



## CONTROLE PREDITIVO DA POLIMERIZAÇÃO DE METACRILATO DE METILA EM SUSPENSÃO

Dorival da Silva Machado Jr.

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Orientadores: José Carlos Costa da Silva Pinto  
Príamo Albuquerque Melo Jr.

Rio de Janeiro  
Setembro de 2015

CONTROLE PREDITIVO DA POLIMERIZAÇÃO DE METACRILATO DE  
METILA EM SUSPENSÃO

Dorival da Silva Machado Jr.

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO INSTITUTO  
ALBERTO LUIZ COIMBRA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA DE  
ENGENHARIA (COPPE) DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE  
JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A  
OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM CIÊNCIAS EM ENGENHARIA  
QUÍMICA.

Examinada por:

---

Prof. José Carlos Costa da Silva Pinto, D.Sc.

---

Prof. Príamo Albuquerque Melo Jr., D.Sc.

---

Eng. Jorge Guimarães França dos Santos Jr., D.Sc.

---

Prof. Diego Martinez Prata, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ – BRASIL  
SETEMBRO DE 2015

Machado Jr., Dorival da Silva

Controle preditivo da polimerização de metacrilato de metila em suspensão/Dorival da Silva Machado Jr.. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2015.

XV, 137 p.: il.; 29,7cm.

Orientadores: José Carlos Costa da Silva Pinto

Príamo Albuquerque Melo Jr.

Dissertação (mestrado) – UFRJ/COPPE/Programa de Engenharia Química, 2015.

Referências Bibliográficas: p. 133 – 137.

1. PMMA. 2. Controle Preditivo Não Linear. I. Pinto, José Carlos Costa da Silva *et al.* II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Química. III. Título.

# Agradecimentos

À toda a minha família pelo amor e apoio incondicional, em especial aos meus pais, Dorival e Rogeria, e meus irmãos, Gabriel e Monique.

À todos os meus professores, desde os do ensino fundamental no Instituto Iguaçuano de Ensino que ajudaram a forjar meu caráter e princípios, passando pelos do CEFET Química e pelos da UFRRJ que me passaram enorme quantidade de conhecimento técnico, até os professores do PEQ/COPPE que ampliaram minhas percepções em relação a ciência e me mostraram o tamanho de minha capacidade intelectual.

Aos amigos de infância que sempre estiveram ao meu lado, principalmente nos finais de semana reunidos ao redor de uma mesa de bar (OBS: somente após os 18 anos completos). Aos amigos feitos dentro do PEQ (essa dissertação também é de vocês, “tamo junto rapaziada!!”), em especial às amigas Mariana e Jamille que tornaram o trabalho no Engepol ainda mais divertido; aos amigos Felipe, Gobério e Maurício que participaram junto comigo da fantástica jornada que foi ser representante do corpo discente; e ao amigo Mineiro, que algumas pessoas insistem em chamar de Tiago, por compartilhar comigo boas músicas e boas histórias desde a graduação.

À toda a galera do Engepol, em especial ao Roberto, ao Bruno, à Larissa, à Rhana, à Nathalie e ao Jorge pela colaboração nesse trabalho e pelos momentos de descontração.

Aos meus orientadores José Carlos e Príamo pela amizade, pela competência, pelo otimismo, pela colaboração, pelos conselhos dados nesses últimos anos e por toda confiança depositada em mim.

À Bruna, minha querida namorada, pelo amor e apoio nessa dura empreitada que foi a redação deste trabalho.

À CAPES, pelo auxílio financeiro.

À todas as pessoas que colaboraram de alguma forma para esse trabalho o meu muito obrigado e SAUDAÇÕES RUBRO-NEGRAS!!

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

## CONTROLE PREDITIVO DA POLIMERIZAÇÃO DE METACRILATO DE METILA EM SUSPENSÃO

Dorival da Silva Machado Jr.

Setembro/2015

Orientadores: José Carlos Costa da Silva Pinto

Príamo Albuquerque Melo Jr.

Programa: Engenharia Química

Neste trabalho, foi desenvolvido um controlador preditivo baseado em modelo (*Model Predictive Control*) com base no modelo fenomenológico do processo em batelada de polimerização em suspensão do metacrilato de metila, a fim de controlar a temperatura do processo em questão. O modelo desenvolvido foi validado com dados da literatura e com dados experimentais obtidos nessa dissertação, bem como teve sua consistência testada por meio de simulações numéricas. A vazão de entrada de fluido e a temperatura de entrada de fluido na camisa foram testadas como variáveis manipuladas, tendo o controlador maior êxito ao utilizar a segunda variável. Diversas abordagens foram avaliadas manipulando a temperatura de entrada do fluido na camisa, a saber: alimentação de monômero e inibidor durante a reação com um *set point* fixo; utilização de uma trajetória de referência como *set point*, primeiramente para a temperatura e, em seguida, para a temperatura e pressão do reator; utilização de uma trajetória de referência como *set point* para a temperatura aliada a um perfil estimado do coeficiente global de troca térmica. A utilização de uma trajetória de referência para a temperatura se mostrou mais eficiente do que a utilização de um *set point* fixo. Entretanto, as abordagens utilizadas não foram capazes de controlar a temperatura do meio reacional durante a ocorrência do efeito gel. Sugere-se estender o problema de controle para incluir à função objetivo as propriedades do produto final e incluir, no esquema do controlador, uma estratégia de reconciliação de dados.

Abstract of Dissertation presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M.Sc.)

PREDICTIVE CONTROL OF METHYL METHACRYLATE SUSPENSION  
POLYMERIZATION

Dorival da Silva Machado Jr.

September/2015

Advisors: José Carlos Costa da Silva Pinto

Príamo Albuquerque Melo Jr.

Department: Chemical Engineering

In this work a Model Predictive Control was designed based on a phenomenological model for batch suspension polymerization process of methyl methacrylate in order to control the process temperature. The process model was validated using literature data and experimental data obtained in this dissertation, as well as its consistency was tested by numerical simulations. The inlet jacket flow fluid and the jacket temperature were tested as manipulated variables. The controller was more successful using the second variable as the manipulated variable. Several approaches were tested manipulating the inlet jacket temperature, namely: incorporation of monomer and inhibitor feed flow to the process using a fixed set point; use of a reference trajectory as set point, first for temperature and then for the reactor temperature and pressure; and use of a reference trajectory as set point for the temperature combined with an estimated profile of the overall heat transfer coefficient. The use of a reference trajectory for the temperature was more efficient than the use of a fixed set point for this variable. However, these approaches were not capable to control the temperature of the reaction medium during the occurrence of the gel effect. It is suggested the extension of the control problem to include the final product properties to the objective function and include a data reconciliation scheme to the controller procedure.

# Sumário

<b>Lista de Figuras</b>	<b>ix</b>
<b>Lista de Tabelas</b>	<b>xv</b>
<b>1 Introdução</b>	<b>1</b>
<b>2 Revisão Bibliográfica</b>	<b>5</b>
2.1 MMA e PMMA . . . . .	5
2.2 Polimerização em suspensão . . . . .	8
2.2.1 Tipos de polimerização em suspensão . . . . .	10
2.2.2 Mecanismo cinético da polimerização do MMA em suspensão via radicais livres . . . . .	14
2.2.3 Efeitos gel e vítreo . . . . .	18
2.3 Controle de processos de polimerização . . . . .	19
2.4 Controle preditivo de processos poliméricos . . . . .	23
2.5 Implementação de um controlador preditivo baseado em modelo . . . . .	32
2.6 Comentários finais . . . . .	33
<b>3 Modelagem matemática</b>	<b>34</b>
3.1 Balanço de massa . . . . .	35
3.2 Pressão . . . . .	39
3.3 Balanço de energia . . . . .	40
3.4 Parâmetros do modelo . . . . .	41
3.5 Testes de consistência do modelo . . . . .	42
3.6 Validação do modelo com dados da literatura . . . . .	47
<b>4 Materiais e métodos</b>	<b>49</b>
4.1 Reagentes . . . . .	49
4.2 Descrição do reator . . . . .	50
4.3 Procedimento . . . . .	51
4.4 Caracterização do produto . . . . .	52
4.5 Ambiente computacional . . . . .	55

4.6	Comentários finais . . . . .	57
<b>5</b>	<b>Resultados e Discussão</b>	<b>58</b>
5.1	Determinação da variável manipulada . . . . .	59
5.1.1	Vazão de entrada de fluido na camisa . . . . .	59
5.1.2	Temperatura de entrada do fluido na camisa . . . . .	66
5.2	Adição gradativa de MMA . . . . .	74
5.2.1	Simulação 1 . . . . .	77
5.2.2	Simulação 2 . . . . .	78
5.2.3	Simulação 3 . . . . .	80
5.2.4	Simulação 4 . . . . .	82
5.2.5	Simulação 5 . . . . .	84
5.2.6	Simulação 6 . . . . .	86
5.2.7	Simulação 7 . . . . .	88
5.3	Adição corretiva de inibidor . . . . .	91
5.3.1	Ação corretiva 1 . . . . .	92
5.3.2	Ação corretiva 2 . . . . .	93
5.4	Trajectoria de referência . . . . .	95
5.4.1	Robustez da trajetória de referência . . . . .	101
5.5	Validação do modelo com novos dados experimentais . . . . .	116
5.6	Trajectoria de referência da temperatura e pressão . . . . .	118
5.7	Controle utilizando um perfil de UA . . . . .	126
5.8	Comentários finais . . . . .	129
<b>6</b>	<b>Conclusões</b>	<b>130</b>
6.1	Sugestões para trabalhos futuros . . . . .	132
	<b>Referências Bibliográficas</b>	<b>133</b>



# Lista de Figuras

2.1	Esquema típico do reator de polimerização em suspensão (Adaptado de KOTOULAS e KIPARISSIDES, 2007). . . . .	9
2.2	Partículas poliméricas formadas por meio da polimerização em suspensão do tipo pérola (KOTOULAS e KIPARISSIDES, 2007). . . . .	11
2.3	Partículas poliméricas formadas por meio da polimerização em suspensão do tipo granular (KOTOULAS e KIPARISSIDES, 2007). . . . .	12
2.4	Diagrama de blocos que representa o funcionamento do MPC (Adaptado de SEBORG <i>et al.</i> , 2004). . . . .	23
2.5	Tipos de restrições do MPC (Adaptado de QIN e BADGWELL, 2003). . . . .	25
2.6	Comportamento usual dos <i>set points</i> (Adaptado de QIN e BADGWELL, 2003). . . . .	26
2.7	Comportamento usual das ações de controle (Adaptado de QIN e BADGWELL, 2003). . . . .	27
3.1	Simulações de consistência do modelo variando a quantidade de iniciador. . . . .	44
3.2	Simulações de consistência do modelo variando $UA$ . . . . .	46
3.3	Validação do modelo com os dados de conversão apresentados por SANTOS JR (2012). . . . .	47
4.1	Reator usado para conduzir as polimerizações em suspensão do MMA. . . . .	50
4.2	Curva de calibração do GC. . . . .	54
5.1	Variáveis operacionais das simulações quando se manipula a vazão de fluido na entrada da camisa, variando o comprimento do horizonte de controle. . . . .	60
5.2	Variáveis não medidas nas simulações quando se manipula a vazão de fluido na entrada da camisa, variando o comprimento do horizonte de controle. . . . .	61
5.3	Variáveis operacionais das simulações quando se manipula a vazão de fluido na entrada da camisa, variando os limites físicos da variável manipulada. . . . .	63

5.4	Variáveis não medidas nas simulações quando se manipula a vazão de fluido na entrada da camisa, variando os limites físicos da variável manipulada. . . . .	64
5.5	Variáveis operacionais das simulações quando se manipula a vazão de fluido na entrada da camisa, variando a área do controle por zona. . .	65
5.6	Variáveis não medidas nas simulações quando se manipula a vazão de fluido na entrada da camisa, variando a área do controle por zona. . .	66
5.7	Variáveis operacionais das simulações quando se manipula a temperatura de entrada do fluido na camisa, variando o comprimento do horizonte de controle. . . . .	67
5.8	Variáveis não medidas nas simulações quando se manipula a temperatura de entrada do fluido na camisa, variando o comprimento do horizonte de controle. . . . .	68
5.9	Variáveis operacionais das simulações quando se manipula a temperatura de entrada do fluido na camisa, variando os limites físicos da variável manipulada. . . . .	70
5.10	Variáveis não medidas nas simulações quando se manipula a temperatura de entrada do fluido na camisa, variando os limites físicos da variável manipulada. . . . .	71
5.11	Variáveis operacionais das simulações quando se manipula a temperatura de entrada do fluido na camisa, variando a área do controle por zona. . . . .	72
5.12	Variáveis não medidas nas simulações quando se manipula a temperatura de entrada do fluido na camisa, variando a área do controle por zona. . . . .	73
5.13	Variáveis operacionais do grupo de simulação 1 na Tabela 5.1, usando a temperatura de alimentação de fluido na camisa como variável manipulada. . . . .	77
5.14	Variáveis não medidas do grupo de simulação 1 na Tabela 5.1, usando a temperatura de alimentação de fluido na camisa como variável manipulada. . . . .	78
5.15	Variáveis operacionais do grupo de simulação 2 na Tabela 5.1, usando a temperatura de alimentação de fluido na camisa como variável manipulada. . . . .	79
5.16	Variáveis não medidas do grupo de simulação 2 na Tabela 5.1, usando a temperatura de alimentação de fluido na camisa como variável manipulada. . . . .	80

5.17	Variáveis operacionais do grupo de simulação 3 na Tabela 5.1, usando a temperatura de alimentação de fluido na camisa como variável manipulada. . . . .	81
5.18	Variáveis não medidas do grupo de simulação 3 na Tabela 5.1, usando a temperatura de alimentação de fluido na camisa como variável manipulada. . . . .	82
5.19	Variáveis operacionais do grupo de simulação 4 na Tabela 5.1, usando a temperatura de alimentação de fluido na camisa como variável manipulada. . . . .	83
5.20	Variáveis não medidas do grupo de simulação 4 na Tabela 5.1, usando a temperatura de alimentação de fluido na camisa como variável manipulada. . . . .	84
5.21	Variáveis operacionais do grupo de simulação 5 na Tabela 5.1, usando a temperatura de alimentação de fluido na camisa como variável manipulada. . . . .	85
5.22	Variáveis não medidas do grupo de simulação 5 na Tabela 5.1, usando a temperatura de alimentação de fluido na camisa como variável manipulada. . . . .	86
5.23	Variáveis operacionais do grupo de simulação 6 na Tabela 5.1, usando a temperatura de alimentação de fluido na camisa como variável manipulada. . . . .	87
5.24	Variáveis não medidas do grupo de simulação 6 na Tabela 5.1, usando a temperatura de alimentação de fluido na camisa como variável manipulada. . . . .	88
5.25	Variáveis operacionais do grupo de simulação 7 na Tabela 5.1, usando a temperatura de alimentação de fluido na camisa como variável manipulada. . . . .	89
5.26	Variáveis não medidas do grupo de simulação 7 na Tabela 5.1, usando a temperatura de alimentação de fluido na camisa como variável manipulada. . . . .	90
5.27	Variáveis operacionais da ação corretiva 1, usando a temperatura de entrada de fluido na camisa como variável manipulada. . . . .	92
5.28	Variáveis não medidas da ação corretiva 1, usando a temperatura de entrada de fluido na camisa como variável manipulada. . . . .	93
5.29	Variáveis operacionais da ação corretiva 2, usando a temperatura de entrada de fluido na camisa como variável manipulada. . . . .	94
5.30	Variáveis não medidas da ação corretiva 2, usando a temperatura de entrada de fluido na camisa como variável manipulada. . . . .	95
5.31	Resultados da estimação dos parâmetros $UA$ e $(UA)a$ . . . . .	96

5.32	Variáveis operacionais realizando o controle com auxílio da trajetória de referência, usando a temperatura de entrada de fluido na camisa como variável manipulada . . . . .	97
5.33	Variáveis não medidas realizando o controle com auxílio da trajetória de referência, usando a temperatura de entrada de fluido na camisa como variável manipulada. . . . .	98
5.34	Variáveis operacionais realizando o controle com auxílio da trajetória de referência com o horizonte de controle de 1 minuto, usando a temperatura de entrada de fluido na camisa como variável manipulada. 99	
5.35	Variáveis não medidas realizando o controle com auxílio da trajetória de referência com o horizonte de controle de 1 minuto, usando a temperatura de entrada de fluido na camisa como variável manipulada.100	
5.36	Resposta das variáveis operacionais quando se simulam incertezas no fator de eficiência $f$ , usando a temperatura de entrada de fluido na camisa como variável manipulada. . . . .	102
5.37	Resposta das variáveis não medidas quando de simulam incertezas no fator de eficiência $f$ , usando a temperatura de entrada de fluido na camisa como variável manipulada. . . . .	103
5.38	Resposta das variáveis operacionais quando se simulam incertezas em $UA$ , usando a temperatura de entrada de fluido na camisa como variável manipulada. . . . .	104
5.39	Resposta das variáveis não medidas quando se simulam incertezas em $UA$ , usando a temperatura de entrada de fluido na camisa como variável manipulada. . . . .	105
5.40	Resposta das variáveis operacionais quando se simulam incertezas em $(UA)_a$ , usando a temperatura de entrada de fluido na camisa como variável manipulada. . . . .	106
5.41	Resposta das variáveis não medidas quando se simulam incertezas em $(UA)_a$ , usando a temperatura de entrada de fluido na camisa como variável manipulada. . . . .	107
5.42	Resposta das variáveis operacionais quando se simulam incertezas na quantidade de inibidor, usando a temperatura de entrada de fluido na camisa como variável manipulada. . . . .	108
5.43	Resposta das variáveis não medidas quando se simulam incertezas na quantidade de inibidor, usando a temperatura de entrada de fluido na camisa como variável manipulada. . . . .	109
5.44	Resposta das variáveis operacionais quando se utiliza a trajetória 1 como referência, usando a temperatura de entrada de fluido na camisa como variável manipulada. . . . .	110

5.45	Resposta das variáveis não medidas quando se utiliza a trajetória 1 como referência, usando a temperatura de entrada de fluido na camisa como variável manipulada. . . . .	111
5.46	Resposta das variáveis operacionais quando se utiliza a trajetória 2 como referência, usando a temperatura de entrada de fluido na camisa como variável manipulada. . . . .	112
5.47	Resposta das variáveis não medidas utilizando a trajetória 2 como referência, usando a temperatura de entrada de fluido na camisa como variável manipulada. . . . .	113
5.48	Resposta das variáveis operacionais quando se utiliza a trajetória 3 como referência, usando a temperatura de entrada de fluido na camisa como variável manipulada. . . . .	114
5.49	Resposta das variáveis não medidas quando se utiliza a trajetória 3 como referência, usando a temperatura de entrada de fluido na camisa como variável manipulada. . . . .	115
5.50	Validação do modelo utilizando os dados da primeira reação. . . . .	117
5.51	Validação do modelo utilizando os dados da segunda reação. . . . .	118
5.52	Resposta das variáveis operacionais com $w_T = 1$ e $w_P = 0$ e controle simultâneo de pressão e temperatura, manipulando a temperatura de entrada de fluido na camisa. . . . .	120
5.53	Resposta das variáveis não medidas com $w_T = 1$ e $w_P = 0$ e controle simultâneo de pressão e temperatura, manipulando a temperatura de entrada de fluido na camisa. . . . .	121
5.54	Resposta das variáveis operacionais com $w_T = 0,9$ e $w_P = 0,1$ e controle simultâneo de pressão e temperatura, manipulando a temperatura de entrada de fluido na camisa. . . . .	122
5.55	Resposta das variáveis não medidas com $w_T = 0,9$ e $w_P = 0,1$ e controle simultâneo de pressão e temperatura, manipulando a temperatura de entrada de fluido na camisa. . . . .	123
5.56	Resposta das variáveis operacionais com $w_T = 0,8$ e $w_P = 0,2$ e controle simultâneo de pressão e temperatura, manipulando a temperatura de entrada de fluido na camisa. . . . .	124
5.57	Resposta das variáveis não medidas com $w_T = 0,8$ e $w_P = 0,2$ e controle simultâneo de pressão e temperatura, manipulando a temperatura de entrada de fluido na camisa. . . . .	125
5.58	Perfil de UA estimado na condição normal da planta. . . . .	126
5.59	Resposta das variáveis operacionais quando se utiliza o perfil de UA da Figura 5.58, manipulando a temperatura de entrada de fluido na camisa. . . . .	127

5.60 Resposta das variáveis não medidas quando se utiliza o perfil de UA da Figura 5.58, manipulando a temperatura de entrada de fluido na camisa. . . . .	128
--	-----

# Lista de Tabelas

3.1	Parâmetros do modelo. . . . .	42
4.1	Reagentes utilizados para conduzir as reações de polimerização em suspensão do MMA na planta piloto. . . . .	49
4.2	Condições de operação do GC. . . . .	52
4.3	Parâmetros do enxame de partículas (SCHWAAB <i>et al.</i> , 2008). . . . .	57
5.1	Plano de simulações variando vazão de alimentação, momento de início da alimentação e massa inicial de MMA no reator. . . . .	76

# Capítulo 1

## Introdução

Atualmente no cenário mundial os polímeros conquistaram grande fatia do mercado de materiais utilizados no dia-a-dia. Basta olhar ao redor para ver que os polímeros são utilizados em inúmeros segmentos e aplicações, como nas construções, no empacotamento de produtos, nos automóveis, nos equipamentos eletrônicos, etc (KIPARISSIDES, 1996). O crescimento da aplicabilidade do material polimérico é fruto da vasta gama de propriedades desses materiais e do estudo minucioso desenvolvido ao redor do mundo sobre esses produtos e respectivos processos de produção.

Uma das áreas mais nobres em que os polímeros são utilizados é a área médica. Dentro dessa área, destaca-se em particular a utilização do poli(metacrilato de metila) (PMMA), devido a suas excelentes propriedades ópticas, mecânicas e biocompatibilidade (ODIAN, 2004, HENDRIKS *et al.*, 2004). Entretanto, a obtenção deste polímero com a qualidade desejada ainda apresenta desafios relevantes, uma vez que o processo de obtenção do PMMA, assim como em todos os processos de polimerização, apresenta peculiaridades operacionais.

O PMMA pode ser formado por meio da reação de polimerização em solução, em massa, em emulsão e em suspensão (ODIAN, 2004). A escolha do tipo de processo usado para conduzir a polimerização do metacrilato de metila (MMA) depende da aplicação que se pretende dar ao polímero. Caso o PMMA seja utilizado para a confecção de cimentos ósseos para a produção de próteses ou preenchimento ósseo, o MMA deve ser polimerizado por meio da polimerização em massa (SANTOS JR *et al.*, 2006). Já a polimerização em emulsão do MMA é mais utilizada quando o objetivo é o encapsulamento de fármacos e de outras substâncias bioativas (FONSECA *et al.*, 2003; LORCA *et al.*, 2012). Uma outra aplicação do PMMA é a produção de partículas com morfologia casca-núcleo, utilizadas para a prática da embolização vascular. Para a confecção deste tipo de partícula, utiliza-se a polimerização em suspensão (PEIXOTO *et al.*, 2011). Partículas usadas para a produção de suportes enzimáticos são também produzidas em suspensão (PINTO, 2013).

A reação de polimerização em suspensão ocorre em meio heterogêneo, contendo



uma fase orgânica, composta inicialmente por ao menos um monômero e um iniciador, dispersa usualmente na fase aquosa. A fase orgânica permanece dispersa na fase aquosa na forma de gotas, graças ao uso de um agente estabilizante e de aplicação de vigorosa agitação. A polimerização ocorre no interior de cada gota de monômero, resultando ao final em partículas esféricas de polímeros com diâmetro característico na faixa de 10 a 100  $\mu m$ .

Por ocorrer em meio aquoso, a remoção do calor de reação liberado durante a polimerização em suspensão é mais eficiente, quando comparada com outros tipos de polimerização. Porém, assim como nos demais processos de polimerização, a polimerização em suspensão apresenta elevada energia de ativação e é um processo fortemente exotérmico, o que impõe desafios para o controle eficiente e seguro da operação. A primeira característica impõe que o meio reacional esteja a uma temperatura mínima para que a reação se inicie e uma janela operacional estreita, para evitar o aumento exacerbado da taxa de reação. A segunda característica é responsável pela liberação de quantidades elevadas de energia, na forma de calor, pela reação. Essas duas características aliadas podem gerar uma instabilidade térmica, principalmente durante a fase característica do efeito gel, quando a capacidade de troca térmica é menor. Essa instabilidade interfere diretamente nas trajetórias dinâmicas da maioria das variáveis do processo (LEIZA e PINTO, 2007). Esse cenário é extremamente indesejável, pois é imprescindível que o produto final esteja dentro das especificações exigidas pelo cliente com elevadas taxas de produção e baixos custos de operação, sem abrir mão da segurança operacional. Atingir todas essas metas simultaneamente é o que pode definir a sobrevivência de uma empresa ou de um produto dentro de um mercado competitivo. Essas exigências características da indústria de polímeros aumentam também a necessidade de investimento em técnicas de modelagem, monitoramento em linha e controle de processo.

