_3)^3} \right) + \left( \frac{d_i \cdot d_j}{d_i + d_j} \right)^2 \cdot \left( \frac{4 \cdot \zeta_2^2}{(1-\zeta_3)^3} + \frac{6 \cdot \zeta_2^2 \cdot \zeta_3}{(1-\zeta_3)^4} \right) \quad (22)$$

A contribuição da dispersão para o fator de compressibilidade pode ser escrita como:

$$Z^{disp} = -2 \cdot \pi \cdot \rho \cdot \frac{\partial(\eta I_1)}{\partial \eta} \cdot (m^2 \cdot \varepsilon \cdot \sigma^3) - \pi \cdot \rho \cdot m \cdot \left[ C_1 \cdot \frac{\partial(\eta I_2)}{\partial \eta} + C_2 \cdot \eta \cdot I_2 \right] \cdot (m^2 \cdot \varepsilon^2 \cdot \sigma^3) \quad (23)$$

onde:

$$\frac{\partial[\eta I_1]}{\partial \eta} = \sum_{i=0}^6 a_i(m) \cdot (i+1) \cdot \eta^i \quad (24)$$

$$\frac{\partial[\eta I_2]}{\partial \eta} = \sum_{i=0}^6 b_i(m) \cdot (i+1) \cdot \eta^i \quad (25)$$

e  $C_2$  é uma abreviação definida como:

$$C_2 = \frac{\partial C_1}{\partial \eta} = -C_1^2 \cdot \left( m \cdot \frac{-4 \cdot \eta^2 + 20 \cdot \eta + 8}{(1-\eta)^5} + (1-m) \cdot \frac{2 \cdot \eta^3 + 12 \cdot \eta^2 - 48 \cdot \eta + 40}{[(1-\eta) \cdot (2-\eta)]^3} \right) \quad (26)$$

A entalpia molar residual,  $h^{res}$  é obtida através da derivada da energia livre de Helmholtz com relação à temperatura:

$$\frac{h^{res}}{RT} = -T \left( \frac{\partial a^{res}}{\partial T} \right)_{P, x_i} + (Z - 1) \quad (27)$$

onde o termo  $\left( \frac{\partial a^{res}}{\partial T} \right)_{P, x_i}$  é dado pela soma de duas contribuições:

$$\left( \frac{\partial a^{res}}{\partial T} \right)_{P, x_i} = \left( \frac{\partial a^{hc}}{\partial T} \right)_{P, x_i} + \left( \frac{\partial a^{disp}}{\partial T} \right)_{P, x_i} \quad (28)$$

As Equações 28 e 30 representam abreviações para duas derivadas da temperatura. De posse dessas, as contribuições de cadeia rígida e esfera rígida podem ser reescritas:

$$d_{i,T} = \frac{\partial d_i}{\partial T} = \sigma_i \left( 3 \frac{\epsilon_i}{kT^2} \right) \left[ -0.12 \exp \left( -3 \frac{\epsilon_i}{kT} \right) \right] \quad (29)$$

$$\zeta_{n,T} = \frac{\partial \zeta_n}{\partial T} = \frac{\pi}{6} \rho \sum_i x_i m_i n d_{i,T} (d_i)^{n-1} \quad n \in \{1,2,3\} \quad (30)$$

Contribuição de cadeia rígida:

$$\left( \frac{\partial a^{hc}}{\partial T} \right)_{P,x_i} = m \left( \frac{\partial a^{disp}}{\partial T} \right)_{P,x_i} - \sum_i x_i (m_i - 1) (g_{ii}^{hs})^{-1} \left( \frac{\partial g_{ii}^{hs}}{\partial T} \right)_{P,x_i} \quad (31)$$

$$\begin{aligned} \left( \frac{\partial a^{hc}}{\partial T} \right)_{P,x_i} = & \frac{1}{\zeta_0} \left[ \frac{3(\zeta_{1,T}\zeta_2 + \zeta_1\zeta_{2,T})}{(1-\zeta_3)} + \frac{3\zeta_1\zeta_2\zeta_{3,T}}{(1-\zeta_3)^2} + \frac{3\zeta_2^2\zeta_{2,T}}{\zeta_3(1-\zeta_3)^2} \right. \\ & + 3 \frac{\zeta_2^2\zeta_{2,T}}{\zeta_3(1-\zeta_3)^2} + \frac{\zeta_2^3\zeta_{3,T}(3\zeta_3 - 1)}{\zeta_3^2(1-\zeta_3)^3} \\ & \left. + \left( \frac{3\zeta_2^2\zeta_{2,T}\zeta_3 - 2\zeta_2^3\zeta_{3,T}}{\zeta_3^3} \right) \ln(1-\zeta_3) + \left( \zeta_0 - \frac{\zeta_2^3}{\zeta_3^2} \right) \frac{\zeta_{3,T}}{(1-\zeta_3)} \right] \end{aligned} \quad (32)$$