O cenário de controle de processos em plantas químicas tem evoluído muito rapidamente. No início da década de 40 a maioria dos processos químicos eram operados de maneira manual. Isso acontecia porque os processos não eram muito complexos e os produtos e processos químicos não tinham que seguir especificações muito rígidas. Nos anos 50, a implementação de esquemas de controle automático passou a ser necessário, pois a demanda por produtos diversificados e com alta qualidade aumentou. Para atender a essa necessidade e se manter competitiva, a indústria precisou desenvolver meios para produzir diversos produtos, com propriedades cada vez melhores, em plantas flexíveis, e sem elevar muito os custos. Com auxílio de estratégias de controle eficientes, a indústria é capaz de produzir produtos com a qualidade e especificações desejadas pelos clientes em um ambiente seguro para o meio em que a planta está instalada (OGUNNAIKE, 1996).

Tendo em vista a complexidade de uma reação de polimerização, caracterizada

pela não linearidade, propensão ao comportamento oscilatório e à instabilidade térmica, uma técnica de controle automático muito simples não costuma funcionar adequadamente nesses processos. Essas características tornam imprescindível a utilização de estratégias de controle avançado. Dentre as diversas técnicas apresentadas na literatura, destaca-se a técnica controle preditivo. O controle preditivo utiliza um modelo matemático do processo a ser controlado para prever a resposta do processo às possíveis ações de controle que devem ser implementadas, sendo por isso comumente chamado de controle preditivo baseado no modelo (*Model-based Predictive Control* - MPC). Portanto, o modelo matemático é de suma importância para o bom desempenho de um controlador do tipo MPC. Se o modelo representar o processo de maneira fidedigna, o esquema MPC pode ser eficiente para o controle do processo em questão (GIUDICI, 2000; RICHARDS e CONGALIDIS, 2006; VIEIRA *et al.*, 2003). No esquema MPC também podem ser incluídas restrições operacionais, sem que seja necessário alterar o seu funcionamento. O controlador MPC realiza uma otimização do resíduo gerado pela previsão do processo e os *set points* a cada intervalo de controle, por meio do ajuste das variáveis manipuladas. Apenas o melhor resultado é então de fato implementado no processo. Essa rotina deve ser repetida sequencialmente nos demais intervalos de amostragem (QIN e BADGWELL, 2003; BEQUETTE, 2002).

O controlador MPC apresenta algumas vantagens em relação a outras técnicas de controle, como a facilidade de lidar com a dinâmica do processo e as interações entre as variáveis e a possibilidade de aplicar restrições nas variáveis de entrada e saída, dentre muitas outras (SEBORG *et al.*, 2004). Devido às vantagens apresentadas por essa técnica, a implementação de controladores MPC tem crescido bastante nas indústrias ao redor do mundo, atingindo cerca de 4500 implementações entre os anos de 1999 e 2003, segundo QIN e BADGWELL (2003). No Japão, em uma pesquisa semelhante feita por KANO e OGAWA (2010), mais de 80% das indústrias japonesas pesquisadas utilizavam um controlador MPC em pelo menos alguma etapa do processo.

Após a exposição da importância e dos benefícios que o esquema de controle MPC pode trazer para um processo de polimerização, este trabalho foi desenvolvido com o objetivo de desenvolver uma estratégia de controle preditivo para o processo de polimerização em suspensão do MMA em uma planta piloto. A fim de evitar o descontrole das variáveis de segurança, temperatura e pressão, e das variáveis de processo, conversão e distribuição de massas molares, o modelo do processo foi desenvolvido e validado com dados da literatura e dados experimentais colhidos na planta piloto, para que posteriormente fossem estudadas abordagens para atingir a meta proposta.

O presente trabalho é dividido em seis capítulos, incluindo esta introdução. O

Capítulo 2 apresenta uma revisão bibliográfica que descreve algumas características do MMA e do PMMA, assim como algumas das aplicações desse polímero encontradas na literatura. São apresentadas também as características e os diferentes tipos de polimerização em suspensão, além do mecanismo cinético da polimerização de MMA em suspensão via radicais livres, usado no presente trabalho. Faz-se ainda uma breve descrição dos efeitos gel e vítreo. Por fim, são discutidos os principais trabalhos que abordam o problema de controle de processos de polimerização e de aplicação de controle preditivo em processos de polimerização.

No Capítulo 3 é apresentado o modelo matemático construído com base no sistema fenomenológico e nas hipóteses usadas para a construção desse modelo. O modelo matemático é composto pelos balanços de massa de cada componente, pelos balanços de energia do reator e da camisa e algumas equações constitutivas que ajudam a descrever o processo. São apresentados também os testes de consistência a que o modelo foi submetido e a validação do modelo com dados da literatura.

O Capítulo 4 apresenta os reagentes utilizados na receita da polimerização em suspensão do MMA e os procedimentos operacionais usados nas corridas realizadas na planta piloto. Além disso, é feita uma breve descrição do reator e das técnicas utilizadas para caracterizar o polímero gerado pela reação de polimerização. Todo o ambiente computacional usado para conduzir o trabalho, incluindo a descrição do hardware, da linguagem de programação e da técnica de otimização, são descritos também no Capítulo 4.

No Capítulo 5 são apresentadas e discutidas todas as abordagens realizadas para controlar a temperatura do meio reacional. Leva-se em consideração as mais diferentes estratégias implementadas, incluindo a operação do processo em modo batelada e em modo semi-batelada, o uso de um *set point* fixo e de uma trajetória de referência. Neste capítulo também é conduzido um estudo sobre o efeito do tamanho do horizonte de controle sobre o desempenho final.

O Capítulo 6 apresenta algumas conclusões sobre o desempenho das estratégias abordadas nesse trabalho para realizar o controle do processo. São realizadas também sugestões para trabalhos futuros.

O presente trabalho foi integralmente realizado no Laboratório de Engenharia de Polimerização (EngePol) do Programa de Engenharia Química da COPPE da Universidade Federal do Rio de Janeiro.

# Capítulo 2

## Revisão Bibliográfica

### 2.1 MMA e PMMA

Segundo ODIAN (2004), anualmente são produzidos nos Estados Unidos aproximadamente 900 mil toneladas de produtos poliméricos à base de acrilatos e metacrilatos, sendo o MMA (metacrilato de metila) o mais importante entre eles. O MMA representa uma fatia de 90% do volume de ésteres metacrílicos utilizados na indústria de polímeros, incluindo a produção de homopolímeros e copolímeros.

Ao ser polimerizado, o MMA dá origem ao PMMA, poli(metacrilato de metila). Essa reação pode ser conduzida por polimerização em solução, em suspensão, em massa e em emulsão. O PMMA destaca-se dos demais materiais poliméricos por apresentar algumas características muito úteis, como as excelentes propriedades ópticas, brilho e transparência; excelente resistência a intempéries, a impacto e ao ataque de substâncias químicas, apesar de ser solúvel em vários solventes orgânicos (ODIAN, 2004). Além dessas características, o PMMA é também um material biocompatível, tornando possível a sua ampla utilização em diversas aplicações médicas (HENDRIKS *et al.*, 2004).

O PMMA é utilizado para confeccionar lentes intraoculares desde 1949, quando Harold Ridley obteve sucesso na primeira cirurgia com implante desse tipo de lente. Até então o procedimento padrão para a cirurgia de catarata era a extração do cristalino (lente transparente localizada atrás da pupila) por meio da extração intracapsular ou extracapsular. Após a extração do cristalino, havia a possibilidade de ocorrer complicações pós-operatórias. Além disso, para corrigir a visão eram utilizados óculos com lentes extremamente grossas que, geravam distorções na visão. Motivado a desenvolver um método que causasse um menor número de problemas pós-operatórios, Ridley desenvolveu uma lente feita com PMMA para ser posicionada atrás da íris durante a cirurgia. A escolha do PMMA se deu devido a uma observação feita por Ridley. Durante a segunda guerra mundial, Ridley notou que os

pilotos britânicos com ferimentos oculares provocados por fragmentos da cabine feita de PMMA apresentavam reações inflamatórias insignificantes. Outra característica que torna o PMMA ideal para essa aplicação é a sua densidade, que é próxima à do humor aquoso (APPLE e SIMS, 1996).

A utilização do PMMA para a fabricação de cimento ósseo talvez seja o caso de maior sucesso do uso deste polímero em aplicações médicas. A primeira vez que o PMMA foi usado como cimento ósseo foi em 1958, para fixar uma prótese de fêmur em uma operação de substituição articular de quadril (HENDRIKS *et al.*, 2004; KURTZ *et al.*, 2005). O cimento ósseo é formado pela polimerização radicalar de uma mistura de MMA com pérolas pré-polimerizadas de PMMA, iniciada pelo peróxido de benzoíla e ativada na por uma amina terciária. Além disso, é feita a adição de um agente radiopaco, cuja função é tornar o cimento ósseo visível ao raio-x. Geralmente o agente radiopaco usado é o sulfato de bário (PASCUAL *et al.*, 1996; LIU *et al.*, 2003; SANTOS *et al.*, 2006). Se o processo de polimerização não for realizado de maneira adequada, podem ocorrer complicações devido ao elevado aumento de temperatura e ao risco de que o MMA líquido penetre nos tecidos na região da intervenção cirúrgica (PASCUAL *et al.*, 1996). Esses problemas constituem a principal motivação para os estudos relacionados ao cimento ósseo apresentados a seguir.

KURTZ *et al.* (2005) analisaram como o sulfato de bário afeta as propriedades mecânicas do cimento ósseo usado para o tratamento de fraturas de compressão de vértebras. Os autores concluíram que não há efeitos significativos do agente radiopaco sobre as propriedades estáticas e de fadiga do cimento ósseo. VAZQUEZ *et al.* (1997) também verificaram a influência do sulfato de bário no desempenho de cimentos ósseos. Foi constatado nesse trabalho que o aumento da concentração de sulfato de bário diminui a resistência à tensão do cimento ósseo. Foi avaliado também como a quantidade de peróxido de benzoíla pode afetar as características do cimento ósseo. A variação da concentração de iniciador exerce grande efeito sobre a cinética da reação; entretanto, em baixas concentrações, o material formado é mais dúctil e os tempos de mistura e de trabalho são muito maiores que os adequados para manuseio do material. PASCUAL *et al.* (1996) mostraram que é possível melhorar as propriedades de cura do cimento ósseo utilizando partículas de PMMA com tamanhos e distribuição de tamanhos adequados. LUI *et al.* (2006) mostraram que as propriedades mecânicas do cimento ósseo são diretamente afetadas pela distribuição de massas molares e pela distribuição de tamanhos das partículas de PMMA utilizadas na preparação do cimento. SANTOS JR *et al.* (2006) desenvolveram um modelo matemático capaz de descrever as características da síntese do cimento ósseo. Também mostraram nesse trabalho que as propriedades das partículas de PMMA utilizadas para o preparo do cimento ósseo influenciam fortemente

o perfil dinâmico da temperatura da reação. Além disso, foi feita a incorporação “in situ” de sulfato de bário no PMMA por meio da polimerização em suspensão. Ao utilizar o PMMA carregado com o sulfato de bário na síntese do cimento ósseo, foi constatado uma melhor eficiência do andamento da reação e melhores propriedades finais do produto.

Na literatura é possível encontrar outras aplicações médicas para o PMMA. Um bom exemplo é o trabalho de PEIXOTO *et al.* (2011), que faz uso do PMMA para criar partículas casca-núcleo utilizadas no processo de embolização vascular. A embolização vascular é um processo cirúrgico utilizado no combate de tumores. A embolização consiste na injeção de partículas em vasos sanguíneos com a finalidade de entupi-los, interrompendo a alimentação de sangue e, portanto, de nutrientes aos tumores. Devido a esse procedimento, o tumor diminui, podendo ser retirado ou não posteriormente por meio de intervenção cirúrgica. Um dos problemas que podem impedir o bom andamento do procedimento de embolização é a aglomeração das partículas. Pensando nisso, PEIXOTO *et al.* (2011) desenvolveram com auxílio da polimerização em suspensão, partículas com morfologia casca-núcleo constituídas por um núcleo de poli(acetato de vinila-co-metacrilato de metila) (PVAc-co-PMMA) e uma casca de poli(álcool vinílico) (PVA) com morfologia esférica e densidade próxima da densidade das partículas casca-núcleo convencionais de PVAc/PVA (partículas tomadas como base no trabalho). No entanto, ao contrário das partículas de PVAc/PVA, as partículas sintetizadas não apresentaram tendências à aglomeração.

FONSECA *et al.* (2003) utilizaram o PMMA para o encapsulamento de praziquantel. O praziquantel é o fármaco mais utilizado no combate à esquistossomose, cujos principais sintomas são febre, cansaço, obstrução vascular, alterações no sistema nervoso, entre outras complicações (LAMBERTUCCI *et al.*, 2000). Por ser uma doença mais comum em crianças, o encapsulamento se torna importante pelo fato do praziquantel possuir um gosto extremamente amargo (WOELFLE *et al.*, 2011). Dentre os materiais utilizados para o encapsulamento deste fármaco destacam-se as nanopartículas de PMMA, por serem biocompatíveis e permitirem melhor absorção da droga. As nanopartículas de PMMA foram carregadas “in situ” com praziquantel por meio da polimerização em miniemulsão, atingindo uma eficiência de encapsulamento próxima de 100% e sem alteração significativa das taxas de reação.

Outra aplicação das nanopartículas de PMMA foi apresentada por LORCA *et al.* (2012), em que nanopartículas de PMMA foram utilizadas no encapsulamento de benzofenona 3. Desde os anos 50 as benzofenonas são utilizadas como filtros solares, sendo a benzofenona 3 a mais utilizada dentre elas (NASCIMENTO *et al.* 2012). A principal vantagem do encapsulamento é impedir que a pele absorva o filtro solar. O encapsulamento foi realizado por meio da incorporação “in situ” de benzofenona 3

na polimerização em miniemulsão do MMA, resultando em um produto homogêneo e estável quando disperso em água.

ACHENBACH *et al.* (2012) utilizaram uma membrana de PMMA com porosidade na escala nanométrica para caracterizar cadeias lineares de plasmídeo de DNA com auxílio da técnica de litografia por feixe de elétrons. Também foi mostrado nesse trabalho que a membrana de PMMA é melhor do que outras membranas comumente utilizadas nessa técnica, como as membranas formuladas à base de lipídios, silicone ou vidro. As vantagens da membrana de PMMA foram explicadas por basicamente quatro fatores: o maior tempo de vida, a maior cristalinidade, a boa hidrofiliabilidade e a capacidade de formar poros regulares em escala nanométrica.

## 2.2 Polimerização em suspensão

Comercialmente, uma enorme gama de polímeros é produzida por intermédio da polimerização em suspensão. Dentre eles destacam-se o poli(cloreto de vinila) (PVC), o poli(estireno) (PS) e o poli(metacrilato de metila) (PMMA), entre outros (KOTOULAS e KIPARISSIDES, 2007). O processo de polimerização em suspensão ocorre em meio heterogêneo e foi desenvolvido originalmente por Hoffman e Delbruch em 1909 (KOTOULAS e KIPARISSIDES, 2007). O produto final desse tipo de polimerização tem a forma de partículas esféricas com superfície regular e tamanhos relativamente homogêneos (KOTOULAS e KIPARISSIDES, 2007; MACHADO *et al.*, 2007; POLLACO, *et al.*, 1996). Devido a essas características, a polimerização em suspensão proporciona um produto adequado para aplicações médicas e biotecnológicas, como na fabricação de cimento ósseo (SANTOS JR. *et al.*, 2006) e de partículas para embolização vascular (PEIXOTO *et al.*, 2011).

A polimerização em suspensão ocorre na presença de duas fases, uma fase orgânica e uma fase aquosa. A reação é geralmente conduzida em um reator agitado em modo batelada, como pode ser visto na Figura 2.1. A relação fase aquosa:fase orgânica varia usualmente entre 1:1 e 4:1 em volume. A fase orgânica, composta inicialmente pelo iniciador e pelo monômero, é dispersa na forma de gotas no meio aquoso por meio da combinação de uma pequena quantidade de agente de suspensão e de forte agitação. A polimerização ocorre então no interior de cada gota dispersa, seguindo mecanismo cinético similar da polimerização em massa (KOTOULAS e KIPARISSIDES, 2007; ODIAN, 2004; MACHADO *et al.*, 2007).

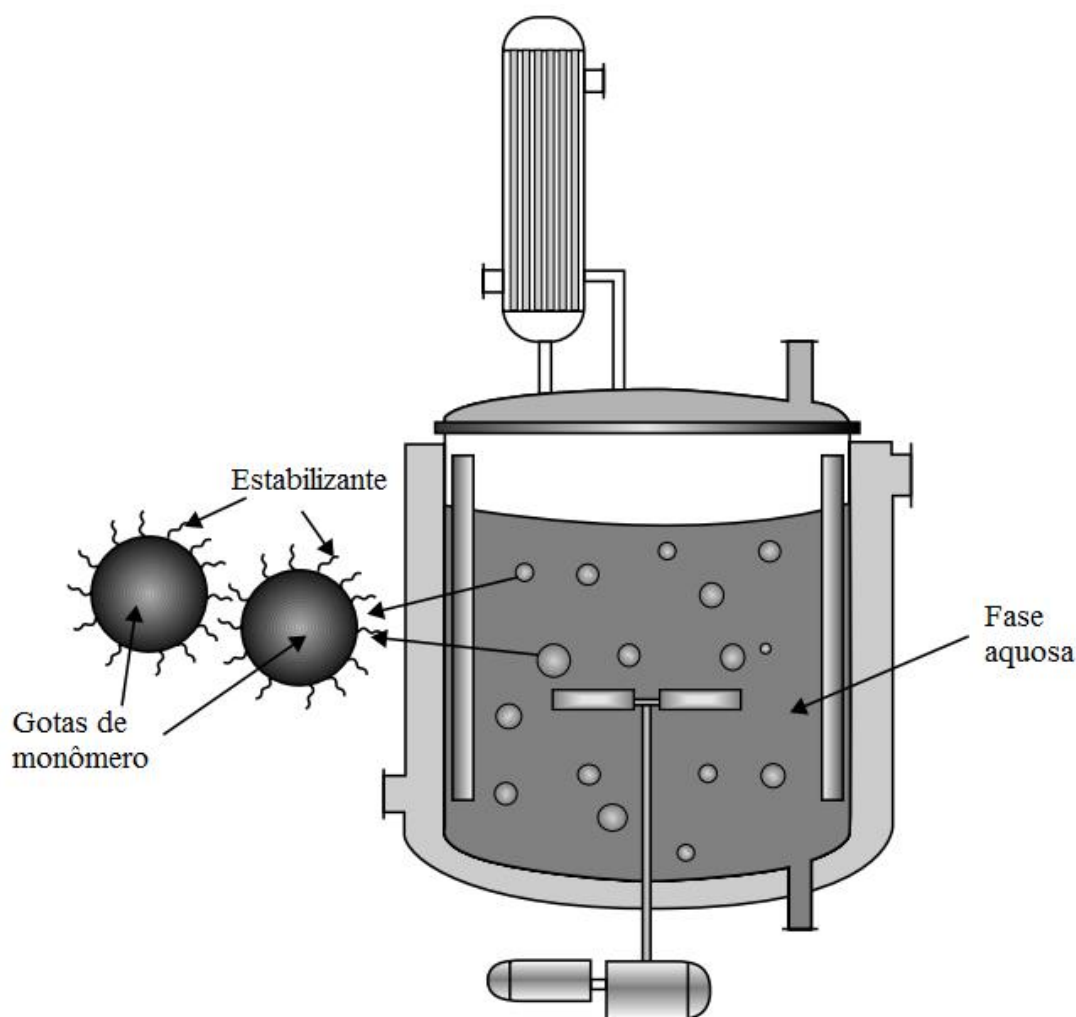


Figura 2.1: Esquema típico do reator de polimerização em suspensão (Adaptado de KOTOULAS e KIPARISSIDES, 2007).

A distribuição dos tamanhos das partículas (DTP) formadas é função das taxas de coalescência e quebra das gotas. Essas taxas são controladas por algumas variáveis, como o tipo e quantidade de estabilizante, a velocidade de agitação do meio reacional, a geometria do reator, a forma do impelidor, entre outras. A taxa de quebra prevalece na primeira etapa da reação, quando a fase orgânica apresenta viscosidade baixa, formando gotas com pequenos diâmetros. Na segunda etapa da reação, quando a conversão se encontra entre 20 e 60%, a taxa de quebra começa a cessar, enquanto a taxa de coalescência se torna predominante no meio, aumentando o tamanho das partículas e formando uma mistura bastante viscosa. Em conversões maiores a reação atinge a terceira etapa da reação, quando a gota se torna uma partícula rígida de polímero e com tamanho definido, esse ponto é comumente chamado de PIP, ponto de identificação de partícula. Nesse processo, a função principal do estabilizante é impedir a coalescência das gotas de monômero suspensas na água (KOTOULAS e KIPARISSIDES, 2007; MACHADO *et al.*, 2007).



Ao comparar a polimerização em suspensão com outros tipos de polimerização, podem ser destacadas diversas vantagens. Dentre elas destacam-se o fato do polímero ser formado como partículas com tamanhos relativamente grandes (entre 20 e 500  $\mu m$ ), tornando a separação do polímero mais fácil do que na polimerização em emulsão, em solução e em massa. Além disso, não é necessário adicionar agentes emulsificantes, o que permite a produção de um polímero com grau de pureza maior do que o formado pelo processo em emulsão. Outra vantagem é o controle da distribuição de tamanhos de partículas, que pode ser feito manipulando variáveis simples, como a quantidade de estabilizante e a velocidade de agitação. A baixa viscosidade da fase aquosa no meio reacional também é uma vantagem frente a outros tipos de polimerização, uma vez que esta característica contribui para a mais eficiente remoção de calor do meio e para o controle mais eficaz da temperatura durante toda a reação (MACHADO *et al.*, 2007).

Por outro lado, a polimerização em suspensão também possui desvantagens frente a outros processos de polimerização. A baixa produtividade, quando comparada com a polimerização em massa que utiliza um reator de mesma capacidade, é uma delas. Isso ocorre porque na polimerização em suspensão boa parte do volume do reator é ocupada pela fase aquosa. A dificuldade de produzir copolímeros homogêneos quando os monômeros possuem reatividades e solubilidades no meio aquoso diferentes é uma outra desvantagem que merece destaque. Outra desvantagem bastante relevante é a incrustação de polímero nas paredes do reator, no agitador e em outras superfícies (VIVALDO-LIMA *et al.*, 1997).

### 2.2.1 Tipos de polimerização em suspensão

Como o processo de polimerização exerce forte impacto nas características do polímero, é necessário definir a melhor maneira de realizar a reação. Tendo isso em vista, MACHADO *et al.* (2007) descreveram sete tipos fundamentais de polimerização em suspensão. Uma apresentação mais detalhada de cada um desses tipos é feita a seguir.

#### Polimerização em suspensão do tipo pérola

Na polimerização em suspensão do tipo pérola o polímero é solúvel no monômero. Na primeira etapa a distribuição dos tamanhos de gotas é estreita e as gotas possuem diâmetros pequenos, uma vez que a taxa de quebra é predominante. A segunda etapa ocorre em um período intermediário, em que a mistura se torna pegajosa devido ao aumento da viscosidade da fase dispersa e pela redução da taxa de quebra. A distribuição de tamanhos de partículas fica mais larga. O equilíbrio entre as taxas de coalescência e quebra define o grau de estabilidade da suspensão. Na última

e terceira etapa pode ocorrer a coalescência descontrolada, caso a suspensão seja instável. Caso contrário, as taxas de quebra e coalescência cessam por completo e é formada a partícula de polímero rígida.

Quando a conversão atinge a faixa entre 65 e 80%, a reação passa da segunda para a terceira etapa. Esse ponto que separa essas duas etapas é o PIP, que possui esse nome porque uma vez atingido esse ponto torna-se impossível modificar a distribuição de tamanhos de partículas (MACHADO *et al.*, 2007).

A polimerização em suspensão do tipo pérola é muito utilizada na produção de partículas sólidas de (PS) e (PMMA). As partículas geradas por esse processo são esféricas e não apresentam muitos poros (vide Figura 2.2).

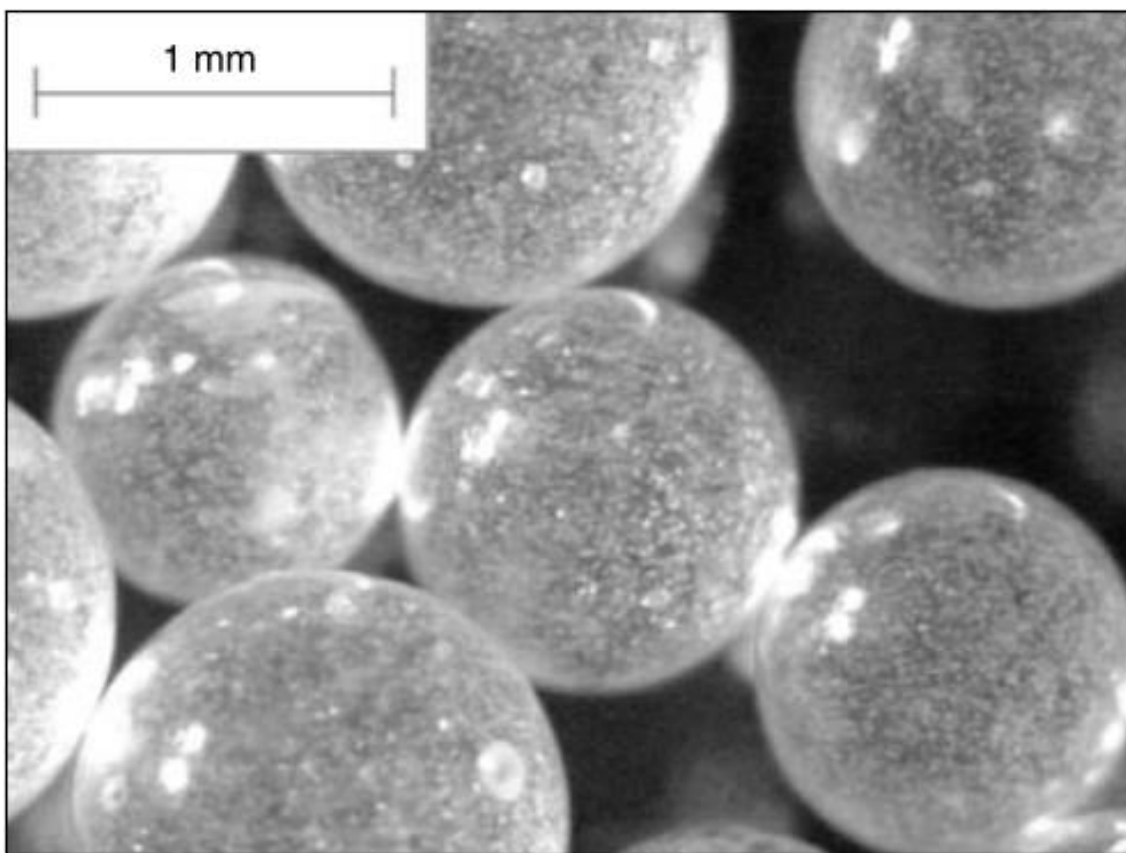


Figura 2.2: Partículas poliméricas formadas por meio da polimerização em suspensão do tipo pérola (KOTOULAS e KIPARISSIDES, 2007).

### **Polimerização em suspensão do tipo granular**

Este tipo de polimerização também ocorre na gota de monômero; entretanto, o polímero não é solúvel no monômero e, por isso, ocorre a precipitação do polímero com o decorrer da reação. Devido a essa precipitação, a evolução da viscosidade da fase dispersa é mais lenta na primeira etapa da reação, pois na gota forma-se a fase contínua que contém apenas monômero. O produto final é obtido na forma de pó ou grãos opacos e irregulares, que geralmente apresentam a forma de cachos

de uva devido à aglomeração de grãos primários (vide Figura 2.3). A polimerização do cloreto de vinila em batelada é um exemplo característico da utilização desse processo (MACHADO *et al.*, 2007).

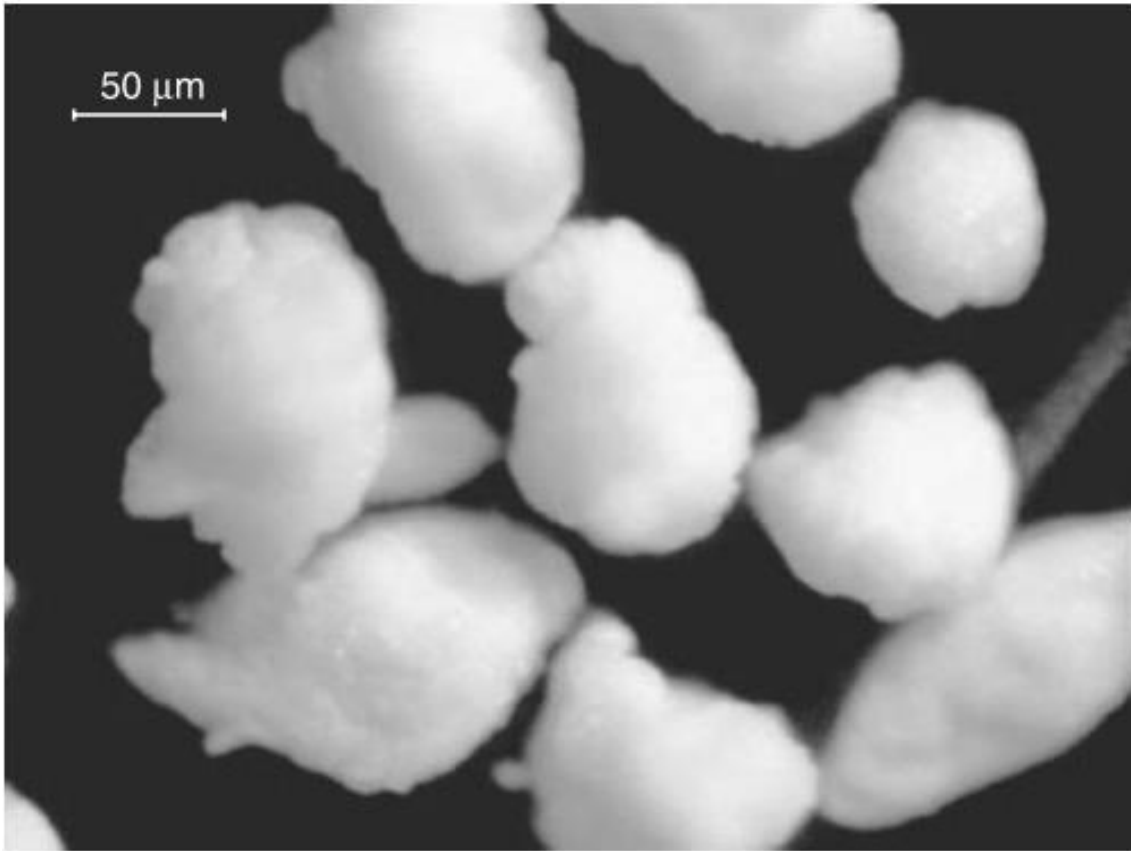


Figura 2.3: Partículas poliméricas formadas por meio da polimerização em suspensão do tipo granular (KOTOULAS e KIPARISSIDES, 2007).

### **Polimerização em massa-suspensão ou semi-suspensão**

O processo de polimerização em semi-suspensão é dividido em duas etapas. A primeira etapa é constituída por uma polimerização em massa, com o monitoramento da conversão. Quando a conversão atinge um determinado valor, o meio reacional altamente viscoso é transferido para um reator que contém água e estabilizante, onde a reação ocorre até que a conversão desejada seja atingida. Esse tipo de polimerização pode ser conduzido em batelada ou em modo contínuo. A polimerização em massa-suspensão tem como característica principal a obtenção de um produto final com uma DTP mais estreita, uma vez que ocorre a redução do segundo estágio da polimerização em suspensão (MACHADO *et al.*, 2007).

## Polimerização inversa

Na polimerização em suspensão inversa, um monômero solúvel em água é disperso em uma fase orgânica. Pelo fato da dispersão ser termodinamicamente instável, é necessário realizar esta polimerização sob agitação e na presença de estabilizantes (MACHADO *et al.*, 2007).

Para iniciar a reação geralmente é utilizado um iniciador de radicais livres do tipo azocomposto ou um percomposto. A decomposição de um único iniciador pode ocorrer na fase aquosa, na fase orgânica ou nas duas fases simultaneamente, dependendo da partição do iniciador nas fases. Caso um par redox seja utilizado na iniciação, pelo menos um dos componentes deve ser separado do monômero para que não ocorra a polimerização antes da dispersão estar estabelecida. Na maior parte dos casos, o oxidante é adicionado com o monômero na dispersão aquosa inicial e o redutor é adicionado posteriormente com uma solução aquosa, dando início à reação. Outra opção é adicionar os agentes oxidantes e redutores na solução aquosa separadamente, com a dispersão aquosa do monômero na fase orgânica já estabelecida (MACHADO *et al.*, 2007).

## Polimerização em suspensão-emulsão

O processo de polimerização simultânea em suspensão e emulsão combina dois tipos de polimerização heterogênea: a polimerização em suspensão e a polimerização em emulsão. Por explorar as vantagens de cada método, a polimerização em suspensão-emulsão é capaz de produzir partículas com a morfologia casca-núcleo e distribuições de massas molares bimodais. Para gerar um produto final com distribuições de massas molares bimodais faz-se uso da polimerização em suspensão para a confecção de material de baixa massa molar, enquanto um material de massa molar mais alta é resultado do processo em emulsão. Caso o objetivo seja produzir partículas com morfologia casca-núcleo, é realizada primeiramente a polimerização em suspensão para a formação das partículas. Em seguida, por meio da polimerização em emulsão, as partículas lisas originais são revestidas com uma casaca porosa formada pela aglomeração controlada das nanopartículas preparadas em emulsão (MACHADO *et al.*, 2007). Um dos exemplos das aplicações dessas partículas é discutido no trabalho de LENZI *et al.* (2004), em que partículas com morfologia casca-núcleo foram usadas como suporte de enzimas em aplicações biotecnológicas.

## Polimerização em dispersão

A polimerização em dispersão ocorre inicialmente em meio homogêneo, contendo um solvente orgânico, o monômero, o iniciador e o estabilizante, todos solúveis no solvente. Posteriormente, o sistema se torna heterogêneo pelo fato do polímero

formado ser insolúvel no solvente. Ao serem formadas, as partículas poliméricas são estabilizadas pelo estabilizante. A reação de polimerização continua na fase orgânica e nas partículas poliméricas, que absorvem monômeros e radicais presentes no meio reacional. As partículas confeccionadas por intermédio da polimerização em dispersão apresentam tamanhos intermediários entre as obtidas pelo processo em emulsão e em suspensão clássicos, variando de 1 a 10  $\mu m$  de diâmetro (MACHADO *et al.*, 2007).

### **Polimerização em microssuspensão**

A principal característica da polimerização em microssuspensão é a produção de partículas com tamanhos intermediários entre os obtidos pelas polimerizações em emulsão e suspensão clássicas. Para que as gotas de monômero na reação em microssuspensão tenham diâmetro entre 0,1 e 10  $\mu m$ , utiliza-se um estabilizante polar e fortes taxas de cisalhamento, produzindo uma tensão interfacial baixa. O mecanismo cinético deste processo é semelhante ao da polimerização em suspensão, porém atingindo conversões próximas de 100%. A alta conversão torna o processo em microssuspensão mais econômico, uma vez que não é necessário o tratamento pós reação para remoção e recuperação de monômero residual (MACHADO *et al.*, 2007).

#### **2.2.2 Mecanismo cinético da polimerização do MMA em suspensão via radicais livres**

A reação de polimerização do MMA pode ocorrer por diferentes meios. A escolha da melhor forma de realizar essa polimerização depende da finalidade do PMMA produzido. Caso o PMMA seja destinado a aplicações médicas, a melhor opção costuma ser a de realizar a polimerização em suspensão via radicais livres, já que esse mecanismo dispensa o uso de catalisadores e cocatalisadores metálicos e pode ser conduzido na presença de água (HUTCHINSON e PENLIDIS, 2007).

A reação de polimerização em suspensão via radicais livres ocorre em cada gota de monômero seguindo mecanismo similar ao da polimerização em massa. O mecanismo compreende basicamente três etapas: a iniciação, a propagação e a terminação (ODIAN, 2004; KIPARISSIDES, 1996). O aumento do tamanho da cadeia ocorre de forma bastante acelerada após a geração do radical primário. Após a iniciação da cadeia por um radical livre, a propagação da cadeia e a terminação ocorrem em frações de segundo, formando uma molécula de polímero morto (que recebe este nome porque, após a terminação, a molécula de polímero não reage mais, salvo nos casos em que ocorre transferência de cadeia para o polímero) (HUTCHINSON e PENLIDIS, 2007). O mecanismo cinético da reação radicalar é descrito com detalhes a

seguir.

## Iniciação

A reação se inicia com a formação de um par de radicais livres ( $R^\cdot$ ) oriundos da decomposição térmica, química ou fotoquímica do iniciador (I), sendo a decomposição térmica mais comum. Azocompostos e perocompostos são os iniciadores térmicos mais encontrados comercialmente (HUTCHINSON e PENLIDIS, 2007; ODIAN, 2004). Esta etapa da iniciação pode ser representada por:



onde  $k_d$  é a constante de decomposição térmica do iniciador. Em seguida, uma molécula de monômero (M) reage com um radical primário, dando origem a uma molécula de polímero vivo com um mero ( $P_1^\cdot$ ), como pode ser visto na Equação 2.2:



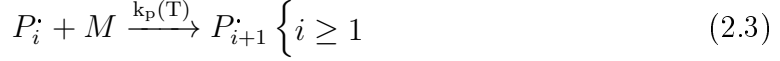
em que  $k_i$  é a constante de iniciação da reação.

Sabe-se no entanto, que nem todos os radicais formados na decomposição do iniciador (Equação 2.1) dão início ao processo de polimerização. Depois da decomposição do iniciador, os radicais formados devem reagir com uma molécula de monômero ou com outra espécie que seja capaz de dar continuidade à reação. Contudo, o radical pode se recombinar com outro radical livre ou reagir com uma molécula incapaz de dar prosseguimento à reação. Tendo em vista essa possibilidade, define-se o fator de eficiência do iniciador ( $f$ ). O fator de eficiência  $f$  pode ser definido como a razão entre o número de radicais que iniciam a polimerização e o número de radicais formados na primeira etapa da iniciação. Normalmente, o valor do fator de eficiência varia entre 0,4 e 0,9 (HUTCHINSON e PENLIDIS, 2007; ODIAN, 2004).

## Propagação

Após a iniciação ocorre a etapa mais importante da polimerização radicalar, a propagação. A propagação ocorre quando a molécula de polímero vivo de tamanho 1 ( $P_1^\cdot$ ), formada na etapa de iniciação, reage com uma molécula de monômero, adicionando assim mais um mero à cadeia polimérica. Em seguida, a cadeia viva com dois meros reage com mais uma molécula de monômero, para dar prosseguimento a propagação. Essa sequência se repete inúmeras vezes durante a etapa de propagação, adicionando uma grande quantidade de meros à cadeia polimérica. Sendo assim, a

propagação pode ser representada na forma genérica:



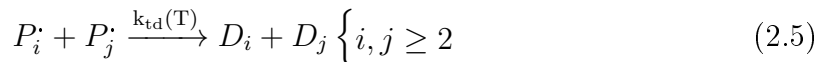
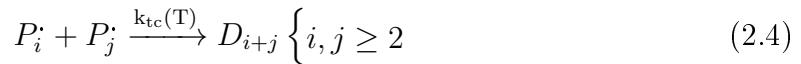
onde  $k_p$  é a constante de propagação e  $i$  é a quantidade de meros presentes na cadeia de polímero vivo.

A etapa de propagação é muito rápida e é responsável pelo crescimento da cadeia, tendo grande importância nas propriedades finais do polímero obtido. No entanto, deve-se notar que geralmente se admite que a velocidade de propagação independe do tamanho da molécula de polímero vivo. A influência do tamanho da cadeia sobre a velocidade de propagação só é relevante enquanto as cadeias são muito pequenas, o que corresponde a uma parcela pouco significativa do tempo de propagação. Por isso é utilizado um único valor de  $k_p$  para representar a etapa de propagação. Esta hipótese é conhecida como hipótese da cadeia longa (ODIAN, 2004).

## Terminação

Após um certo tempo, a propagação cessa e as cadeias vivas têm seus centros ativos desativados. Esta etapa é conhecida como etapa de terminação. A terminação é a etapa da reação em que é formado o produto final. A terminação ocorre quando duas moléculas de polímero vivo reagem, ocorrendo a desativação dos centros ativos dessas moléculas e formando uma ou duas moléculas de polímero morto (D) (HUTCHINSON e PENLIDIS, 2007).

A etapa de terminação pode ocorrer por combinação ou por desproporcionamento. Na terminação por combinação ocorre a formação de uma única molécula de polímero morto. O tamanho da molécula de polímero morto é a soma dos tamanhos das moléculas que a originaram. Já na terminação por desproporcionamento, ocorre a transferência de um átomo de hidrogênio de uma molécula de polímero vivo para outra. Essa transferência gera duas moléculas distintas, sendo que uma contém uma instauração (ODIAN, 2004). As terminações por combinação e por desproporcionamento são mostradas nas Equações 2.4 e 2.5, respectivamente.



sendo  $k_{tc}$  a constante de terminação por combinação e  $k_{td}$  a constante de terminação por desproporcionamento. No caso da polimerização do MMA, ocorre preferencialmente a terminação por desproporcionamento. A incidência maior da terminação por desproporcionamento ocorre devido às limitações difusivas causadas durante o

efeito gel (SANTOS JR, 2012). As limitações difusivas serão discutidas com mais detalhes na próxima seção.

Além da iniciação, da propagação e da terminação, podem ocorrer outras reações paralelas durante a polimerização radicalar, como por exemplo a transferência de cadeia e a inibição.

### Transferência de cadeia

Em alguns casos, a massa molar média do polímero formado é menor do que a predita quando se considera apenas a etapa de terminação. Isso acontece por causa da reação de transferência de cadeia. A transferência de cadeia ocorre quando o sítio ativo de uma molécula de polímero vivo é transferido para outra molécula presente no meio, que pode ser o monômero, o solvente, um agente de transferência de cadeia ou até mesmo uma molécula de polímero morto. O resultado dessa reação é uma molécula de polímero morto e de um outro radical capaz de iniciar novamente a polimerização, como pode ser visto nas Equações 2.6 e 2.7 (HUTCHINSON e PENLIDIS, 2007; ODIAN, 2004):



em que  $k_{tr}$  e  $k_a$  são as constantes cinéticas de transferência de cadeia da espécie CTA. Caso a diferença de magnitude entre as constantes de propagação e de transferência de cadeia seja muito grande ( $k_p \gg k_{tr}$ ), diz-se que não ocorre a transferência de cadeia na polimerização.

Existem casos em que a transferência de cadeia não é desejada; entretanto, há também situações em que se faz uso de agentes de transferência de cadeia para controlar de uma maneira específica a massa molar média do polímero final (HUTCHINSON e PENLIDIS, 2007; ODIAN, 2004). Nas reações radicalares, os agentes de transferência de cadeia usados mais comumente para este fim são as mercaptanas, que contêm o grupo SH (LEIZA e PINTO, 2007).

### Inibição

A inibição ocorre quando há no meio reacional alguma espécie capaz de reagir com os radicais livres e suprimir a polimerização. Essas substâncias podem reagir com os sítios ativos das cadeias de polímero vivo ou dos radicais oriundos da iniciação, convertendo essas espécies em outras espécies pouco reativas, retardando a propagação. As substâncias que reagem com os sítios ativos das espécies radicalares



são chamadas de inibidores, enquanto aquelas que apenas retardam a propagação são conhecidas como retardadores (ODIAN, 2004).

### 2.2.3 Efeitos gel e vítreo

Os efeitos gel e vítreo são fenômenos amplamente conhecidos em sistemas de polimerização. O efeito gel também é chamado de efeito Norrish-Smith ou efeito Trommsdorff, pois os primeiros registros sobre esse fenômeno foram feitos nos trabalhos de NORRISH e SMITH (1942) e TROMMSDORFF *et al.* (1948) (ODIAN, 2004).

Normalmente se espera que a taxa de reação caia com o tempo, já que ocorre o consumo de monômero e iniciador; entretanto, pode ocorrer exatamente o contrário durante uma reação de polimerização, observando-se aumento drástico da taxa de reação com a conversão. Esse fenômeno é conhecido como efeito gel (ABBASZADEH, 2011; HUTCHINSON e PENLIDIS, 2007; ODIAN, 2004).

Para ocorrer a etapa de terminação (descritas nas Equações 2.4 e 2.5), é necessário que duas moléculas de polímero vivo se encontrem no meio reacional. Para que isso ocorra, as moléculas devem se movimentar de duas maneiras: a difusão translacional e a difusão segmental (FERNANDES e LONA, 2002). A difusão translacional está associada à movimentação dos centros de massas das duas moléculas de polímero vivo, que devem se aproximar a uma distância mínima para que ocorra a terminação por desproporcionamento. Para ocorrer a terminação por combinação, é ainda necessário que ocorra o encontro dos sítios ativos das duas moléculas de polímero vivo, o que só é possível se após a difusão translacional ocorrer também a difusão segmental. A difusão segmental controla a orientação dos sítios ativos das duas moléculas de polímero vivo, permitindo a ligação entre eles (HUTCHINSON e PENLIDIS, 2007; ODIAN, 2004).

O efeito gel se manifesta geralmente em conversões entre 20 e 40%. Primeiramente ocorre o aumento da viscosidade no meio causado pelo aumento da concentração de polímero (POLLACO *et al.*, 1996). A alta viscosidade dificulta a difusão translacional das cadeias vivas, diminuindo a incidência da etapa de terminação. Entretanto, moléculas menores, como a de monômero, se movimentam com maior facilidade no meio altamente viscoso. Assim, a taxa de reação aumenta, causando o aumento do comprimento médio da cadeia polimérica e as taxas de liberação de calor (HUTCHINSON e PENLIDIS, 2007; ODIAN, 2004).

O aumento da taxa de reação acarreta um enorme desprendimento de calor do meio, uma vez que a reação de polimerização é altamente exotérmica. Esse aumento excessivo de calor pode resultar na perda do controle de temperatura, provocando descontrole térmico (HUTCHINSON e PENLIDIS, 2007; KIPARISSIDES, 1996).

A possibilidade de ocorrência de descontrole térmico evidencia a necessidade de implementação de um bom sistema de controle em reações de polimerização.

Quando a temperatura de meio reacional é menor do que a temperatura de transição vítrea do polímero e a conversão está próxima de 100%, pode ocorrer o efeito vítreo. O efeito vítreo tem como característica a diminuição da taxa de propagação, causada pela diminuição da mobilidade do monômero. Como consequência, ocorre o “congelamento” do meio reacional (KIPARISSIDES, 1996). O polímero formado na presença do efeito vítreo tem como característica a baixa massa molar média, enquanto o polímero formado na presença do efeito gel apresenta uma massa molar média mais elevada (POLLACO, *et al.*, 1996).

Para descrever matematicamente a ocorrência desses efeitos, a Teoria do Volume Livre é normalmente usada (KIPARISSIDES, 1996). Algumas dessas correlações serão descritas adiante.

## 2.3 Controle de processos de polimerização

O controle de reações de polimerização constitui um tema bastante discutido por pesquisadores. A importância dada ao assunto decorre de algumas características das reações de polimerização, como a necessidade de produzir um produto com propriedades finais que atendam as expectativas do consumidor, a relação ainda mal compreendida entre a estrutura da molécula polimérica e as propriedades finais do material, a não linearidade do processo, as instabilidades a que o processo está propenso, a impossibilidade de medição em linha da maior parte das propriedades importantes do polímero e a necessidade de produzir diferentes *grades* de material polimérico em uma mesma planta (LEIZA e PINTO, 2007; RICHARDS e CONGALIDIS, 2006).

As reações de polimerização são caracterizadas pela alta energia de ativação (entre 10 e 30 kJ/gmol) e por serem muito exotérmicas, apresentando calor de reação entre 100 e 200 kJ/gmol. Devido à alta energia de ativação, é necessário que o sistema atinja uma determinada temperatura mínima para que a reação se inicie. Simultaneamente, como a reação é extremamente exotérmica, ocorre uma grande liberação de calor durante a reação. Essas características particulares tornam o processo extremamente sujeito a instabilidades térmicas, podendo gerar respostas oscilatórias complexas nos processos contínuos de polimerização e descontrole térmico nos processos em batelada, principalmente durante a ocorrência do efeito gel, quando a capacidade de troca térmica é menor por causa das maiores viscosidades do meio. Por isso é imprescindível a realização de um controle eficaz da temperatura e da taxa de reação de polimerização (LEIZA e PINTO, 2007).

Tendo em vista o perigo eminente que é a ocorrência de um descontrole térmico

em uma planta de polimerização, KAMMEL *et al.* (1996) realizaram um trabalho em que foi adicionado inibidor durante uma reação de polimerização radicalar de estireno em batelada para evitar a ocorrência de descontrole térmico. Primeiramente foi desenvolvido um modelo de mistura que mostrou que era possível prever o tempo para que o inibidor atingisse um grau de homogeneidade de 95% no meio reacional. Este modelo foi simulado no *software* de CFD-FLUENT e validado com medições de concentração de inibidor no reator em escala laboratorial. O inibidor tido como mais eficiente foi a p-benzoquinona, pois a reação era inibida mesmo a uma alta temperatura. Além disso, com a adição de iniciador a reação voltava a ocorrer sem prejudicar a qualidade do produto final.

Motivados pelo extenso uso dos processos em batelada e semi-batelada na indústria de polímeros e pelo risco da ocorrência de descontrole térmico, ABEL *et al.* (2000) realizaram a otimização de um reator industrial de polimerização operando em modo semi-batelada. Para isso foi desenvolvido um modelo detalhado do reator. Também foi levada em consideração uma possível falha do sistema de refrigeração do reator. Para realizar a otimização, foram obtidos os perfis ideais das taxas de alimentação e da temperatura do reator. Como resultado principal, o tempo de batelada foi diminuído em 35%, podendo chegar a 50% caso o sistema de refrigeração de emergência fosse acionado. As simulações foram validadas em um reator de escala laboratorial. Ao implementar o esquema de otimização no processo comercial, a redução no tempo de batelada foi de 28%.