A Equação 33 requer somente o par  $i - i$  para a derivada da distribuição radial com relação a temperatura. Para simplificar pode-se utilizar a seguinte consideração:

$$\frac{1}{2} d_i = \left( \frac{d_i d_i}{d_i + d_i} \right) \quad (33)$$

Logo a derivada da distribuição radial  $g_{ii}^{hs}$  em relação a temperatura é dada por:

$$\begin{aligned} \frac{\partial g_{ii}^{hs}}{\partial T} = & \frac{\zeta_{3,T}}{(1-\zeta_3)^2} + \left( \frac{1}{2} d_{i,T} \right) \frac{3\zeta_2}{(1-\zeta_3)^2} + \left( \frac{1}{2} d_i \right) \left( \frac{3\zeta_{2,T}}{(1-\zeta_3)^2} + \frac{6\zeta_2\zeta_{3,T}}{(1-\zeta_3)^3} \right) \\ & + \left( \frac{1}{2} d_{i,T} d_i \right) \frac{2\zeta_2^2}{(1-\zeta_3)^3} + \left( \frac{1}{2} d_i \right)^2 \frac{4\zeta_2\zeta_{2,T}}{(1-\zeta_3)^3} + \frac{6\zeta_2^2\zeta_{3,T}}{(1-\zeta_3)^4} \end{aligned} \quad (34)$$

*Contribuição do termo de dispersão*

$$\left(\frac{\partial a^{dis}}{\partial T}\right)_{P,x_i} = -2\pi\rho \left(\frac{\partial I_1}{\partial T} - \frac{\partial I_2}{\partial T}\right) \overline{m^2 \epsilon \sigma^3} \quad (35)$$

$$- \pi\rho\bar{m} \left[\frac{\partial C_1}{\partial T} I_2 + C_1 \frac{\partial I_2}{\partial T} - 2C_1 \frac{I_2}{T}\right] \overline{m^2 \epsilon^2 \sigma^3}$$

onde:

$$\frac{\partial I_1}{\partial T} = \sum_{i=0}^6 a_i(\bar{m}) i \zeta_{3,T} \eta^{i-1} \quad (36)$$

$$\frac{\partial I_2}{\partial T} = \sum_{i=0}^6 b_i(\bar{m}) i \zeta_{3,T} \eta^{i-1} \quad (37)$$

$$\frac{\partial C_1}{\partial T} = \zeta_{3,T} C_2 \quad (38)$$

## A.2. Equação de estado PC-SAFT para copolímeros

Conforme visto anteriormente, na equação PC-SAFT, a energia livre de Helmholtz residual consiste da contribuição de referência da cadeia rígida e da contribuição de dispersão (Equação 1), sendo assim essa seção tem o objetivo de apresentar esses termos para copolímeros.

*O termo de contribuição para esfera rígida*

$$a^{\sim hc} = \bar{m} a^{\sim hs} - \sum_{\alpha} \sum_{\beta} \beta_{\alpha\beta} \cdot \ln g_{\alpha\beta}^{hs}(d_{\alpha\beta}) \quad (39)$$

A energia de Helmholtz do fluido da esfera rígida é dada por:

$$a^{\sim{hs}} = \frac{1}{\zeta_0} \left[ \frac{3\zeta_2\zeta_1}{(1-\zeta_1)} + \frac{\zeta_2^2}{\zeta_3(1-\zeta_3)^2} + \left( \frac{\zeta_2^3}{\zeta_3^2} - \zeta_0 \right) \ln(1-\zeta_3) \right] \quad (40)$$

onde  $\bar{m}$  é o número médio do segmento na mistura, é dado por:

$$\bar{m} = \sum_i x_i m_i \sum_\alpha z_\alpha = \sum_i x_i m_i \quad (41)$$

Cuja função distribuição radial é:

$$g_{\alpha\beta}^{hs}(d_{\alpha\beta}) = \frac{1}{(1-\zeta_3)} + \left( \frac{d_\alpha d_\beta}{d_\alpha + d_\beta} \right) \frac{3\zeta_2}{(1-\zeta_3)^2} + \left( \frac{d_\alpha d_\beta}{d_\alpha + d_\beta} \right)^2 \frac{2\zeta_2^2}{(1-\zeta_3)^3} \quad (42)$$

$$\zeta_k = \frac{\pi}{6} \rho \sum_i x_i m_i \sum_\alpha z_\alpha d_\alpha^k \quad (43)$$

onde  $k = 0,1,2,3$ . O diâmetro de segmento é dado por:

$$d_\alpha = \sigma_\alpha \left[ 1 - 0,12 \cdot \exp\left(-3 \frac{\varepsilon_\alpha}{kT}\right) \right] \quad (44)$$

onde  $k$  é a constante de Boltzmann e  $T$  é a temperatura.