Outro fator que merece atenção na polimerização é a presença de monômero residual no produto gerado. O monômero residual é constituído pelo monômero que não reagiu durante a polimerização. A redução do monômero residual é de suma importância para o processo, pois sua redução implica em maior produtividade. Além disso, o nível de monômero residual no polímero final é regulamentado por lei, para garantir a segurança de manipulação e do uso. Isso quer dizer que pode ser necessário que o polímero passe por uma etapa de purificação para retirar o resíduo de monômero, tornando o processo mais dispendioso. Para diminuir o teor de monômero residual no produto final, e conseqüentemente aumentar a conversão e reduzir custos, pode-se manipular o tempo de reação, a temperatura do processo, a taxa de alimentação do monômero e a mistura de iniciadores e catalisadores (LEIZA e PINTO, 2007). No caso específico do MMA, que apresenta reatividade relativamente alta, o teor de monômero residual encontrado no produto final obtido por meio da polimerização em suspensão é usualmente baixo.

Como conseqüência da variação das condições da reação em um processo em batelada ou durante a mudança de *grade* em um processo contínuo, ocorre a variação inevitável da distribuição de massas molares do polímero. As massas molares interferem diretamente nas propriedades finais do polímero, havendo constantes in-

centivos da indústria para o desenvolvimento de procedimentos capazes de controlar essa variável (KIPARISSIDES, 1996). Para controlar as massas molares médias pode-se fazer uso da manipulação da temperatura, da concentração de agentes de transferência de cadeia, da concentração de iniciador ou catalisador, das taxas de alimentação de monômero e do tempo de batelada (LEIZA e PINTO, 2007).

A medição da distribuição de massas molares depende da característica do polímero. Se o polímero for solúvel no solvente, a distribuição de massas molares pode ser medida por diversas técnicas, como a cromatografia de permeação em gel ou cromatografia por exclusão de tamanho (GPC ou SEC), viscosimetria e equipamentos de dispersão de luz. Já para os polímeros insolúveis não é possível medir em linha a distribuição de massas molares. Quando a medição em linha não é possível, faz-se a estimação dessa propriedade. A estimação ocorre com base em um modelo matemático do processo de polimerização que descreva a evolução das massas molares durante a reação. Utilizando um modelo do processo e variáveis medidas em linha, um estimador de estados é capaz de prever diversas propriedades do material (LEIZA e PINTO, 2007). EMBIRUÇU *et al.* (1996) apresentaram vários trabalhos que realizavam a estimação de alguma variável do processo em sistemas de polimerização. Dos trabalhos apresentados, 50% apresentavam alguma ligação com a indústria e aproximadamente 60% utilizaram dados experimentais. Esses dados mostram a importância que a indústria já dava para esse segmento na época. No entanto, menos de 45% desses artigos realizavam a estimação aliada a alguma estratégia de controle e menos de 25% realizaram a estimação de parâmetros e estados simultaneamente. Sabe-se que essa realidade mudou nos últimos 20 anos. Hoje inúmeros trabalhos descrevem o uso de técnicas de estimação de parâmetros e estados aliada a estratégias bem definidas de controle.

Como a distribuição de massas molares é muito importante para a qualidade do polímero final, VICENTE *et al.* (2001) desenvolveram um algoritmo de controle da distribuição de massas molares de polímeros lineares produzidos via polimerização em emulsão por calorimetria. A calorimetria é uma técnica muito aconselhada para monitoramento de reações de polimerização, uma vez que a técnica não é invasiva e a medição das temperaturas é rápida e robusta. Unindo as medições de temperatura a um bom estimador, é possível prever os valores de várias variáveis não mensuráveis em linha, como é o caso da distribuição de massas molares. O método desenvolvido para prever a distribuição de massas molares é extremamente eficaz para reações em que a transferência de cadeia ocorre preferencialmente para um agente de transferência de cadeia. O controle foi feito em duas etapas. Na primeira um algoritmo de otimização foi usado para calcular os *set points* desejados para as trajetórias das massas molares. Na segunda etapa um controlador preditivo baseado em um modelo não linear se encarregou de garantir a observância do *set point*

previamente determinado. A estratégia de controle proposta foi validada em uma reação de polimerização de estireno em reatores de laboratório.

ZEAITER *et al.* (2002) utilizaram a técnica de calorimetria para inferir em tempo real a conversão de monômero em um processo de polimerização em emulsão de estireno em um reator semi-batelada de escala laboratorial. Para isso, um *soft-sensor* foi desenvolvido e validado com os dados dos ensaios gravimétricos de reação. Após a validação do *softsensor*, foi implementada uma estratégia de controle ótimo que se mostrou eficiente para aumentar a produtividade do processo, manipulando a taxa de alimentação do monômero.

ALHAMAD *et al.* (2005) desenvolveram um modelo para a copolimerização em emulsão de MMA e estireno. Após a validação do modelo com dados experimentais, foram desenvolvidas estratégias ótimas de operação com a finalidade de maximizar o índice de polidispersão e a massa molar média numérica ( $M_n$ ) do produto. Este trabalho teve também como objetivo controlar outras variáveis, como a distribuição de tamanhos de partículas e a distribuição de massas molares. O índice de polidispersão foi maximizado e a distribuição de massas molares formou uma distribuição bimodal, como desejado. Também foi possível maximizar  $M_n$ . As distribuições de tamanho de partícula e de massa molar foram controladas simultaneamente por meio da manipulação da temperatura do reator e das taxas de alimentação de monômero, iniciador e surfactante.

FONTOURA *et al.* (2003) utilizaram a técnica de espectroscopia de infravermelho próximo (NIRS) aliada a um estimador de filtro de Kalman para controlar e monitorar o andamento da reação de polimerização em solução do estireno. Utilizando o modelo adequado, o NIRS se mostrou eficaz para o monitoramento em linha da conversão do monômero e da distribuição de massas molares do polímero. Para realizar o controle dessas duas variáveis, foram adotadas duas estratégias de controle: uma baseada em controle ótimo e outra baseada em controle preditivo baseado no modelo. Ambas as estratégias de controle aliadas ao NIRS e ao filtro de Kalman foram capazes de controlar a conversão e a distribuição de massas molares na reação de polimerização em solução do estireno, tendo como variáveis manipuladas a taxa de alimentação do iniciador e a temperatura do reator.

De forma geral, a literatura de controle de processos de polimerização é muito rica e não cabe aqui uma revisão detalhada da área. No entanto, a literatura relacionada ao controle de reatores de polimerização em suspensão é relativamente pobre e faz uso de hipóteses pouco realistas como a constância da temperatura ao longo da reação. Esses aspectos serão discutidos com maiores detalhes nos próximos capítulos.

## 2.4 Controle preditivo de processos poliméricos

O controle preditivo baseado no modelo (MPC) é uma técnica de controle avançado que utiliza um modelo matemático de um determinado processo para prever a sua resposta a ações tomadas pelo controlador. O controlador MPC geralmente faz uso de um problema de otimização para obter as ações de controle, que podem estar sujeitas a restrições. A técnica de MPC pode ser utilizada em problemas com múltiplas variáveis de entrada e saída (MIMO – Multiple Input Multiple Output) e em processos sujeitos a atraso (ABBASZADEH, 2011; QIN e BADGWELL, 2003). A ideia do funcionamento do MPC é relativamente simples. A cada intervalo de controle, o comportamento futuro da planta é otimizado por meio do ajuste das variáveis manipuladas. O melhor resultado obtido é enviado para a planta como uma ação de controle. O processo se repete para os intervalos de controles subsequentes (QIN e BADGWELL, 2003; BEQUETTE, 2002).

O funcionamento do MPC é exemplificado no diagrama de blocos apresentado na Figura 2.4. O bloco Processo representa o processo real em que se deseja implementar o MPC. As saídas deste bloco são as variáveis medidas em linha. Em paralelo ao bloco Processo encontra-se o bloco Modelo. Este bloco é responsável por simular de maneira fidedigna o que acontece no processo, gerando variáveis de saída de simulação. As saídas dos blocos do Processo e do Modelo geram resíduos que alimentam o bloco de Predição.

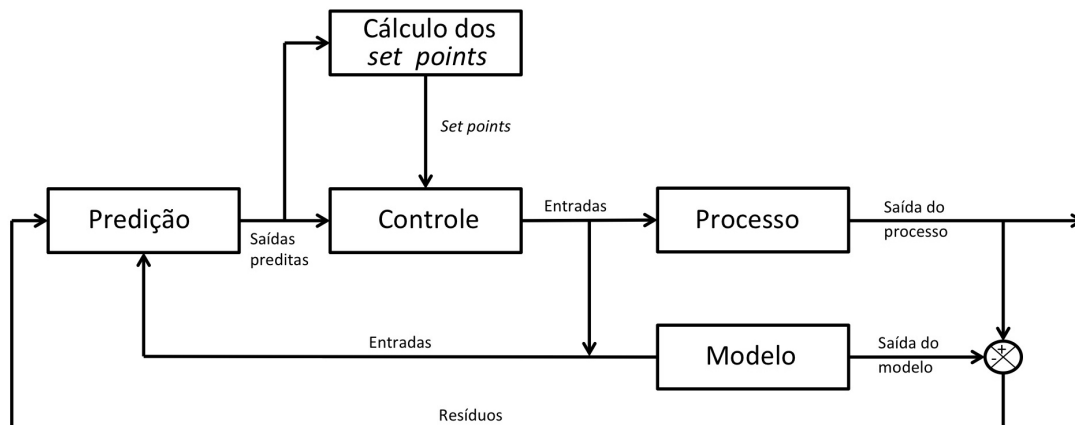


Figura 2.4: Diagrama de blocos que representa o funcionamento do MPC (Adaptado de SEBORG *et al.*, 2004).

O bloco Predição é alimentado com os resíduos, gerados pelas saídas do Processo e Modelo, e com as ações de controle calculadas pelo bloco Controle. Com essas entradas é possível prever como o processo reagirá às ações de controle especificadas. As saídas do bloco Predição alimentam os blocos Cálculo dos *set points* e Controle.

Em ambos os blocos podem ser definidas múltiplas restrições operacionais (SEBORG *et al.*, 2004).

As restrições impostas ao MPC podem ser divididas em três tipos: as restrições rígidas, as flexíveis e as flexíveis com aproximação do *set point*. Exemplos dessas restrições podem ser vistos na Figura 2.5. As restrições rígidas são aquelas que nunca devem ser violadas, enquanto as restrições flexíveis podem ser violadas; porém, quando isso ocorre a função objetivo é penalizada. Em ambas as restrições é desejável que a variável permaneça dentro de uma região de viabilidade pré-determinada. Já as restrições flexíveis com aproximação do *set point* são utilizadas quando a variável deve seguir uma trajetória, sendo a penalização aplicada sempre que a variável não seguir a trajetória determinada (QIN e BADGWELL, 2003).

O cálculo dos *set points* é realizado com auxílio de um problema de otimização econômica ou de desempenho. Os *set points* são calculados visando à maximização da função lucro, a minimização da função custo ou maximização da produtividade, desde que atendidas as restrições operacionais (SEBORG *et al.*, 2004).

O comportamento dos *set points* pode assumir diversas formas, de acordo com as características do processo. Alguns dos comportamentos possíveis estão dispostos na Figura 2.6. O mais comum é a variável controlada seguir um *set point* fixo. Neste caso, a penalização ocorre sempre que a variável controlada admite um valor distinto do valor desejado. Outra opção de controle é o controle por zona, em que a penalização só ocorre quando a variável não está dentro do limite determinado. A terceira possibilidade é que a variável controlada siga uma trajetória de referência, havendo penalização sempre que a variável não seguir a trajetória. Dentre todas as opções de comportamento da variável controlada, a mais incomum é o afunilamento da região permitida à variável de controle, em que a região de admissibilidade diminui com o tempo (QIN e BADGWELL, 2003).

Os *set points* gerados e as estimativas das variáveis de saída do processo alimentam o bloco Controle para que este bloco possa calcular as ações a serem implementadas no processo, a fim de atingir as metas determinadas pelo bloco Cálculo dos *set points*. As ações de controle calculadas também são alimentadas nos blocos Modelo e Predição, para que a próxima ação de controle possa ser calculada (SEBORG *et al.*, 2004).

As ações de controle também podem assumir diversos comportamentos, como pode ser visto na Figura 2.7. O primeiro e mais utilizado comportamento são as múltiplas ações. Neste caso, uma ação de controle é calculada para cada tempo de amostragem ao decorrer de um certo horizonte de controle. Apesar de haver vários cálculos de ações de controle, apenas a primeira ação é de fato implementada no processo real. O segundo comportamento típico seguido pela variável manipulada é a ação única, em que apenas uma ação é calculada para todo o horizonte de controle.

Esta simplificação torna o método mais simples do ponto de vista computacional. A terceira possibilidade é que a variável manipulada siga uma função base de referência. Deste modo, a variável manipulada segue uma trajetória relativamente complexa, permitindo que seja usado um horizonte de controle maior (QIN e BADGWELL, 2003).

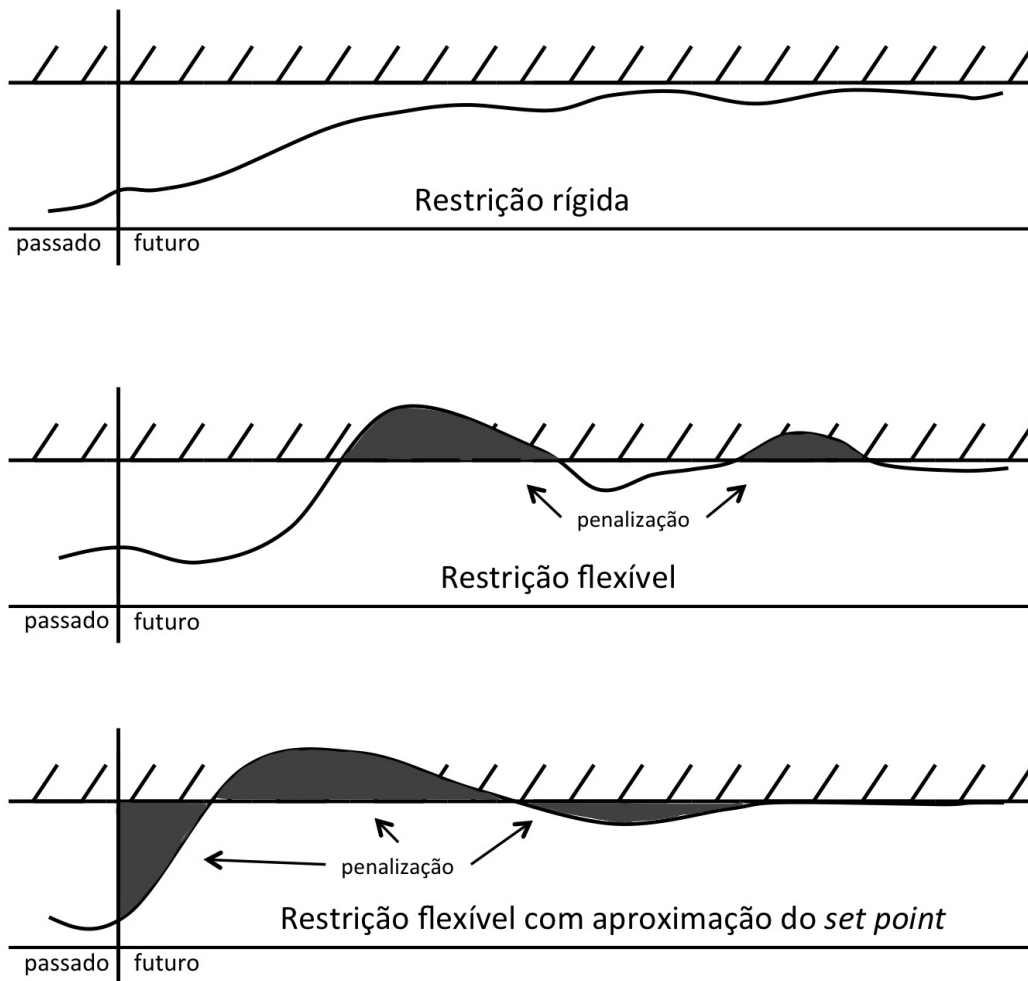


Figura 2.5: Tipos de restrições do MPC (Adaptado de QIN e BADGWELL, 2003).



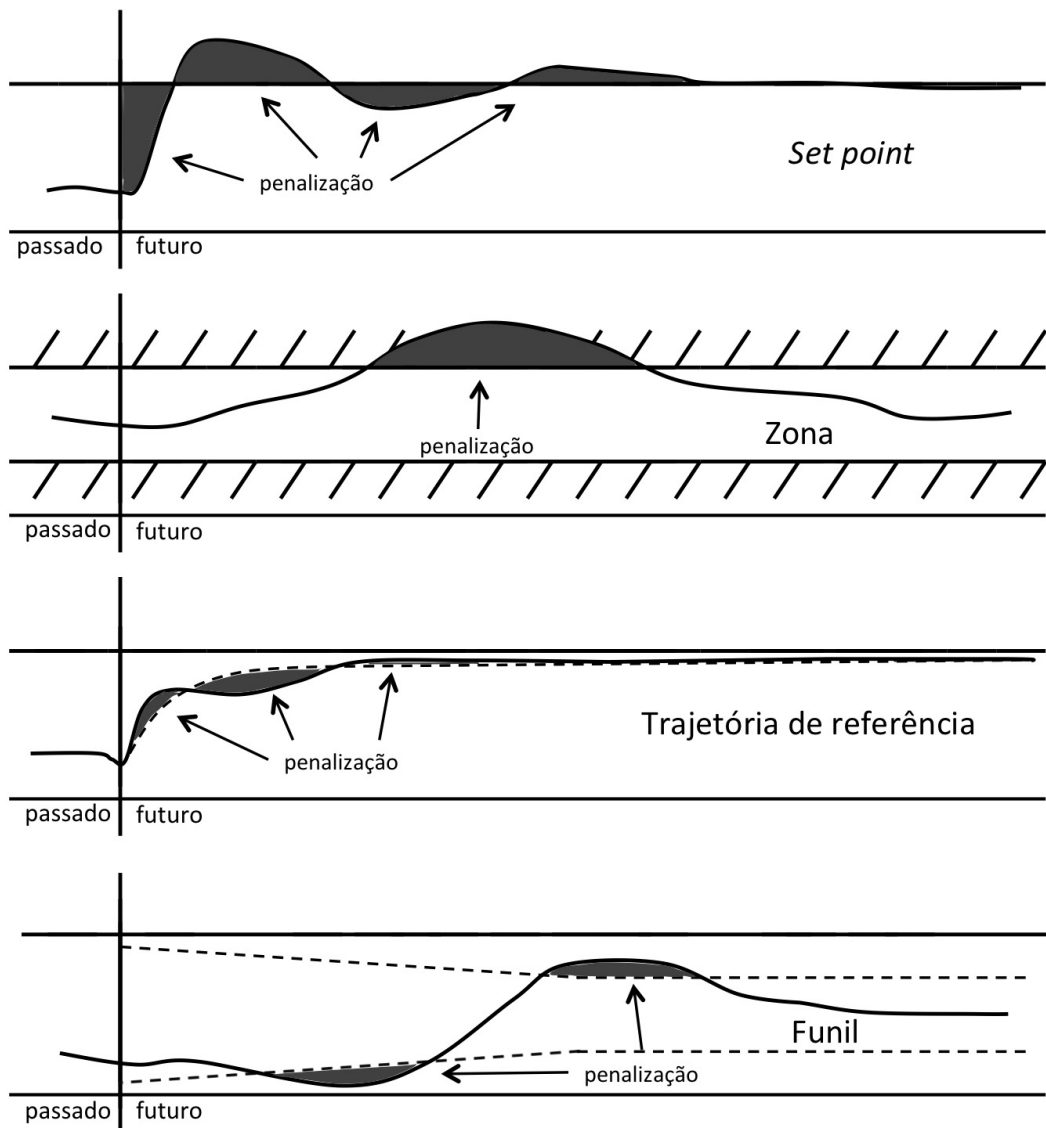


Figura 2.6: Comportamento usual dos *set points* (Adaptado de QIN e BADGWELL, 2003).

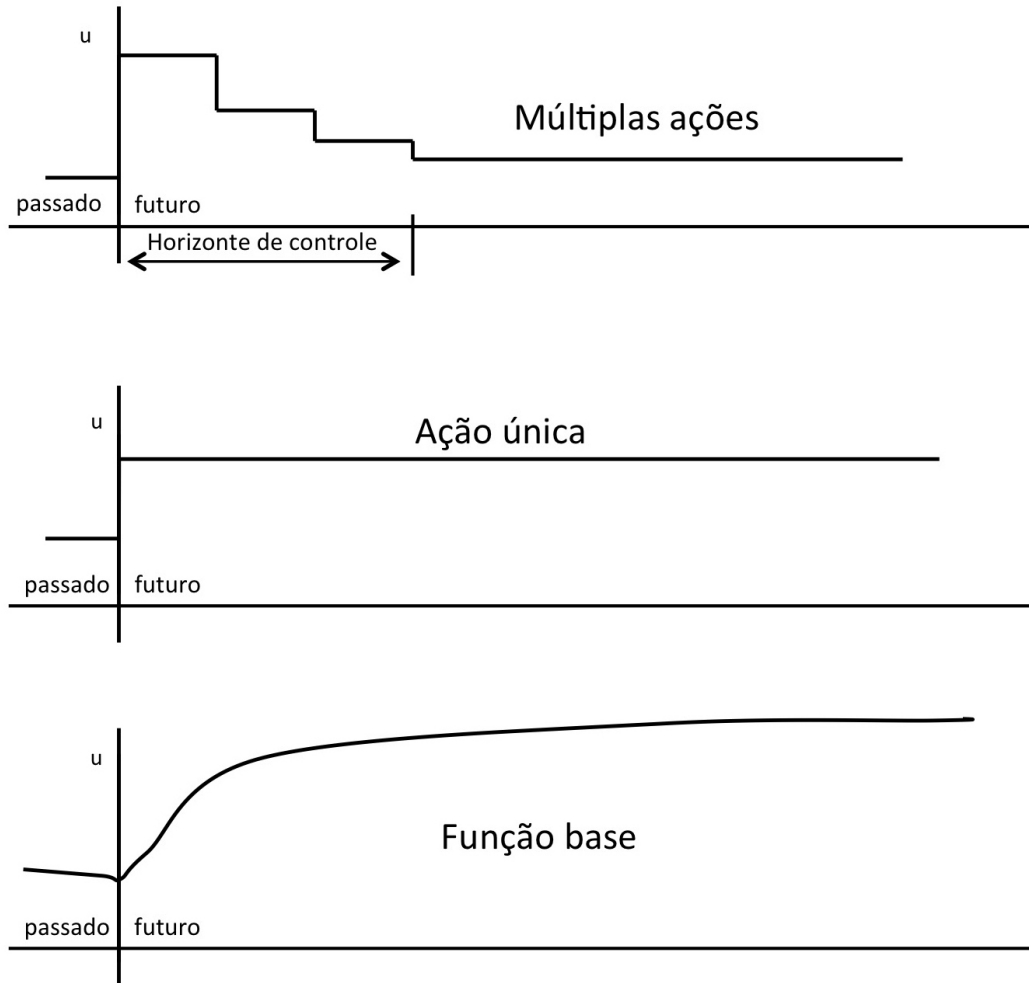


Figura 2.7: Comportamento usual das ações de controle (Adaptado de QIN e BADGWELL, 2003).

O primeiro passo para o desenvolvimento do controlador MPC moderno foi dado no início dos anos 60, quando foi criado o controlador Gaussiano linear quadrático (LQG). Entretanto, por não conseguir acomodar bem as não linearidades dos processos, as restrições e as incertezas do modelo, este algoritmo não obteve grande aceitação na indústria (QIN e BADGWELL, 2003). No final dos anos 70 os controladores preditivos deram um largo passo, quando RICHLET *et al.* (1978) apresentaram diversas aplicações para a técnica denominada de controle preditivo baseado em modelo heurístico (MPHC). Em 1979 engenheiros da Shell apresentaram algumas aplicações do controle por matriz dinâmica (DMC) para o processo de craqueamento catalítico de petróleo. Tanto o MPHC quanto o DMC utilizam um modelo dinâmico explícito da planta como referência e estimularam o uso de modelos para a representação de plantas e geração de sinais de controle (QIN e BADGWELL, 2003; GARCÍA *et al.*, 1989; SEBORG *et al.*, 2004). Hoje em dia está disponível no mercado a quarta geração de MPC. Algumas de suas características são: inter-

face gráfica do Windows, múltiplos níveis de otimização para priorizar as variáveis de controle, flexibilidade na otimização do estado estacionário escolhido, robustez frente as incertezas do modelo e melhoria na tecnologia de identificação baseada na predição dos erros (QIN e BADGWELL, 2003).

KANO e OGAWA (2010) analisaram a frequência com que a indústria japonesa implementa diversas técnicas de controle. Das 19 indústrias que responderam à pesquisa, 16 utilizavam o controle preditivo baseado no modelo (MPC), enquanto o controle preditivo baseado em modelo não-linear (NMPC – *Non-linear Model Predictive Control*) era utilizado por apenas 3 indústrias. É importante salientar que no Japão há uma interação indústria-academia muito forte, tornando possível o desenvolvimento e implementação de técnicas de controle avançado em escala industrial.

A eficiência de um MPC depende basicamente da acurácia do modelo desenvolvido para um determinado processo. O desenvolvimento de um modelo matemático representativo torna possível descrever matematicamente o conhecimento adquirido sobre o processo, estimar variáveis não mensuradas e prever estados futuros (GIUDICI, 2000; RICHARDS e CONGALIDIS, 2006; VIEIRA *et al.*, 2003). De posse de um modelo eficiente e que descreva o processo de maneira fidedigna, o MPC pode ser igualmente eficiente. A prova disso é que o MPC tem sido amplamente utilizado para o controle de destilações em refinarias japonesas. Porém, para que essa técnica tenha longa vida útil, é necessário que seja feita a manutenção continuada do MPC, atualizando o modelo sempre que este deixar de representar bem o processo. É normal que isso ocorra, uma vez que as características do processo podem mudar por diversos fatores (KAMO e OGAWA, 2010).

VIEIRA *et al.* (2003) mostraram o quanto um modelo matemático bem estruturado pode contribuir para o sucesso de uma estratégia de controle avançado, principalmente quando se deseja controlar variáveis não mensuráveis em linha. Para isso foram utilizados dois exemplos. No primeiro exemplo foi implementado o controle preditivo baseado no modelo de uma reação de copolimerização em emulsão de MMA e acrilato de butila (BuA) em um reator semi-batelada em escala laboratorial. As variáveis controladas foram a composição e a massa molar média do copolímero. Com o auxílio da técnica de espectroscopia no infravermelho próximo, as concentrações de monômeros e a composição dos polímeros foram medidas e o modelo pode ser validado. O segundo exemplo abordado foi o da polimerização em solução de etileno via catálise Ziegler-Natta. A estratégia adotada tinha como finalidade controlar a produção de polímero, a densidade do polímero e o índice de fluidez. O modelo desenvolvido foi validado utilizando dados da planta. As estratégias de controle adotadas obtiveram sucesso.

De posse de um modelo que represente bem o processo a ser controlado, o MPC apresenta inúmeras vantagens. Algumas são (SEBORG *et al.*, 2004):

- O MPC pode lidar de forma eficiente com a dinâmica do processo e as interações entre as variáveis de entrada e saída;
- É possível aplicar de maneira eficaz restrições nas variáveis de entrada e saída;
- Os cálculos das ações de controle podem ocorrer simultaneamente com o cálculo dos *set points*;
- As previsões podem enviar avisos de problemas em potencial.

QIN e BADGWELL (2003) realizaram uma pesquisa semelhante à de KANO e OGAWA (2010). Entretanto, a pesquisa de QIN e BADGWELL (2003) foi focada apenas na implementação do MPC. Esta pesquisa teve início em 1999 e foi apresentada como uma atualização de pesquisa similar realizada a partir de 1994. Segundo os desenvolvedores de *softwares* pesquisados, existiam na época do trabalho mais de 4500 implementações do MPC em indústrias no mundo, sendo a grande maioria em refinarias e em plantas petroquímicas. O número total de MPC implementados era duas vezes superior ao número de implementações expostas no trabalho anterior dos mesmos autores. Já o NMPC estava relacionado a um número bem mais modesto de implementações, se comparado com o MPC, totalizando 93 implementações. A maioria das implementações do NMPC se encontravam na indústria de polímeros e na indústria química com processos fortemente não lineares. Essa disparidade entre a implementação das duas técnicas ocorre devido à complexidade computacional inerente aos algoritmos de NMPC.

AHN *et al.* (1999) fizeram uso de um controlador preditivo baseado em um modelo não linear (NMPC) aliado ao filtro de Kalman estendido (EKF) para controlar conversão e massa molar média de uma reação de polimerização via radicais livres de MMA em um CSTR. Foi desenvolvido um modelo matemático do processo e foram utilizados um densímetro e um viscosímetro para aferir em linha as propriedades do polímero. O esquema EKF-NMPC foi implementado experimentalmente, resultando em desempenho melhor do que as técnicas convencionais de controle proporcional integral derivativo (PID) e de MPC utilizados no mesmo processo. O esquema desenvolvido resultou em melhor controle e menos oscilação, quando comparado às outras duas abordagens.

PRASAD *et al.* (2002) utilizaram um NMPC aliado a um EKF com sucesso para o controle das propriedades finais do poli(estireno) (PS) em uma reação de polimerização em tanques agitados contínuos. O EKF faz-se necessário pelo fato das variáveis responsáveis pelas propriedades finais do polímero não serem mensuráveis em linha, sendo algumas medidas feitas com relevantes atrasos. Para controlar a distribuição de massas molares e o índice de polidispersão foram manipuladas as taxas de alimentação do fluido da camisa, do iniciador, do monômero e do solvente.

O EKF usou dados medidos em linha para realizar a estimação das variáveis controladas. O estimador acrescentava os distúrbios aos estados, gerando assim um mecanismo de estimação de distúrbios.

ALHAMAD *et al.* (2005) utilizaram um MPC com formatação MIMO para controlar a distribuição de tamanhos de partícula e a distribuição de massas molares de um processo de copolimerização em emulsão de MMA/estireno em um reator semi-batelada. Para realizar tal controle, foram manipuladas as taxas de alimentação dos monômeros, do iniciador e do surfactante e a temperatura do reator. A estratégia de controle em camadas desenvolvida nesse trabalho foi implementada em tempo real, combinando o pacote gPROMS, MATLAB e um sistema de controle distribuído (DCS). Um modelo do processo foi desenvolvido e utilizado como *softsensor*. Foram utilizados dois casos de estudo. No primeiro caso, o MPC desenvolvido obteve sucesso no controle da distribuição de tamanho de partículas em um experimento real. As metas foram alcançadas sem que houvesse violações das restrições do processo. O segundo caso foi um pouco mais complexo, sendo realizado o controle da distribuição de massas molares mantendo constantes a conversão, o índice de polidispersão e o tamanho médio das partículas. Apesar da complexidade, o MPC desenvolvido foi capaz de atingir a metas pré-determinadas com êxito.

SOUZA (2010) desenvolveu estratégias para monitorar e controlar em linha o processo de copolimerização de XSBR (borracha de estireno e butadieno carboxilado). As variáveis controladas no processo foram variáveis ligadas às propriedades finais do polímero, como a distribuição de massas molares, a conversão e a composição do copolímero. Para atingir os *set points* determinados, o controlador manipulava as vazões de iniciador, agente de transferência de cadeia, estireno e butadieno. Primeiramente o modelo do processo foi desenvolvido e serviu como base para o *softsensor* e para o controlador preditivo. O *softsensor* foi responsável por estimar em tempo real o número médio de radicais por partícula e o coeficiente global de troca térmica, uma vez que ambas as propriedades variam durante a reação. O *softsensor* foi validado com dados de corridas reais, mostrando-se eficiente para atualização do modelo a ser usado pelo controlador em tempo real. Para desenvolver o controlador, foram realizados diversos testes para avaliar a necessidade de restrições e pesos para os *set points*. Também foi investigada a eficiência e a robustez do controlador em quatro casos de perturbação (presença de inibidor na carga, presença de incertezas na carga de agente de transferência de cadeia, formação de incrustação nas paredes do reator e presença de erros sistemáticos na instrumentação de medida). O controlador se mostrou robusto nesses testes; entretanto, não foi capaz de controlar o processo quando existiam incertezas na carga do agente de transferência de cadeia. O controlador e o *softsensor* desenvolvidos se mostraram eficazes na maioria dos casos testados, levando a tempos de execução que viabilizaram a implementação

desse sistema em linha.

PETERSON *et al.* (1989) apresentaram um NMPC que foi utilizado em um processo semi-batelada de polimerização radicalar de MMA. O algoritmo desenvolvido usou um modelo não linear explícito e alguns elementos de controle por matriz dinâmica (DMC). O modelo usado pelo DMC era atualizado com auxílio de um vetor de distúrbios. O algoritmo desenvolvido foi testado em dois casos. O primeiro caso foi o controle da temperatura do reator, feito com a manipulação da temperatura do fluido da camisa. No segundo caso o controle MIMO da temperatura do reator e da massa molar média do polímero foi realizado por meio da manipulação da temperatura do fluido da camisa e a vazão de alimentação do iniciador.

ABBASZADEH (2011) desenvolveu um algoritmo DMC baseado em um modelo de polimerização de MMA sequencial linearizado. O controle da temperatura do reator em batelada foi feito com auxílio da função de transferência, que relacionava a temperatura do reator e a capacidade de troca térmica da camisa. O controlador foi testado experimentalmente em um reator batelada de pequena escala. A eficiência do controlador preditivo apresentado por ABBASZADEH (2011) foi comparada com a eficiência do controlador descrito no trabalho de SOLGI *et al.* (2004). SOLGI *et al.* (2004) realizaram o controle da temperatura do mesmo reator em batelada de polimerização de MMA com auxílio de um controlador baseado em lógica *fuzzy*, tendo também a temperatura da camisa como variável manipulada. Ambos os controladores desenvolvidos foram eficazes para controlar a reação em questão; porém, o controlador apresentado por ABBASZADEH (2011) apresentou um erro na temperatura de apenas 0,3 °C, enquanto que o controlador baseado em lógica *fuzzy* proposto por SOLGI *et al.* (2004) apresentou um erro médio de 1 °C.

RHO *et al.* (1998) apresentaram um trabalho em que o controle em cascata da temperatura de um reator batelada de polimerização de MMA foi feito experimentalmente com auxílio de um controlador adaptativo preditivo baseado no modelo (AMPC) e um controlador convencional PI. Enquanto o AMPC calculava o *set point* da temperatura de entrada de fluido na camisa, o controlador PI manipulava as vazões de água quente e fria da camisa. Os parâmetros do processo foram estimados pelo método dos mínimos quadrados recursivos com um fator de esquecimento variante. O desempenho do esquema idealizado neste trabalho foi comparado com o de um PID clássico. O AMPC apresenta uma resposta mais rápida, teve melhor desempenho regulatório e foi menos sensível às saídas do controlador, quando comparado ao PID. O AMPC se mostrou eficiente para obter a trajetória ótima da temperatura, determinada com auxílio de simulações feitas com o modelo.

Devido as características dos processos de polimerização, como a não linearidade do processo e as constantes mudanças de *grades*, a aplicação do MPC linear se torna limitado. Essa limitação do MPC para tais processos serviu de motivação para a

realização do trabalho de SEKI *et al.* (2001). Neste trabalho, o NMPC desenvolvido foi aplicado a um reator industrial semi-batelada de produção de polipropileno e a um reator do tipo CSTR de polietileno de alta densidade. O controle implementado era composto por duas camadas. Na primeira camada o modelo não linear era sucessivamente linearizado a cada tempo de amostragem, sendo que uma estratégia de controle linear quadrático com integrador (LQI) era usada para calcular a trajetória ótima para os *set points*. As ações de controle eram de fato tomadas na segunda camada, em que era resolvido um problema de programação quadrática (QP) com restrições. Quando o NMPC foi aplicado no reator semi-batelada de polipropileno, ele foi capaz de evitar o descontrole térmico do processo. No segundo caso, o NMPC melhorou o andamento do processo durante a mudança de *grade*, quando comparado a um MPC linear.

SOUZA JR *et al.* (1996) realizaram um trabalho focado no desenvolvimento de um controlador preditivo para a reação de polimerização do acetato de vinila em um reator do tipo CSTR, pelo fato deste sistema apresentar um comportamento fortemente oscilatório. O controlador desenvolvido nesse trabalho foi um NMPC que utilizava uma rede neural artificial (ANN) como modelo de referência. Os principais focos do controlador foram estabilizar um estado estacionário instável e reduzir a sensibilidade do processo a perturbações. O NMPC desenvolvido foi capaz de controlar o processo em todas as situações testadas, mostrando-se mais eficaz do que o controlador PID utilizado como referência.

## 2.5 Implementação de um controlador preditivo baseado em modelo

É possível encontrar na literatura diversas formas de implementar um MPC (SEBORG *et al.*, 2004). Contudo, a formulação do problema matemático é basicamente a mesma em todos os casos, contendo três problemas de otimização conduzidos quase sempre de forma sequencial. O primeiro problema é o da obtenção das trajetórias de referência, posto na forma:

$$\min_{\underline{u}} F_1(\underline{y}(t), \underline{y}_d(t), \underline{\alpha}, \underline{y}_o, \underline{u}(t)) \quad (2.8)$$

em que  $\underline{y}_o$  é o estado atual do processo,  $\underline{y}(t)$  representa a trajetória dinâmica do processo,  $\underline{y}_d(t)$  representa os valores desejados para as variáveis de estado,  $\underline{\alpha}$  representa parâmetros da operação e do modelo e  $\underline{u}(t)$  representa as variáveis que podem ser manipuladas. Obviamente, restrições podem ser adicionadas sem perda de generalidade ao problema de otimização. Obtém-se como resultado as curvas  $\underline{u}^*(t)$  e  $\underline{y}^*(t)$ , usadas como referência para o problema de controle (SEBORG *et al.*, 2004).

O segundo problema é o de obtenção das trajetórias reais, sujeitas às inevitáveis perturbações de operação, posta na forma:

$$\min_{\underline{u}^c(t)} F_2(\underline{y}^*(t), \underline{u}^*(t), \underline{y}^e(t), \underline{u}^c(t), \underline{\alpha}, \underline{y}_o) \quad (2.9)$$

em que  $\underline{u}^c(t)$  são as respostas do controlador às medidas reais  $\underline{y}^e(t)$ , não necessariamente similares aos valores desejados para a trajetória de referência  $\underline{y}^*(t)$ .

O terceiro problema é o de atualização do estado atual do processo, posta na forma:

$$\min_{\underline{\alpha}, \underline{y}_o} F_3(\underline{y}^e(t), \underline{u}^c(t), \hat{\underline{y}}(t), \underline{\alpha}, \underline{y}_o) \quad (2.10)$$

em que os parâmetros do processo devem ser atualizados para que o modelo ( $\hat{\underline{y}}(t)$ ) seja capaz de representar os dados medidos na planta.

Nas diferentes implementações, as diferentes tarefas podem ser realizadas de forma sequencial e iterativa, usando diferentes procedimentos numéricos, ou serem resolvidos de forma isolada. Alguns desses aspectos serão discutidos nos próximos capítulos.

## 2.6 Comentários finais

Com base no que foi discutido, é notável a necessidade da implementação de técnicas eficazes de controle em um processo de polimerização para garantir a segurança e a viabilidade econômica do processo. Contudo, qualquer processo de polimerização é por natureza extremamente exotérmico e apresenta elevada energia de ativação, favorecendo o descontrole térmico e podendo gerar respostas oscilatórias. Devido às características apresentadas pelos processos de polimerização, as técnicas de controle clássico não apresentam bom desempenho quando implementadas nesses processos, por isso faz-se uso de técnicas de controle avançado, com destaque para o MPC. Tendo em vista a importância do processo de polimerização em suspensão do MMA e da eficácia do controlador MPC, parece claro que o desenvolvimento desse trabalho pode trazer grandes benefícios ao processo de produção do PMMA por meio da polimerização em suspensão.



# Capítulo 3

## Modelagem matemática

Nesse capítulo é apresentado o modelo matemático proposto para o processo de polimerização em suspensão de MMA, conduzido em um reator batelada em escala piloto. Os reatores com modo de operação em batelada são os mais comuns em processos de polimerização, pois nesse tipo de reator é possível formar diferentes produtos. Enquanto em processos contínuos há um período característico de transição entre diferentes *grades* de polímero, nos reatores em batelada cada *grade* é formado com uma receita específica. Além disso, os reatores batelada podem operar com volumes menores sem comprometimento de viabilidade econômica da operação (RICHARDS e CONGALIDIS, 2006).

Um bom modelo matemático deve apresentar o nível correto de sofisticação. Todo modelo matemático, até mesmo os mais sofisticados, fazem uso de algum grau de simplificação do processo real. É desejado que o modelo represente o processo da maneira mais verídica possível. Entretanto, sempre é necessário fazer simplificações quando se constrói um modelo, uma vez que sempre existem parâmetros não conhecidos e em alguns casos existem fenômenos que podem ser desprezados (GIUDICI, 2000).

Com base no modelo cinético apresentado no capítulo anterior, serão apresentados em seguida os balanços de massa dos componentes, os modelos constitutivos do efeito gel e do efeito vítreo, o balanço de pressões, o balanço de energia, os testes de consistência do modelo e a validação do modelo com dados da literatura. Contudo, antes de construir o modelo matemático é necessário fazer algumas considerações pertinentes. Algumas hipóteses foram feitas para que fosse possível modelar o processo da maneira mais simples e fidedigna possível. As hipóteses adotadas estão descritas abaixo:

H1 – Hipótese das gotas homogêneas: admite-se que as concentrações dos diversos componentes dentro das gotas da fase dispersa são iguais;

H2 – Hipótese da cadeia longa: admite-se que a reatividade das cadeias poliméricas não varia com o tamanho das cadeias, de maneira que as constantes cinéticas

são as mesmas para todas as espécies poliméricas;

H3 – Hipótese do estado quase-estacionário: admite-se que o tempo de meia-vida dos radicais livres é muito curto, de maneira que eles são consumidos na mesma velocidade com que são formados, sendo a taxa de acúmulo dos radicais no meio considerada nula;

H4 – A taxa de transferência de cadeia para o monômero ocorre preferencialmente, em relação às demais reações de transferência de cadeia;

H5 – A taxa de terminação por combinação é desprezível em relação à terminação por desproporcionamento;

H6 – Os volumes são aditivos: admite-se que o volume ocupado pelas substâncias dentro do reator é a soma dos volumes ocupados por cada substância no estado puro;

H7 - O modelo é a parâmetros concentrados em relação a temperatura, ou seja, não há dependência espacial da temperatura dentro do reator;

H8 – Admite-se que há equilíbrio térmico entre as fases, de maneira que a temperatura da fase aquosa é a mesma temperatura de cada gota dispersa;

H9 – Admite-se que praticamente todo o monômero adicionado ao meio é consumido na etapa de propagação, sendo ínfima a quantidade de monômero consumido nas etapas de iniciação e transferência para o monômero, em concordância com a hipótese da cadeia longa;

H10 – Admite-se que o calor gerado pela agitação é desprezível;

H11 – Admite-se que o ar presente no interior do reator é inerte e que a copa gasosa do reator segue a lei dos gases ideais.

### 3.1 Balanço de massa

Utilizando as hipóteses apresentadas e o modelo cinético descrito no Capítulo 2, os balanços de massa para cada componente envolvido na polimerização em suspensão do MMA podem ser descritos na forma que segue.

#### Balanço de massa do iniciador ( $I$ )

$$\frac{dI}{dt} = -k_d [I]V_o \quad (3.1)$$

onde  $V_o$  é o volume da fase orgânica e  $[I]$  é a concentração do iniciador na fase orgânica.

No início da reação,  $V_o$  é composto apenas por iniciador e monômero. Com o decorrer da reação, ocorre a formação de polímero. Como o polímero e o monômero possuem densidades diferentes,  $V_o$  varia durante a reação. A modelagem desta variação será apresentada posteriormente.

### Balanco de massa do radical ( $R\cdot$ )

$$\frac{dR\cdot}{dt} = (2fk_d [I] - k_i [R\cdot][M])V_o \quad (3.2)$$

De acordo com hipótese H3, a Equação 3.2 pode ser igualada a zero, resultando em:

$$2fk_d [I] = k_i [R\cdot][M] \quad (3.3)$$

### Balanco de massa do inibidor ( $Inib$ )

Como o inibidor é consumido na mesma taxa da formação de radicais livres pelo iniciador, é possível escrever:

$$\frac{dInib}{dt} = -2fk_d [I]V_o \quad (3.4)$$

Portanto, admite-se implicitamente que não há resistência para o consumo de inibidor no meio.

### Balanco de massa de monômero ( $M$ )

$$\frac{dM}{dt} = (-k_i [R\cdot][M] - (k_p + k_{tM}) ([M] \sum_{i=1}^{\infty} ([P_i\cdot] )))V_o \quad (3.5)$$

Na Equação 3.5 aparece o termo  $\sum_{i=1}^{\infty} ([P_i\cdot])$ , que é o somatório de infinitos termos. Para simplificar essa equação é utilizada a técnica do momentos estatísticos descrita na Equação 3.6.

$$\sum_{i=1}^{\infty} (i^k P_i\cdot) = \lambda_k \quad (3.6)$$

em que  $\lambda_k$  é o momento de ordem k da distribuição de massas molares do polímero vivo.

Usando a definição do momento estatístico, é possível simplificar a Equação 3.5 na forma:

$$\frac{dM}{dt} = (-2fk_d [I] - (k_p + k_{tM}) ([M] \frac{\lambda_0}{V_o}))V_o \quad (3.7)$$

## Balço de massa das cadeias de polímero vivo ( $P_i$ )

$$\frac{dP_i}{dt} = (k_i [R][M] - k_p [M][P_i] - k_{tM} [M][P_i] + k_{tM} [M] \sum_{i=1}^{\infty} ([P_i]) - k_{td} [P_i] \sum_{i=1}^{\infty} ([P_i])) V_o \quad (3.8)$$

$$\frac{dP_i}{dt} = (-k_p [M][P_i] + k_p [M][P_{i-1}] - k_{tM} [M][P_i] - k_{td} [P_i] \sum_{i=1}^{\infty} ([P_j])) V_o \quad (3.9)$$

Somando as Equações 3.8 e 3.9 a aplicando a técnica dos momentos, chega-se a:

$$\frac{d\lambda_k}{dt} = (2fk_d [I] - k_p [M] \frac{\lambda_k}{V_o} + k_p [M] \sum_{i=2}^{\infty} (i+1)^k [P_i] - k_{tM} [M] \frac{\lambda_k}{V_o} + k_{tM} [M] \frac{\lambda_0}{V_o} - k_{td} \frac{\lambda_k}{V_o} \frac{\lambda_0}{V_o}) V_o \quad (3.10)$$

Fazendo uso da hipótese H3, chega-se às equações para  $\lambda_0$ ,  $\lambda_1$  e  $\lambda_2$ :

$$\lambda_0 = \sqrt{\frac{2fk_d [I] V_o^2}{k_{td}}} \quad (3.11)$$

$$\lambda_1 = \frac{2fk_d [I] + k_p [M] \frac{\lambda_0}{V_o} + k_{tM} [M] \frac{\lambda_0}{V_o} V_o}{k_{tM} [M] + k_{td} \frac{\lambda_0}{V_o}} \quad (3.12)$$

$$\lambda_2 = \frac{2fk_d [I] + 2k_p [M] \frac{\lambda_1}{V_o} + k_p [M] \frac{\lambda_0}{V_o} + k_{tM} [M] \frac{\lambda_0}{V_o} V_o}{k_{tM} [M] + k_{td} \frac{\lambda_0}{V_o}} \quad (3.13)$$

## Balço de massa das cadeias de polímero morto ( $D_i$ )

$$\frac{dD_i}{dt} = (k_{td} [P_i] \sum_{n=1}^{\infty} [P_j] + k_{tM} [M][P_i]) V_o \quad (3.14)$$

Ao aplicar a técnica dos momentos na Equação 3.14, chega-se a:

$$\frac{d\mu_k}{dt} = (k_{td} \frac{\lambda_0 \lambda_k}{V_o} + k_{tM} \frac{\lambda_k}{V_o} [M]) V_o \quad (3.15)$$

em que  $\mu_k$  é o momento estatístico da distribuição de massas molares do polímero morto de ordem k.

Com auxílio do balanço de massa do processo, é possível calcular as variáveis não mensuráveis em linha: conversão ( $X$ ), massa molar numérica média ( $Mn$ ), massa molar ponderal média ( $Mw$ ) e índice de polidispersão ( $IP$ ). Essas variáveis

são de extrema importância no processo, pois através delas é possível avaliar a produtividade do processo e as propriedades do produto final.

$$X = \frac{(\mu_1 + \lambda_1)}{(\mu_1 + \lambda_1 + M)} \quad (3.16)$$

$$Mn = \frac{\mu_1}{\mu_0} MM_{MMA} \quad (3.17)$$

$$Mw = \frac{\mu_2}{\mu_1} MM_{MMA} \quad (3.18)$$

$$IP = \frac{Mw}{Mn} \quad (3.19)$$

Com as equações de momentos definidas, pode-se também modelar a variação do volume da fase orgânica com auxílio das Equações 3.20, 3.21 e 3.22:

$$V_{MMA} = \frac{MM_{MMA}M}{\rho_{MMA}} \quad (3.20)$$

$$V_{PMMA} = \frac{MM_{MMA}(\lambda_1 + \mu_1)}{\rho_{PMMA}} \quad (3.21)$$

$$V_o = V_{MMA} + V_{PMMA} \quad (3.22)$$

em que  $\rho_{MMA}$  é a densidade do MMA puro,  $\rho_{PMMA}$  é a densidade do PMMA puro,  $V_{MMA}$  e  $V_{PMMA}$  são, respectivamente os volumes de MMA e PMMA na fase dispersa.

## Efeito gel e efeito vítreo

A descrição quantitativa dos efeitos gel e vítreo é de grande importância para a modelagem do processo. Esses efeitos são responsáveis pela forte não linearidade do processo e, portanto, devem ser devidamente compreendidos para a construção do MPC.