*O termo de contribuição para dispersão*

O termo da dispersão é dado por:

$$\tilde{\alpha}^{disp} = \tilde{\alpha}_1 + \tilde{\alpha}_2 \quad (45)$$

onde

$$\bar{a}_1 = -2\pi\rho I_1(\eta\bar{m}) \sum_i \sum_j x_i m_i x_j m_j \sum_\alpha \sum_\beta z_{i\alpha} z_{j\beta} \left(\frac{\varepsilon_{\alpha\beta}}{kT}\right) \sigma_{\alpha\beta}^3 \quad (46)$$

$$\bar{a}_2 = -\pi\rho\bar{m} \left(1 + Z^{hc} + \rho \frac{\partial Z^{hc}}{\partial \rho}\right)^{-1} \cdot I_2(\eta\bar{m}) \sum_i \sum_j x_i m_i x_j m_j \sum_\alpha \sum_\beta z_{i\alpha} z_{j\beta} \left(\frac{\varepsilon_{\alpha\beta}}{kT}\right) \sigma_{\alpha\beta}^3 \quad (47)$$

Um copolímero não associado requer parâmetros de componente puro de todos os tipos de segmentos que este contém; por exemplo, o diâmetro do segmento  $\sigma_{\alpha\beta}$ , número de segmentos  $m_\alpha$  de tipo  $\alpha$  na cadeia e do parâmetro de energia  $\varepsilon_{\alpha\beta}$ . Tendo em vista que os copolímeros contêm segmentos de diferentes tipos, necessita-se uma regra análoga às regras de mistura para um copolímero puro. Adotam-se regras de misturas de um fluido no termo da dispersão. Sendo assim, os parâmetros dos copolímeros são determinados levando em consideração os segmentos de homopolímeros que o compõe. Logo, o número de segmento do tipo  $\alpha$ , é obtido através do parâmetro de componente puro,  $(m/MW)_\alpha$ :

$$m_\alpha = w_\alpha \cdot MW_{\text{copolímero}} \cdot (m/MW)_\alpha \quad (48)$$

onde  $MW_{\text{copolímero}}$  é o peso molecular do copolímero e  $w_\alpha$  é composição, expressa em termos de fração mássica, do segmento  $\alpha$  no copolímero. O termo  $(m/MW)_\alpha$  representa o número total dos tipos de segmentos por massa de monômero. De forma similar, a Equação 48 é utilizada para os segmento  $\beta$ .

O número total de segmentos  $m$  é dado pelo somatório de todos os segmentos do tipo  $\alpha$  (obtidos na Equação 48), conforme mostra a equação:

$$m = \sum m_\alpha + m_\beta \quad (49)$$

O diâmetro do segmento,  $\sigma$ , e a energia de dispersa,  $\varepsilon/k$ , são obtidos respectivamente por:

$$\sigma_{\alpha\beta} = \frac{1}{2}(\sigma_{\alpha} + \sigma_{\beta}) \quad (50)$$

$$\varepsilon_{\alpha\beta} = \sqrt{\varepsilon_{\alpha}\varepsilon_{\beta}(1 - k_{\alpha\beta})} \quad (51)$$

onde o termo  $k_{\alpha\beta}$  é o parâmetro de correção interno, utilizado para o cruzamento da energia de dispersão entre os diferentes seguimentos, sendo obtido através do ajuste de dados experimentais de equilíbrio de fases. É importante ressaltar que, mesmo em situações nas quais o copolímero esteja puro, essas regras de mistura de parâmetros são necessárias, já que, como dito anteriormente, o copolímero é formado por dois segmentos de homopolímeros.

Não é necessário o conhecimento da sequência exata de todos os segmentos do copolímero. Os pares dos segmentos são definidos por dois parâmetros: a fração de segmento,  $z_{\alpha}$ , e a fração de ligação,  $\beta_{\alpha\beta}$ . Esse dois parâmetro são conhecidos como parâmetros auxiliares.

$$z_{\alpha} = \frac{m_{\alpha}}{m} \quad (52)$$

onde  $m_{\alpha}$  é o número de seguimento do tipo  $\alpha$  no copolímero e  $m$  representa o número de seguimento total do copolímero. De forma similar a Equação 50 determina-se a quantidade de segmentos do tipo  $\beta$ .

A fração de ligação  $\beta_{\alpha\beta}$  é obtida pela relação entre as frações de ligação dos seguimentos  $\alpha$  e  $\beta$ . Este valor é determinado a partir da comparação entre os tamanhos das frações de segmentos,  $z_{\alpha}$  e  $z_{\beta}$ , com o auxílio do número total de seguimento,  $m_i$ , como pode indicada na Tabela A-1 (Gross *et. al.*, 2003). Essa fração de ligação é utilizada na equação 39 para o calculo do termo de contribuição para esfera rígida da energia livre de Helmholtz.

**Tabela A-1-** Frações de ligação,  $\beta_{\alpha\beta}$ , para copolímeros a partir dos segmentos  $\alpha$  e  $\beta$ .

Fonte: Gross *et al.* (2003).

Copolímero	Composição da unidade de repetição	$\beta_{\alpha\beta}$	$\beta_{\alpha\alpha}$	$\beta_{\beta\beta}$
Randômico	$z_\beta < z_\alpha$	$2[(z_\beta m_i)/(m_i - 1)]$	$1 - \beta_{i\alpha i\beta} - \beta_{i\beta i\alpha}$	0
Randômico	$z_\beta > z_\alpha$	$2[(z_\alpha m_i)/(m_i - 1)]$	0	$1 - \beta_{\alpha\beta} - \beta_{\beta\alpha}$
Alternado	$z_\beta = z_\alpha$	1	0	0