Diversas teorias são utilizadas para a modelagem desses efeitos dentre as quais destaca-se a Teoria do Volume Livre. O volume livre pode ser definido como o espaço não ocupado pelas moléculas no meio reacional (PINTO e RAY 1995). Neste trabalho são utilizadas as correlações descritas por PINTO e RAY (1995).

O volume livre do meio pode ser calculado na forma:

$$v_f = v_{fMMA}\nu_{MMA} + v_{fPMMA}\nu_{PMMA} \quad (3.23)$$

$$v_{fi} = 0,025 + \alpha_i(T - Tg_i) \quad (3.24)$$

em que  $v_f$  é o volume livre do meio reacional,  $v_{fMMA}$  e  $v_{fPMMA}$  são, respectivamente, as contribuições para o volume livre do MMA e do PMMA no meio reacional e  $\nu_{MMA}$  e  $\nu_{PMMA}$  são as frações volumétricas de MMA e de PMMA na fase orgânica, respectivamente.  $T$  é a temperatura do meio,  $\alpha_i$  é o coeficiente de expansão térmica do componente  $i$  e  $Tg_i$  é a temperatura de transição vítrea do componente  $i$ .

Também é necessário definir o volume livre crítico para a propagação ( $v_{fpc}$ ) e para a terminação ( $v_{ftc}$ ), na forma (PINTO e RAY 1995):

$$v_{fpc} = 0,05 \quad (3.25)$$

$$v_{ftc} = 0,1856 - 2,965 \times 10^{-4}(T - 273,15) \quad (3.26)$$

Finalmente as correlações dos efeitos gel e vítreo ganham a forma:

$$g_t = \begin{cases} 0,10575 \exp(17,15v_f - 0,01715(T - 273,15)), & \text{se } v_f > v_{ftc}, \\ 2,3 \times 10^{-6} \exp(75v_f), & \text{se } v_f \leq v_{ftc}. \end{cases} \quad (3.27)$$

$$g_p = \begin{cases} 1, & \text{se } v_f > v_{fpc}, \\ 7,1 \times 10^{-5} \exp(171,53v_f), & \text{se } v_f \leq v_{fpc}. \end{cases} \quad (3.28)$$

$$k_{td} = k_{td0} \cdot g_t \quad (3.29)$$

$$k_p = k_{p0} \cdot g_p \quad (3.30)$$

em que  $g_t$  é a correlação do efeito gel para o MMA,  $g_p$  é a correlação do efeito vítreo para o MMA e  $k_{td0}$  e  $k_{p0}$  são os valores das constantes cinéticas de terminação por desproporcionamento e de propagação para o MMA quando a conversão é igual a zero, respectivamente.

## 3.2 Pressão

A pressão é uma variável muito importante para a manutenção da segurança do processo. O descontrole da pressão pode causar danos irreparáveis à planta e colocar em risco as pessoas ao redor do reator. Para realizar o controle adequado

do processo, a pressão interna do reator deve ser descrita na forma apresentada na Equação 3.31:

$$P = \sum_{i=1}^n P_n + P_A^{vap} + P_{inerte} \quad (3.31)$$

sendo que  $P$  é a pressão interna do reator,  $P_n$  é a pressão parcial dos componentes voláteis,  $P_A^{vap}$  é a pressão de saturação do vapor da água e  $P_{inerte}$  é a pressão do ar contido no reator. Para calcular as pressões parciais dos componentes voláteis utiliza-se a equação clássica de Flory-Huggins, descrita na Equação 3.32 (PINTO e RAY, 1995):

$$\ln \frac{P_n}{P_n^{vap}} = \ln(\nu_n) + \nu_p + \chi_n(\nu_p)^2 \quad (3.32)$$

onde  $\chi$  é o parâmetro de interação de Flory-Huggins, cujo valor é próximo de 0,5 (CASTOR JR, 2010);  $\nu_n$  é a fração volumétrica do composto volátil  $n$  e  $\nu_p$  é a fração volumétrica do polímero.

As pressões de saturação foram calculadas com auxílio da equação de Antoine, na forma:

$$\ln(P_i^{sat}) = A_i - \frac{B_i}{T + C_i} \quad (3.33)$$

O índice  $i$  representa o componente em questão e  $A$ ,  $B$  e  $C$  são constantes da equação de Antoine para cada substância.

### 3.3 Balanço de energia

Sabendo da importância da temperatura para o processo de polimerização de MMA em suspensão, é imprescindível a realização do balanço de energia. Além de temperatura ser uma variável importante para a manutenção da segurança do processo, ela também é responsável pela dinâmica do processo, uma vez que todas as constantes cinéticas dependem fortemente da temperatura. O balanço de energia do reator pode ser dado como:

$$\sum_{i=1}^n M_i C_{pi} \frac{dT}{dt} = Q_R + Q_A - Q_T - Q_P \quad (3.34)$$

sendo  $M_i$  a massa do componente  $i$  no meio reacional,  $C_{pi}$  a capacidade calorífica do componente  $i$ ,  $Q_R$  a energia liberada pela reação,  $Q_A$  o calor gerado pelo agitador,  $Q_T$  o calor trocado pela camisa e  $Q_P$  o calor cedido ao ambiente. Uma vez adotada a hipótese H10, o termo  $Q_A$  pode ser desprezado. Entretanto, os demais termos da equação de balanço de energia ainda devem ser apresentados. Esses termos podem

ser descritos como:

$$Q_R = R_p(-\Delta H) \quad (3.35)$$

$$Q_T = UA(T - T_c) \quad (3.36)$$

$$Q_P = (UA)_a(T - T_a) \quad (3.37)$$

onde  $R_p$  é a taxa de polimerização do MMA,  $\Delta H$  é a entalpia da reação,  $T_a$  e  $T_c$  são, respectivamente, a temperatura ambiente e do fluido da camisa,  $UA$  é o coeficiente global de troca térmica entre o reator e a camisa e  $(UA)_a$  é o coeficiente global de troca térmica com o ambiente.

De maneira análoga ao balanço de energia do reator e admitindo que não há acúmulo de massa na camisa, é realizado o balanço de energia para a camisa, na forma:

$$\frac{dT_c}{dt} = \frac{F_c C p_c (T_{e_c} - T_c) + Q_T}{\rho_c C p_c V_c} \quad (3.38)$$

em que  $F_c$ ,  $V_c$ ,  $T_{e_c}$  são a vazão de água alimentada na camisa, o volume da camisa e a temperatura de entrada da corrente de resfriamento ou de aquecimento na camisa, respectivamente. Especialmente para esse reator, o fluido de resfriamento é a água.

### 3.4 Parâmetros do modelo

Todos os parâmetros necessários para conduzir simulações com o modelo estão descritos da Tabela 4.1



Tabela 3.1: Parâmetros do modelo.

Parâmetro	Referência
$k_d = 1,7 \times 10^{14} \exp(-3000/RT) s^{-1}$	CASTOR (2010)
$k_p = 7 \times 10^9 g_p \exp(-6300/RT) cm^3/mol.s$	PINTO & RAY (1995)
$k_{tM} = k_p \cdot \exp(-2,6 - 2888/T) cm^3/mol.s$	BRANDRUP <i>et al.</i> (1999)
$k_{td} = 1,76 \times 10^{12} g_t \exp(-2300/RT) cm^3/mol.s$	PINTO & RAY (1995)
$f = 0,6$	PINTO & RAY (1995)
$MM_{MMA} = 100,12 g/mol$	PERRY & GREEN (1997)
$MM_{inerte} = 28,0 g/mol$	SMITH <i>et al.</i> (2007)
$\alpha_{MMA} = 0,001$	PINTO & RAY (1995)
$\alpha_{PMMA} = 0,00048$	PINTO & RAY (1995)
$Tg_{MMA} = 167 K$	PINTO & RAY (1995)
$Tg_{PMMA} = 387 K$	PINTO & RAY (1995)
$\chi = 0,5$	PINTO & RAY (1995)
$P_{mma}^{sat} = \exp(19,8567 - \frac{5441,04}{T+37,32}) mmHg$	PINTO & RAY (1995)
$P_{Ag}^{sat} = \exp(16,3872 - \frac{3885,7}{T-230,170}) mmHg$	SMITH <i>et al.</i> (2007)
$\rho_{MMA} = 0,9654 - 0,00109(T - 273,15) - 9,7 \times 10^{-7}(T - 273,15)^2 g/cm^3$	PINTO & RAY (1995)
$\rho_{PMMA} = \rho_{MMA}(0,754 - 9 \times 10^{-4}(T - 343,15))^{-1} g/cm^3$	PINTO & RAY (1995)
$\rho_{agua} = 1 g/cm^3$	PERRY & GREEN (1997)
$Cp_{MMA} = 0,49 cal/g.K$	PINTO & RAY (1995)
$Cp_{agua} = 1,0 cal/g.K$	PERRY & GREEN (1997)
$Cp_{PMMA} = 0,339 + 9,55 \times 10^{-4}(T - 298,15) cal/g.K$	PINTO & RAY (1995)
$\Delta H = 57,7 kJ/mol$	PINTO & RAY (1995)
$R = 1,987 cal/mol.K$	PERRY & GREEN (1997)
$V_c = 10 L$	Dado da planta piloto

### 3.5 Testes de consistência do modelo

O primeiro passo após a construção e implementação do modelo matemático foi a realização de simulações com o objetivo de analisar a consistência do mesmo. Para isso foram realizadas duas simulações: uma variando a quantidade de iniciador no meio e a outra variando UA. Ambas as simulações seguem a receita utilizada na planta piloto. A receita básica utilizada está descrita abaixo.

- Água destilada – 4,5 kg

- PBO – 15 g
- MMA – 1,5 kg
- PVA – 40,5 g

Para realizar essas simulações e as apresentadas no Capítulo 5, alguns parâmetros foram tomados como constantes, como  $UA$  e  $UA_a$ , cujos valores são respectivamente iguais a 1,977 e 0,1741 cal/(K.s). Os valores de  $UA$  e  $UA_a$  foram estipulados tendo como base os valores das mesmas variáveis utilizados por PINTO & RAY (1995) para um reator com volume menor. O fator de eficiência  $f$  é igual a 0,6. Finalmente, a vazão do fluido na camisa e a temperatura de entrada do fluido na camisa foram feitas iguais a 200 g/s e 373 K, respectivamente. Entretanto, em algumas etapas da pesquisa esses parâmetros sofreram alterações que serão comentadas posteriormente.

Na Figura 3.1 são mostrados os testes de consistência do modelo por meio da variação da quantidade de iniciador no meio. Pode-se ver nos quadros (a), (b) e (c), respectivamente, os perfis de temperatura, pressão e conversão. Nos três casos nota-se a elevação mais rápida dessas variáveis com o aumento da quantidade de iniciador. Isso pode ser explicado pelo fato de o aumento da quantidade de iniciador no meio gerar mais radicais livres, acelerando a reação e aumentando a taxa de liberação de calor. Analisando a Figura 3.1 (c), nota-se também que a reação só chega a uma conversão satisfatória dentro de uma hora caso a quantidade de iniciador seja maior ou igual a 10 g.

As mudanças de  $Mn$ ,  $Mw$  e  $IP$  com a variação da quantidade de iniciador são apresentadas, respectivamente, nos quadros (d), (e) e (f). Os gráficos (d) e (e) mostram que  $Mn$  e  $Mw$  diminuem com o aumento da quantidade de iniciador. Esse resultado já era esperado, uma vez que para uma mesma quantidade de monômero, o aumento da quantidade de iniciador gera mais radicais, aumentando o número de cadeias poliméricas, e assim diminuindo tamanhos médios. Já no gráfico (f) é apresentado como o  $IP$  praticamente não varia com a quantidade de iniciador, mantendo-se próximo de 2 durante praticamente toda a reação. Os valores de  $IP$  apresentados no gráfico (f) no início e no final da reação não são relevantes, pois inicialmente não há polímero formado e ao final da reação pouco polímero é gerado, observando-se variações impostas pelo efeito vítreo na distribuição de massas molares. O lento aumento de  $IP$  com a conversão reflete o efeito gel, que aumenta  $Mn$  e  $Mw$ . O valor de  $IP$  esperado para uma polimerização radicalar que segue a distribuição de Flory é exatamente igual a 2, mostrando a consistência dos dados obtidos.

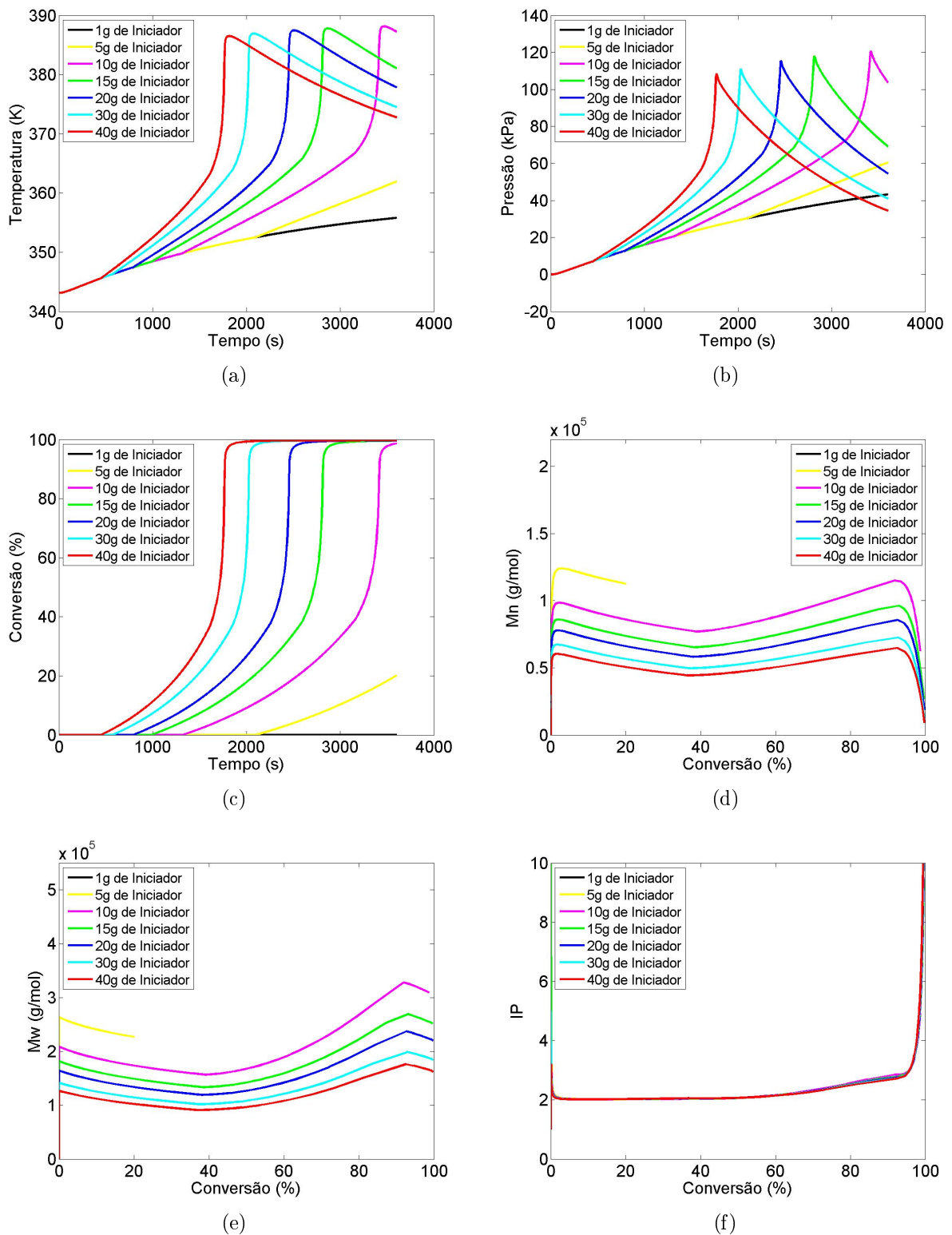
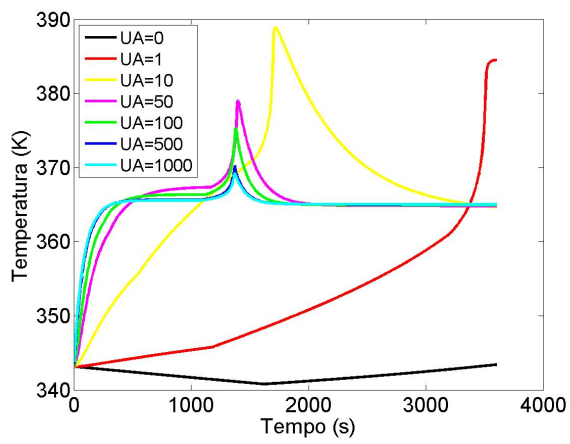


Figura 3.1: Simulações de consistência do modelo variando a quantidade de iniciador.

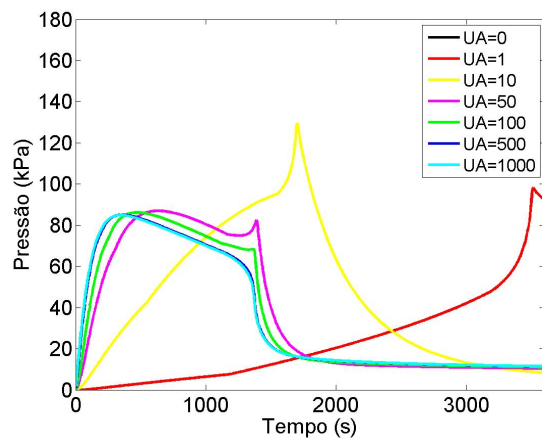
O teste de consistência do modelo conduzido com variação de  $UA$  é apresentado na Figura 3.2. Nos quadros (a) e (b) são apresentados respectivamente os perfis

de temperatura e pressão. Com o aumento de  $UA$  a troca térmica é favorecida, havendo assim um melhor controle da temperatura, e conseqüentemente da pressão. Em valores mais baixos de  $UA$  o processo opera mais próximo da condição adiabática, onde o controle dessas variáveis não é eficaz. O comportamento da conversão, mostrado no quadro (c) é reflexo da eficiência do controle de temperatura. Em valores elevados de  $UA$  a reação se desenvolve mais rapidamente, enquanto que nas proximidades da condição adiabática a reação é mais lenta. Se  $UA$  é muito baixo, o meio não se aquece e a reação não ocorre.

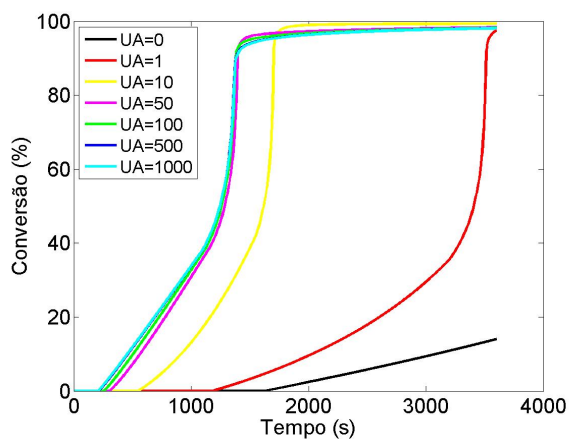
Os quadros (d), (e) e (f) apresentam as variáveis responsáveis pela qualidade do polímero. Nota-se que essas variáveis são sensíveis à eficiência de troca térmica. Essa sensibilidade fica mais clara no quadro (f), em que o valor de  $IP$  apresenta uma variação significativa a partir de 60% de conversão.



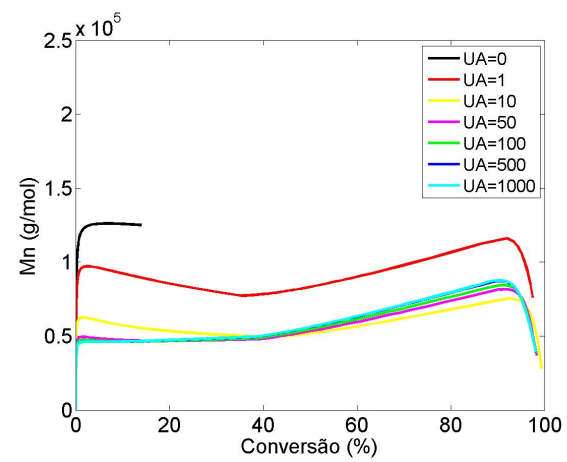
(a)



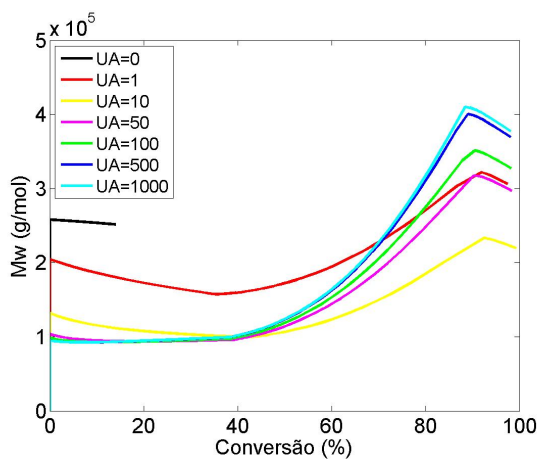
(b)



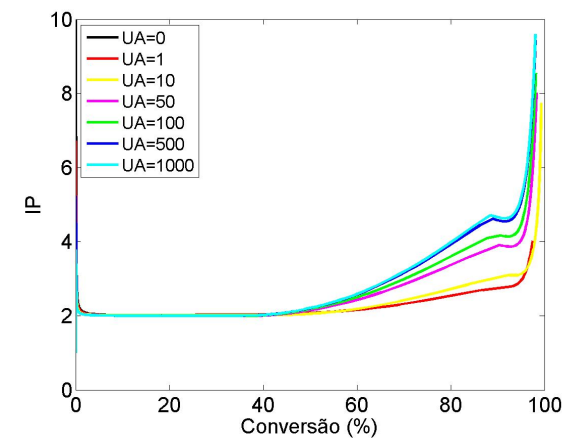
(c)



(d)



(e)



(f)

Figura 3.2: Simulações de consistência do modelo variando  $UA$ .

### 3.6 Validação do modelo com dados da literatura

Finalmente, após o teste de consistência do modelo, foi realizada validação do modelo com dados da literatura. Os dados utilizados foram apresentados por SANTOS JR (2012). A receita da reação apresentada pelo autor é composta pela razão monômero/solução aquosa de PVA de 150/450 (p/p), sendo a concentração da solução de PVA igual a 2 g/L. A reação continha ainda 4 g de peróxido de benzoíla como iniciador e ocorria sob agitação de 850 rpm e isotermicamente a 85 °C. Na Figura 3.3 é apresentada a comparação entre os dados de conversão reportados por SANTOS JR (2012) e o perfil simulado para as mesmas condições. Os valores de conversão reportados por SANTOS JR (2012) na Figura 3.3 são médias de dois valores com desvios de no máximo 5 %.

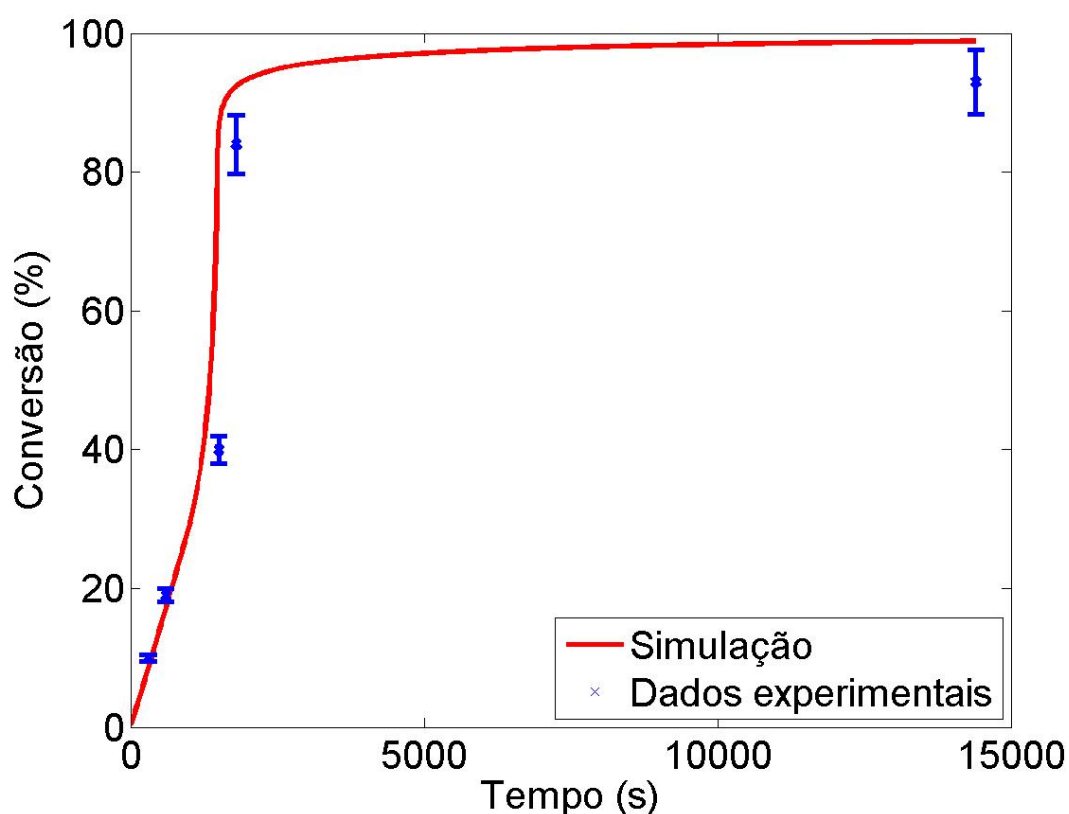


Figura 3.3: Validação do modelo com os dados de conversão apresentados por SANTOS JR (2012).

A Figura 3.3 mostra que o modelo apresentou concordância satisfatória com os dados de conversão dispostos na literatura. A disparidade dos últimos dados com relação ao modelo ocorre devido ao elevado grau de incerteza das medidas durante o efeito gel, por conta da elevada viscosidade do meio nesta etapa da reação.

Já os dados simulados de  $Mw$  e  $IP$  se mostraram bastante diferentes dos dados reportados por SANTOS JR (2012). Ao final da reação os valores encontrados pelo

autor para  $Mw$  e  $IP$ , respectivamente, foram iguais a  $7,06 \times 10^5$  g/mol e 4,66, enquanto que os valores simulados foram iguais a  $4,73 \times 10^5$  g/mol e 5,09. Essa diferença pode ser explicada pela ausência de transferência de cadeia significativa para o monômero ou por pequenas mudanças de eficiência de iniciação ou da correlação do efeito gel. Contudo, como os dados apresentaram ordem de grandezas similares, nenhum esforço adicional foi feito para ajustar os dados de simulação dos dados experimentais reportados por SANTOS JR (2012).

# Capítulo 4

## Materiais e métodos

Neste capítulo são apresentados os reagentes utilizados para conduzir as polimerizações de MMA em suspensão na planta piloto. Faz-se também a descrição do reator, do procedimento utilizado, dos ensaios utilizados para a caracterização do produto obtido e do ambiente computacional usado.

### 4.1 Reagentes

Todos os reagentes utilizados para conduzir as reações de polimerização em suspensão do MMA na planta piloto estão dispostos na Tabela 4.1.

Tabela 4.1: Reagentes utilizados para conduzir as reações de polimerização em suspensão do MMA na planta piloto.

Reagente	Fabricante	Observação
Água purificada por osmose reversa		Diluyente
Peróxido de benzoíla (BPO)	VETEC Química Fina (São Paulo, SP, Brasil)	Iniciador Contém 25% de umidade
Metacrilato de metila (MMA)	Unigel (Rio de Janeiro, RJ, Brasil)	Monômero Grau de pureza 99,9%
		Estabilizante
Poli(álcool vinílico)	VETEC Química Fina (São Paulo, SP, Brasil)	Grau de hidrólise entre 86,5 e 89,5% Massa molar não fornecida pelo fabricante

Ao realizar a reação de polimerização, os reagentes dispostos na Tabela 4.1 seguem uma receita básica. Todas as estratégias de controle desenvolvidas nesse tra-



balho tiveram como base esta receita. É importante ressaltar que é adicionado ao MMA pelo fabricante uma quantidade de inibidor (hidroquinona) para que este não polimerize dentro do recipiente no qual é estocado. A quantidade de inibidor adicionada é de cerca de 100 ppm de inibidor. Apesar de não se saber ao certo qual é a quantidade de inibidor exata adicionada ao MMA no instante da reação, uma vez que não é feito controle rígido para esta variável, nas simulações apresentadas posteriormente será utilizada sempre a concentração de 100 ppm de inibidor na carga de MMA.

## 4.2 Descrição do reator

Todas as reações foram realizadas em um reator com volume total de 18 L e volume útil de 12 L equipado com diversos instrumentos, um CLP (controlador logico programável) e um sistema de aquisição de dados. O reator utilizado na reação de polimerização pode ser visto na Figura 4.1.

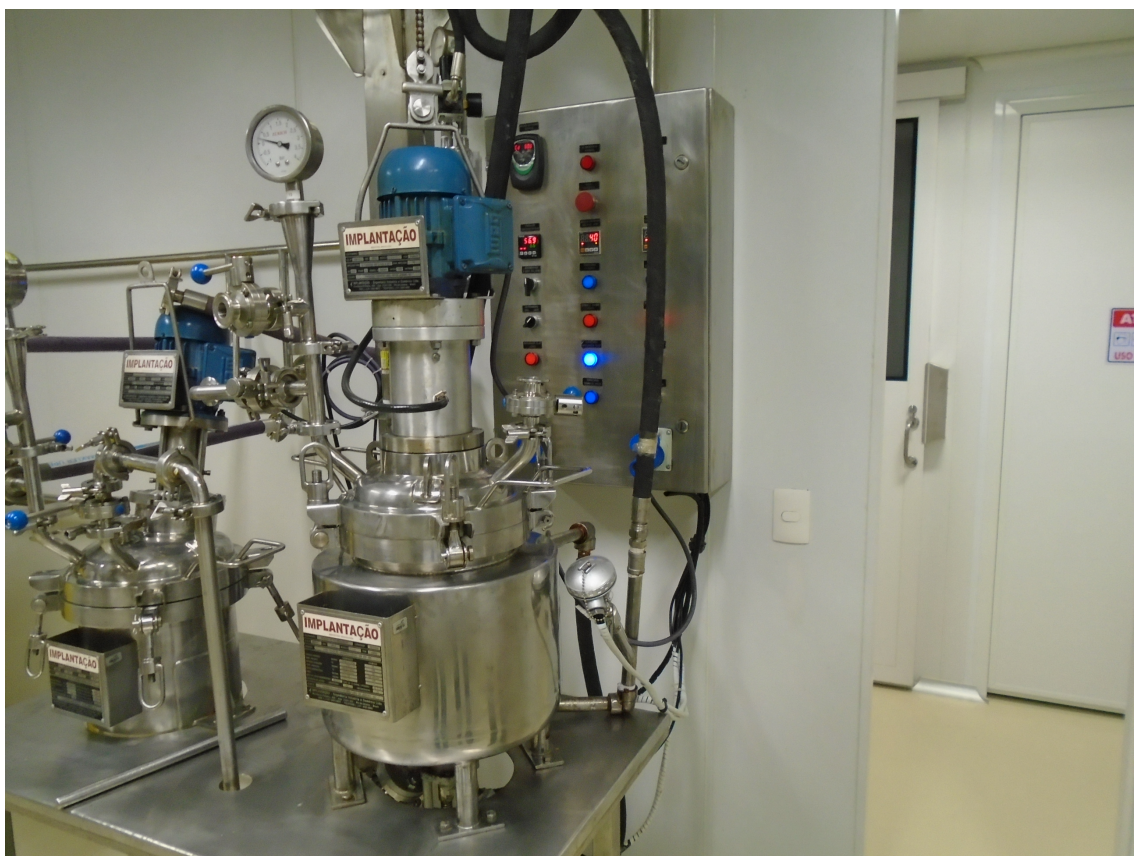


Figura 4.1: Reator usado para conduzir as polimerizações em suspensão do MMA.

Instalados no reator existem três sensores resistivos de temperatura do tipo Pt100, três transmissores de temperatura da marca Novus, um manômetro e um transmissor de pressão, ambos da marca Zurich. O reator é equipado com um im-

pelidor vertical com pás inclinadas em  $45^\circ$  e uma válvula borboleta, único atuador no reator.

Os três sensores Pt100 estão localizados no fundo do reator, na entrada da camisa e na saída da camisa. Já o manômetro está posicionado no topo do reator. O CLP é responsável por receber os sinais dos sensores, interpretá-los e enviar o sinal de controle para a válvula borboleta, localizada na entrada da camisa. O sinal é dado para realizar a abertura ou o fechamento da válvula, de acordo com o estado da reação e o *set point* determinado. O fluido utilizado na camisa que passa pela válvula borboleta é vapor d'água; portanto, o controle implementado atualmente nesse reator é capaz apenas de aquecer o meio reacional.

Além dos instrumentos instalados no reator e do CLP, há também um módulo de aquisição de dados chamado *Field Logger* da marca Novus. Esse sistema, junto com os sensores presentes no reator, é responsável pelo monitoramento em tempo real da pressão, da velocidade de agitação, das temperaturas do reator, da entrada da camisa e da saída da camisa. Todas as variáveis monitoradas podem ser acompanhadas em tempo real através de gráficos, e ao final da reação esses dados podem ser coletados nos mais diferentes formatos, ficando a cargo do usuário escolher o que lhe for mais conveniente. A amostragem das variáveis monitoradas pelo *Field Logger* ocorre a cada cinco segundos; entretanto, esse valor pode ser alterado se necessário.

### 4.3 Procedimento

Primeiramente eram adicionadas ao reator uma solução previamente preparada contendo as quantidades de água purificada e de PVA descritas na receita básica, sob aquecimento e agitação de 500 rpm. Enquanto isso, o BPO era dissolvido em MMA nas quantidades apresentadas na receita. Quando o reator atingia a temperatura de  $70^\circ\text{C}$ , a solução de BPO em MMA era adicionada ao reator e a agitação era elevada a 800 rpm, dando início à reação de polimerização em suspensão do MMA.

Como o controle realizado pelo CLP só manipula a entrada de vapor na camisa, o controle só é atuante enquanto a temperatura do meio reacional está abaixo do *set point*. Durante a fase do efeito gel ocorria o aumento abrupto da temperatura, o que já era esperado. Após este fenômeno, a temperatura começava a abaixar; entretanto, para diminuir a quantidade de monômero residual no produto final, o meio permanecia sob aquecimento por mais algum tempo, até que a entrada de vapor fosse fechada e a corrente de água a temperatura ambiente era introduzida para resfriar o meio. Todo esse processo leva entre 60 e 120 minutos, de acordo com o *set point* escolhido.

Após o resfriamento, o produto final era recolhido e separado do meio aquoso por flotação. O PMMA úmido era filtrado e seco sob vácuo de 6 horas e a uma

temperatura de 70 °C.

## 4.4 Caracterização do produto

Nesta seção são apresentadas as técnicas utilizadas para caracterizar o produto final. Foram usadas duas técnicas: a cromatografia gasosa e a cromatografia de permeação em gel. A cromatografia gasosa tinha como finalidade quantificar o monômero residual presente na amostra. A cromatografia de permeação em gel era utilizada para determinar as massas molares médias do polímero formado.

### Determinação da conversão por cromatografia gasosa (GC)

Uma das variáveis de interesse em um processo de polimerização é a conversão. A importância dessa variável se dá por dois motivos: o primeiro é a produtividade, já que é desejável que se converta o máximo de matéria prima em produto; o segundo motivo é que em um processo de polimerização é importante que se reduza a níveis mínimos a quantidade de monômero residual no polímero formado, uma vez que a presença de monômero pode alterar as propriedades finais do produto e comprometer a segurança do uso e de manipulação.

Com o aumento da viscosidade no meio durante a reação, torna-se complicada a retirada de amostras no decorrer do processo para realizar análise da conversão. Como alternativa, faz-se ao término da reação a análise da quantidade de monômero residual no produto final através da técnica de cromatografia gasosa. Esta análise foi feita em um cromatógrafo a gás equipado com uma coluna cromatográfica da marca DN-WAX e seguindo as mesmas condições de operação de SANTOS JR (2007). As condições operacionais do GC estão descritas na Tabela 4.2.

Tabela 4.2: Condições de operação do GC.

Temperatura do forno	100 °C
Temperatura do injetor	200 °C
Temperatura do detector	250 °C
Vazão de ar comprimido	300 mL/min
Vazão de $H_2$	35 mL/min
Vazão de $N_2$	21 mL/min
<i>Splitter</i>	113 mL/min
Pressão de ar comprimido	4,3 bar
Pressão de $H_2$	5,2 bar
Pressão de $N_2$	5,4 bar

Para a eficácia da análise de monômero residual no GC, é necessário calibrar o equipamento antes de injetar a amostra. O objetivo dessa calibração é a minimização dos erros experimentais ligados à injeção da amostra. A calibração é feita utilizando soluções que contêm quantidades conhecidas de um padrão interno e de MMA. Por meio da injeção dessas soluções no GC é possível criar uma curva de calibração que relaciona as razões entre as massas de MMA e do padrão interno e as razões entre as áreas fornecidas no cromatograma referentes ao MMA e ao padrão interno (SANTOS JR, 2007).

Assim como no trabalho de SANTOS JR (2007), foi utilizado etanol como solvente, uma vez que este é miscível em MMA e imiscível em PMMA. Esta característica do etanol torna possível a extração do MMA residual da matriz polimérica sem que haja a solubilização do polímero, evitando possíveis danos à coluna cromatográfica. Como padrão interno foi usado o octanol, devido a sua miscibilidade com o MMA e o etanol. Além disso, essas três substâncias possuem picos com saídas distintas no cromatograma, tornando fácil a identificação de cada uma.

Para a construção da curva de calibração foram preparadas soluções com concentrações de 0, 0,1, 0,5, 1, 2, 3 e 4 % (p/p) de MMA em relação à solução de 2% (p/p) de octanol em etanol. Foram realizadas 4 injeções de 0,2  $\mu\text{L}$  para cada solução. Após a identificação dos picos referentes ao MMA e ao octanol, a curva de calibração mostrada na Figura 4.2 foi construída.

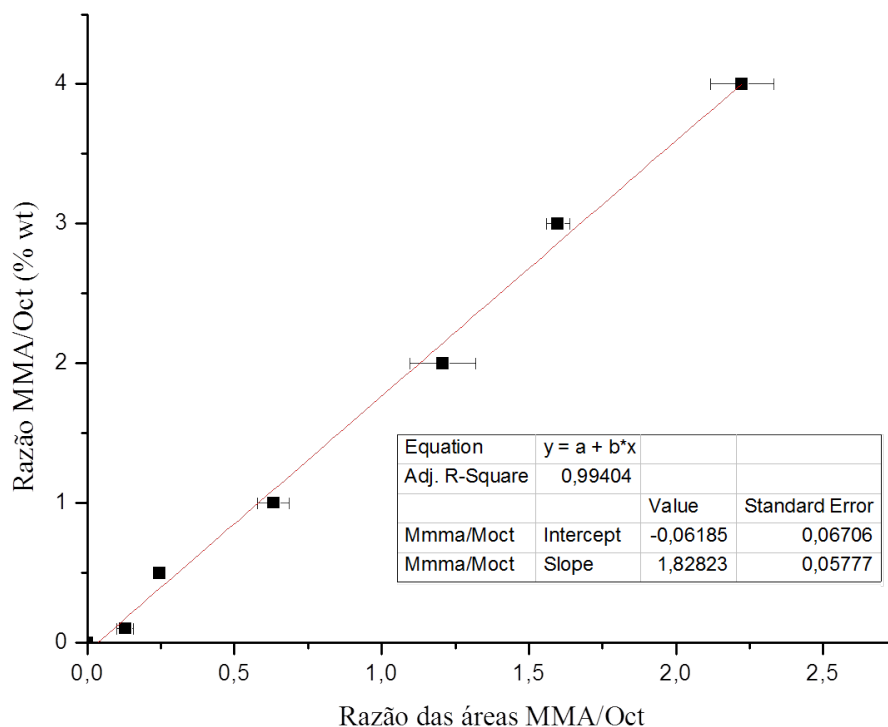


Figura 4.2: Curva de calibração do GC.

Uma vez obtida a curva de calibração, é possível determinar a quantidade de monômero que permaneceu sem reagir no PMMA. Para isso, ao final da reação foi coletada uma amostra do produto final. Em seguida, parte dessa amostra foi centrifugada e apenas a parte sólida foi retirada e pesada. A amostra com massa conhecida foi posta em um frasco vedado em contato com uma massa conhecida da solução de 2% (p/p) de octanol em etanol por três dias, uma vez que este foi o tempo mínimo, obtido por meio de testes prévios, para a extração de todo o monômero residual da amostra. Após os três dias da amostra na solução de octanol em etanol, a solução foi centrifugada e 0,2  $\mu\text{L}$  do sobrenadante foram injetados no GC. No dia seguinte, as operações de centrifugação e de injeção foram feitas novamente para certificar que todo o MMA presente na amostra havia sido de fato extraído pela solução.

Utilizando os cromatogramas das amostras obtidos no GC, a curva de calibração e as massas conhecidas das amostras e da solução usada na extração do MMA, é possível determinar a quantidade de MMA residual presente na amostra. Partindo da equação da reta da curva de calibração, obtém-se:

$$m_{MMA} = 1,8282 \frac{A_{MMA}}{A_{oc}} m_{oc} \quad (4.1)$$

sendo que  $m_{MMA}$  é a massa de monômero na amostra,  $m_{oc}$  é a massa de octanol na amostra,  $A_{MMA}$  é a área do pico de MMA obtida no cromatograma e  $A_{oc}$  é a área do pico de octanol no cromatograma.

Entretanto, sabe-se que a massa de octanol corresponde a 2% da massa da solução. Substituindo essa informação na Equação 4.1, obtém-se:

$$m_{MMA} = 0,0366 \frac{A_{MMA}}{A_{oc}} m_{sol} \quad (4.2)$$

onde  $m_{sol}$  é a massa da solução de octanol em etanol.

Para encontrar a porcentagem de monômero residual na amostra, basta dividir a Equação 4.2 pela massa de PMMA previamente pesada e multiplicar este resultado por 100. Assim chega-se à Equação 4.3:

$$m_{MMA}(\%) = 3,66 \frac{A_{MMA} m_{sol}}{A_{oc} m_{PMMA}} \quad (4.3)$$

## Determinação das massas molares médias por cromatografia de permeação em gel (GPC)

A técnica do GPC permite a separação de moléculas de acordo com o tamanho. As moléculas são dissolvidas em um solvente e a solução é bombeada através de colunas com gel microporoso. As moléculas maiores percolam pela fase estacionária mais rapidamente do que as moléculas menores, uma vez que as moléculas maiores não penetram os menores poros da fase estacionária.

O equipamento usado nesta análise é da marca Viscotek, modelo GPC Max VE 2001. O cromatógrafo possui um detector refratométrico também da marca Viscotek (modelo VE 3580) e um conjunto de colunas lineares, cujos tamanhos de poros variam entre  $1,5 \times 10^3$  e  $5 \times 10^3$  Å, da marca Shodex, modelos KF-804L e KF-805L.

O equipamento utilizado foi calibrado com padrão de PS com massas molares entre  $5 \times 10^3$  e  $1 \times 10^6$  Da. Em seguida, foram preparadas as soluções para a análise, com concentrações igual a 1 mg/mL de polímero em tetrahidrofurano (THF). As soluções foram filtradas em uma membrana de teflon com tamanho de poro de  $0,45 \mu m$  para que pudessem finalmente serem injetadas no equipamento. O volume injetado foi de aproximadamente  $200 \mu L$  e as análises ocorreram a  $40 \text{ }^\circ C$ .

## 4.5 Ambiente computacional

Para realizar as simulações, o modelo foi escrito na linguagem de programação FORTRAN 90, utilizando um desktop com o sistema operacional Windows 7 Professional, com processador Intel Core i3, CPU 3,40GHz, 4GB de memória RAM

e 500GB de HD. As equações do modelo matemático desenvolvido no Capítulo 3 foram resolvidas com o auxílio do integrador DASSL. Este integrador é utilizado para a resolução de sistemas de equações algébrico-diferenciais com o método de discretização implícita BDF (*backward differenciantion formulas*).

O MPC constitui um problema de otimização, em que o objetivo é aproximar as variáveis controladas dos *set points* determinados (BEQUETTE, 2002). Para solucionar este problema de otimização foi utilizada a técnica de otimização estocástica do enxame de partículas.

As técnicas de otimização estocásticas estão em franca ascensão no cenário acadêmico mundial. Isso ocorre porque esses métodos, quando comparado com métodos determinísticos, são implementados com códigos mais simples e, por isso, podem ser também debugados e implementados de maneira mais simples. Além disso, as técnicas estocásticas podem ser utilizadas para minimizar funções descontínuas e discretas, ao contrário das técnicas determinísticas. Outro ponto a favor das técnicas estocásticas é a não necessidade de um chute inicial para a realização de uma boa otimização. Em contrapartida, os métodos determinísticos usualmente impõem um custo computacional menor do que os estocásticos (LEIZA e PINTO, 2007).

Dentre os muitos métodos estocásticos destaca-se a técnica do enxame de partículas. O primeiro registro do enxame de partículas ocorreu no trabalho de Kennedy and Eberhart (1995) e foi baseado no comportamento social de um enxame, devendo o nome a esse fato. Cada partícula do enxame vasculha o espaço de interesse guardando o melhor resultado encontrado durante a busca. As partículas buscam o melhor ponto dentro do espaço de busca e ao mesmo tempo trocam informações entre si para atingir o ótimo com mais rapidez (SCHWAAB *et al.*, 2008).

Nas primeiras iterações do enxame as partículas são lançadas no espaço de busca de maneira aleatória, realizando uma busca global no espaço. Após as primeiras iterações, já com as primeiras avaliações feitas, as partículas começam a se concentrar ao redor das regiões mais promissoras. Essa concentração de partículas tem continuidade durante todo o processo, até que um critério de parada seja atendido. Existem dois critérios de parada possíveis. O primeiro ocorre quando o enxame chega ao seu número máximo de iterações, que é um parâmetro ajustável do algoritmo. O segundo ocorre quando a otimização atende ao critério interno de convergência com um número de iterações menor do que o máximo estipulado (SCHWAAB *et al.*, 2008). Para o bom desempenho do enxame de partículas alguns parâmetros devem ser estipulados. Os parâmetros utilizados no enxame de partículas nesse trabalho são apresentados na Tabela 4.3.

Tabela 4.3: Parâmetros do enxame de partículas (SCHWAAB *et al.*, 2008).

Parâmetro	Valor
$N_{iter}$	3000
$N_{Pt}$	30
$c_1$	1,5
$c_2$	1,5
$w_o$	0,75
$w_f$	0,75

em que  $N_{iter}$  é o número máximo de iterações usado na otimização pelo enxame de partículas,  $N_{Pt}$  é o número de partículas utilizadas em cada iteração,  $c_1$ ,  $c_2$ ,  $w_o$  e  $w_f$  são parâmetros de sintonia do enxame de partículas.

Na forma implementada, as  $N_{Pt}$  partículas são caracterizadas inicialmente por um par de valores, que são as estimativas iniciais ( $\underline{s}_i, i = 1...N_{Pt}$ ) e as velocidades de busca ( $\underline{v}_i, i = 1...N_{Pt}$ ). Após a avaliação da função objetivo, obtêm-se os valores ( $F_i, i = 1...N_{Pt}$ ), sendo possível definir os ótimos globais ( $\underline{s}^{opt}$ ) e os ótimos individuais ( $\underline{s}_i^{opt}, i = 1...N_{Pt}$ ). O algoritmo então evolui na forma:

$$\underline{v}_i^{k+1} = w\underline{v}_i^k + c_1r_1(\underline{s}_i^{opt} - \underline{s}_i^k) + c_2r_2(\underline{s}^{opt} - \underline{s}_i^k) \quad (4.4)$$

$$\underline{s}_i^{k+1} = \underline{s}_i^k + \underline{v}_i^{k+1} \quad (4.5)$$

onde  $r_1$  e  $r_2$  são números aleatórios distribuídos uniformemente entre zero e um,  $i$  representa a partícula e  $k$  representa a iteração.

## 4.6 Comentários finais

Tendo toda a descrição do processo, com a especificação de todos os equipamentos utilizados e a especificação dos reagentes e suas quantidades; a descrição de todo o procedimento experimental adotado no processo; a descrição dos ensaios utilizados para caracterização do produto final e a descrição do ambiente computacional utilizado na rotina do controlador; é possível realizar as simulações para testar a eficácia do controlador MPC e validar o modelo com dados experimentais.



# Capítulo 5

## Resultados e Discussão

Neste capítulo são apresentadas as abordagens utilizadas para a construção do MPC. Por ser a principal variável do sistema, todo o enfoque do trabalho foi fortemente baseado na temperatura do processo. O intervalo de amostragem usado foi de 1 minuto. A função objetivo inicial utilizada pelo MPC está disposta na Equação 5.1. O primeiro passo dado para o controle dessa variável foi a definição da variável manipulada, e junto com ela, como seria realizado o controle do sistema. Foram testados diferentes horizontes de controle com ações únicas. O controle por zona também foi testado, assim como a amplitude dos limites físicos das variáveis manipuladas.

$$F = (T - T_{set})^2 \quad (5.1)$$

onde  $T_{set}$  é a temperatura estipulada para o *set point*.

Outra abordagem testada foi a alimentação de monômero ou inibidor no decorrer da reação. Após testar a alimentação de reagentes durante a reação a estratégia de controle foi novamente mudada, voltando ao processo em batelada, mas dessa vez com o *set point* seguindo uma trajetória de referência previamente testada na planta piloto. A partir dessa trajetória de referência foram testados como o MPC reagiria a eventuais incertezas de parâmetros do modelo. Posteriormente, foi também utilizada uma trajetória de referência para a pressão, realizando assim o controle de temperatura e pressão através da atribuição de pesos aos erros dessas duas variáveis na função objetivo. Por fim a última estratégia usada foi a utilização de um perfil estimado de UA no modelo, ainda utilizando uma trajetória de referência para efetuar o controle da temperatura. As razões que justificam as diferentes abordagens propostas são discutidas a seguir.

## 5.1 Determinação da variável manipulada

As simulações apresentadas nessa sessão foram realizadas com o intuito de investigar qual variável deveria ser manipulada para realizar o melhor controle da temperatura seguindo um *set point* fixo. O uso de *set point* fixo é usual na literatura de controle de sistemas de polimerização, a despeito das dificuldades existentes para implementação desses perfis. As variáveis investigadas foram a vazão de fluido na camisa e a temperatura de entrada do fluido da camisa.

Na planta piloto é utilizado um controlador proporcional integral (PI) que controla a temperatura do meio por meio da manipulação da vazão de entrada de vapor na camisa. Ao estipular um *set point*, o vapor que entra na camisa se encarrega de elevar a temperatura do meio reacional. É importante ressaltar que a camisa está sempre afogada, garantindo a ocorrência de troca térmica na maior área possível. Porém, como a reação de polimerização em suspensão do MMA é extremamente exotérmica, no decorrer da reação, mesmo sem a entrada de vapor, a temperatura do meio continua aumentando. Como esta estratégia de controle é incapaz de retirar o calor gerado, a temperatura do meio se eleva, fugindo do *set point* determinado.

### 5.1.1 Vazão de entrada de fluido na camisa

Como a vazão de fluido na camisa é utilizada como variável manipulada no reator da planta piloto, as primeiras simulações foram feitas manipulando esta variável, cuja corrente se encontra a temperatura fixa de 373 K, e variando o tamanho do horizonte de controle. Nessa simulação a vazão do fluido da camisa varia entre 0 e 200 g/s. Na Figura 5.1 são apresentadas as variações das variáveis operacionais dessa simulação com horizontes de controle igual a 1, 2, 5 e 10 minutos. As variáveis operacionais são as variáveis mensuráveis em linha mais importantes para a eficiência do processo. No quadro (a) é apresentada a temperatura do meio reacional com o *set point* estipulado em 358 K, no quadro (b) observa-se a pressão do reator, no quadro (c) observa-se a vazão do fluido na camisa como variável manipulada e no quadro (d) observa-se o tempo gasto no cálculo de cada ação de controle.

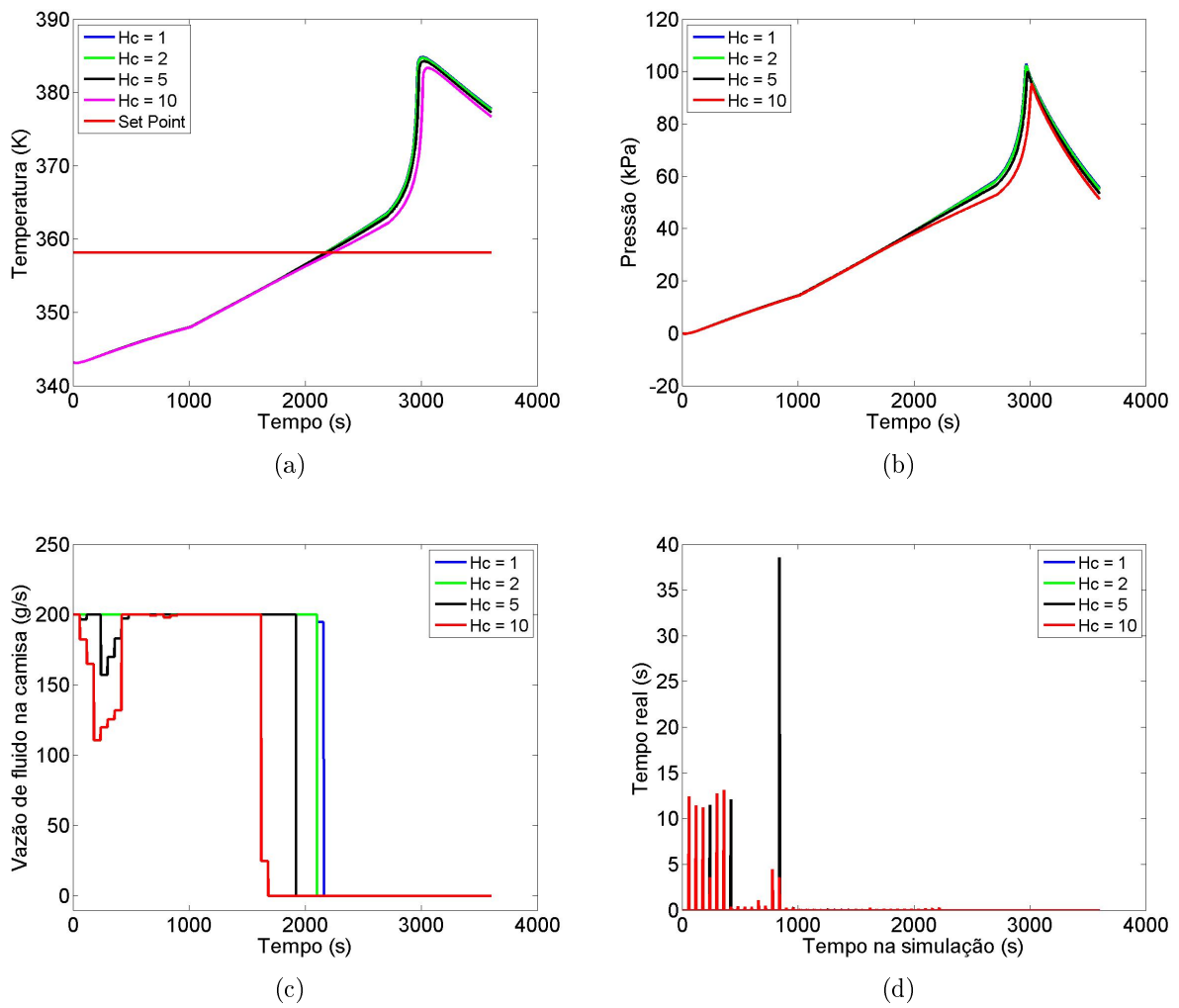


Figura 5.1: Variáveis operacionais das simulações quando se manipula a vazão de fluido na entrada da camisa, variando o comprimento do horizonte de controle.

A Figura 5.2 apresenta as variáveis não medidas em linha ligadas à qualidade do polímero e à produtividade do processo. No quadro (a) é apresentada a variação da conversão com o tempo, no quadro (b) é mostrada a variação de  $M_n$  com a conversão, no quadro (c) é mostrada a variação de  $M_w$  com a conversão e no quadro (d) é apresentada a variação do índice de polidispersão com a conversão.

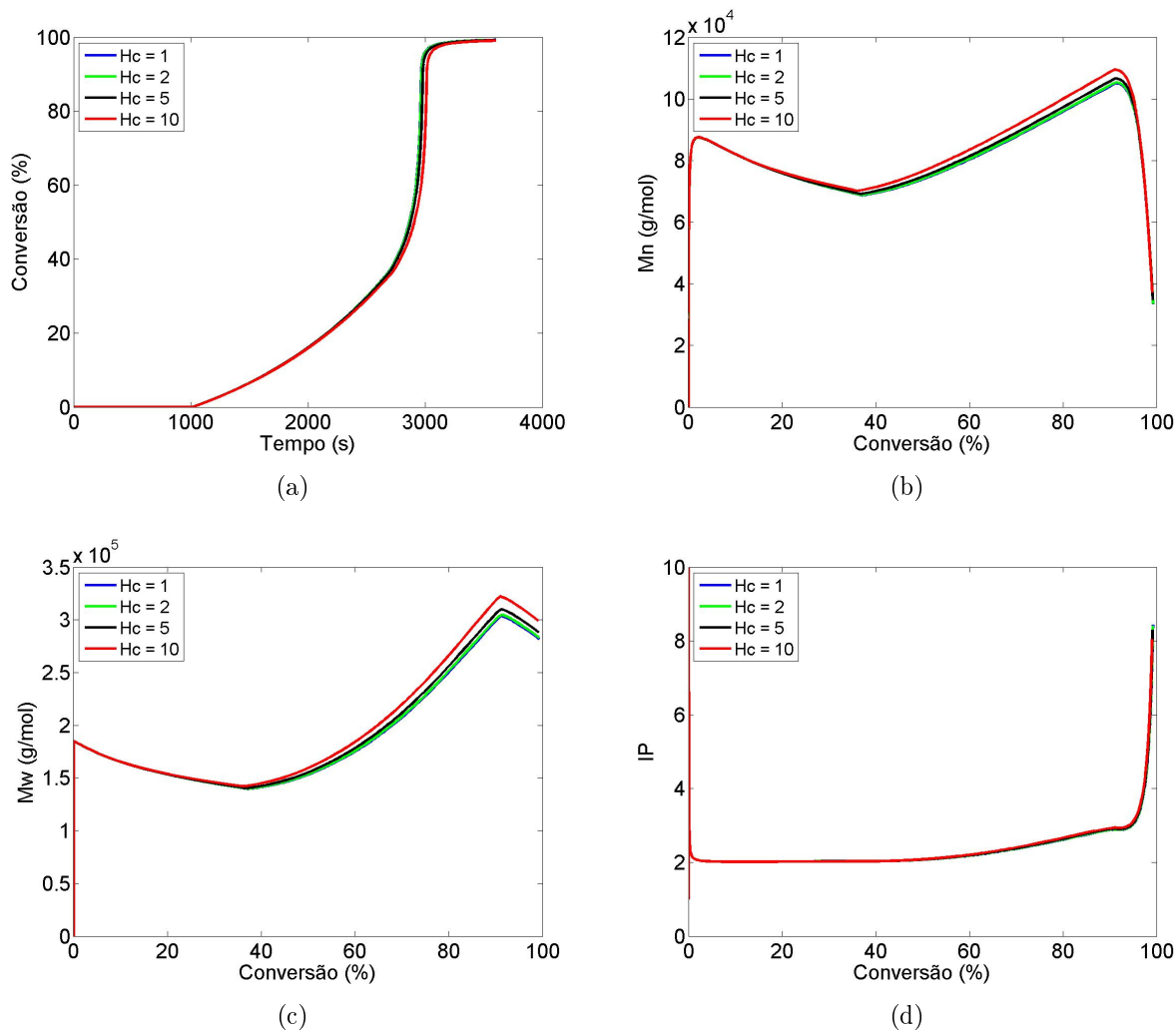


Figura 5.2: Variáveis não medidas nas simulações quando se manipula a vazão de fluido na entrada da camisa, variando o comprimento do horizonte de controle.

Utilizando a vazão de fluido na entrada da camisa como variável manipulada não é possível obter um controle eficaz da temperatura, uma vez que durante o efeito gel há uma diferença de mais de 20 K entre a temperatura do meio reacional e o *set point* (vide a Figura 5.1 (a)). Nota-se também que o tamanho do horizonte de controle não afeta a eficiência do controlador quando a vazão do fluido da camisa é utilizada como variável manipulada nas condições simuladas. A não influência do tamanho do horizonte de controle pode ser visto nas Figuras 5.1 (b) e 5.2 (a), (b), (c) e (d), em que não se observa qualquer variação significativa das respectivas variáveis com a alteração do horizonte de controle. Apesar do horizonte de controle não influenciar de maneira eficaz o controlador, nas simulações subsequentes foi usado um horizonte de controle de 5 minutos. Como observado anteriormente, esse resultado já poderia ser esperado, dado que a ignição da reação nas proximidades do efeito gel requer a remoção rápida e eficiente do calor de reação, o que não pode ser feito quando não

é possível refrigerar rapidamente a camisa.

Um dado que sempre deve ser analisado é o tempo gasto no cálculo de cada ação de controle. Como cada ação de controle é implementada a cada 1 minuto, os cálculos de cada ação de controle não pode exceder esse tempo. Na Figura 5.1 (d) pode ser visto que nenhuma das ações levou mais do que 1 minuto. Isso significa que o procedimento pode ser implementado em tempo real na forma proposta, embora o desempenho do controlador precise ser certamente melhorado.

Após a análise do efeito do horizonte de controle sobre a eficiência do MPC, foram realizadas simulações para analisar o efeito da amplitude dos limites físicos da vazão de entrada de fluido na camisa. Foram testadas três limites de vazão, de 0 a 50 g/s, de 0 a 100 g/s e de 0 a 200 g/s. Os resultados das simulações estão dispostos nas Figuras 5.3 e 5.4 de maneira semelhante aos resultados usados para a análise da influência do tamanho do horizonte de controle. O objetivo foi o de analisar até que ponto a vazão de alimentação de vapor poderia afetar o desempenho do sistema.

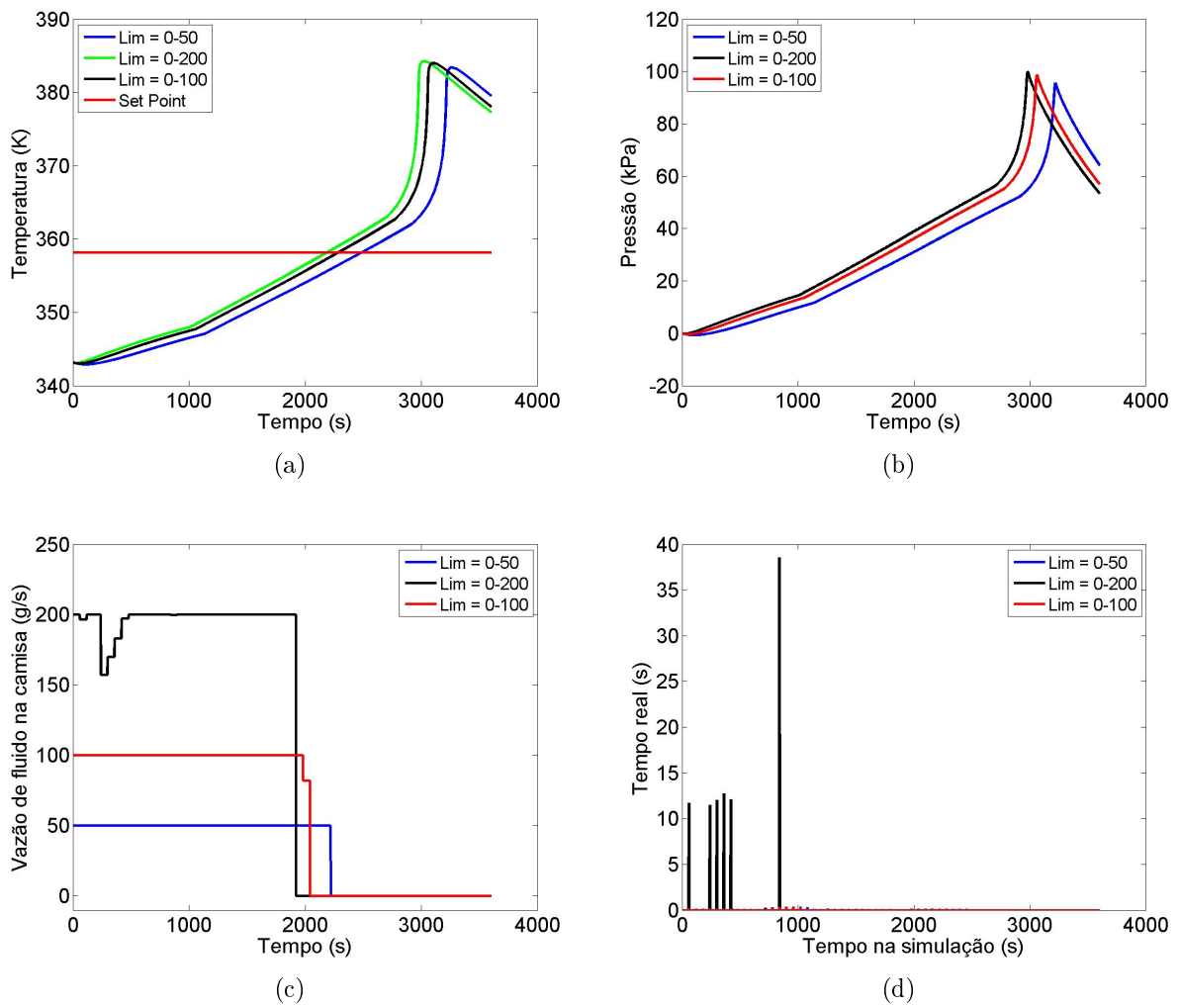


Figura 5.3: Variáveis operacionais das simulações quando se manipula a vazão de fluido na entrada da camisa, variando os limites físicos da variável manipulada.

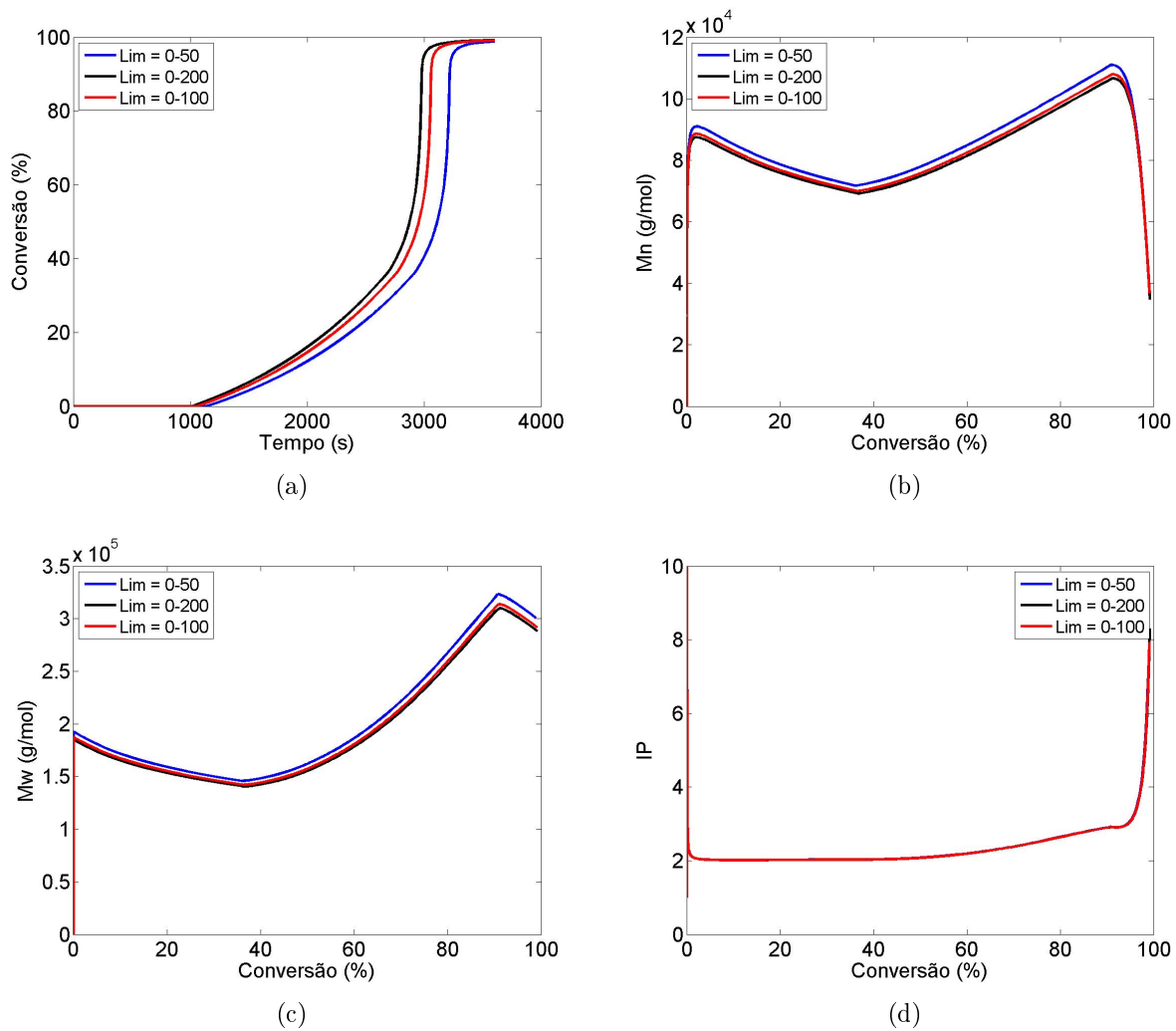


Figura 5.4: Variáveis não medidas nas simulações quando se manipula a vazão de fluido na entrada da camisa, variando os limites físicos da variável manipulada.

Analisando as Figuras 5.3 e 5.4 nota-se que a amplitude dos limites da vazão de entrada de fluido na camisa afeta muito pouco a eficiência do controlador. A variação da temperatura do meio, da pressão, da conversão, de  $M_n$ , de  $M_w$  e do índice de polidispersão com a variação dos limites físicos da variável manipulada são desprezíveis, como pode ser visto, respectivamente, nas Figuras 5.3 (a) e (b) e nas Figuras 5.4 (a), (b), (c) e (d). Fica muito claro, portanto, que a vazão de vapor na camisa não pode ser usada eficientemente para conduzir o controle do processo analisado.

A última análise feita nessa primeira etapa diz respeito à mudança de controle, trocando um *set point* fixo pelo controle por zona. No controle por zona o controlador só atua caso a variável controlada esteja fora de uma área determinada. Nessa simulação foi usado o controle com um *set point* fixo como base, denominado zona 0. As zonas usadas nessa simulação são chamadas de zona 1, 2 e 5, que representam

uma área de  $\pm 1K$ ,  $\pm 2K$  e  $\pm 5K$  em torno do *set point* da temperatura. Os resultados dessa simulação pode ser visto nas Figuras 5.5 e 5.6. O objetivo foi avaliar se a mudança da zona de especificação poderia afetar o desempenho do controlador e tornar o uso da vazão de vapor como variável manipulada mais adequada.

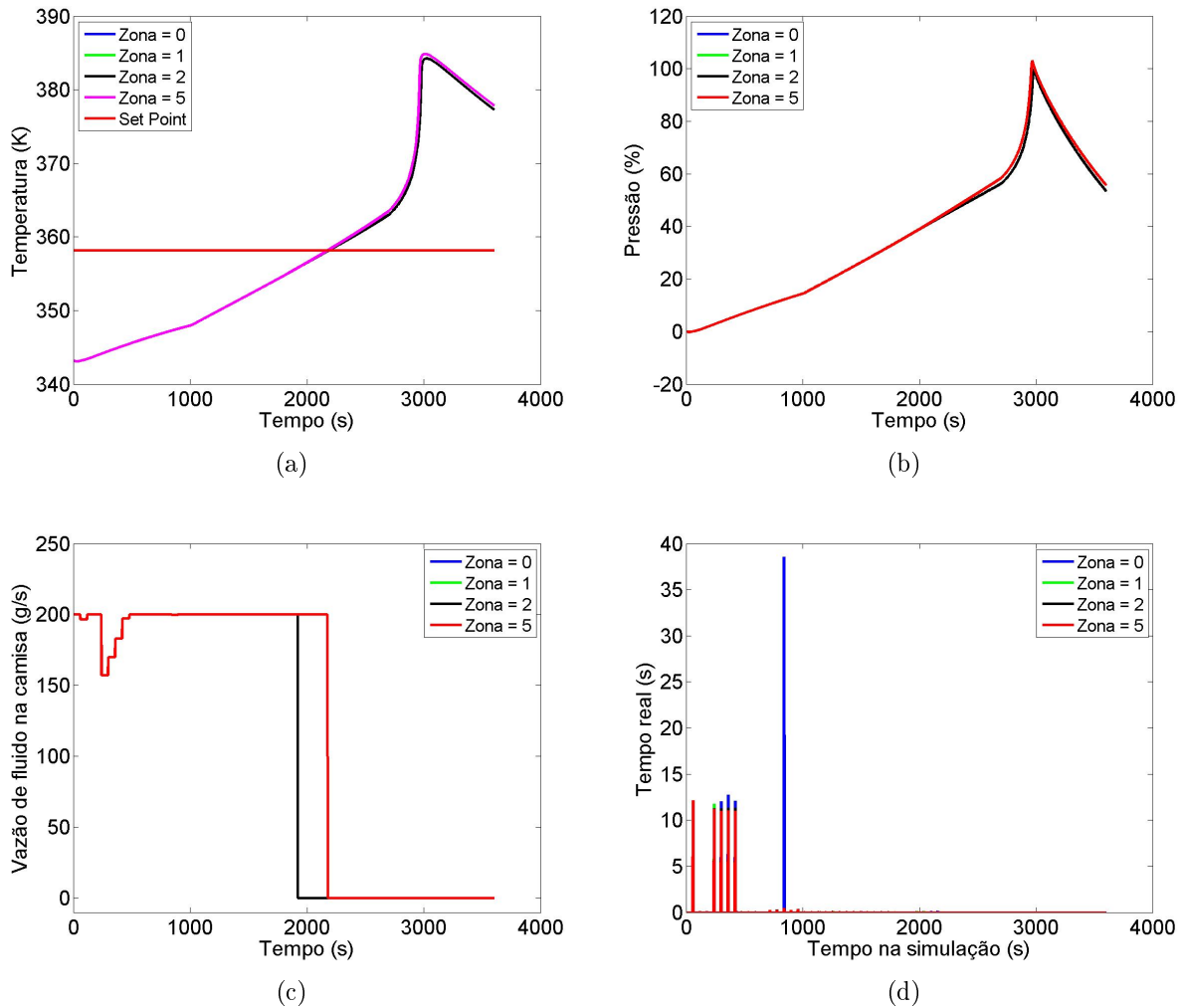


Figura 5.5: Variáveis operacionais das simulações quando se manipula a vazão de fluido na entrada da camisa, variando a área do controle por zona.



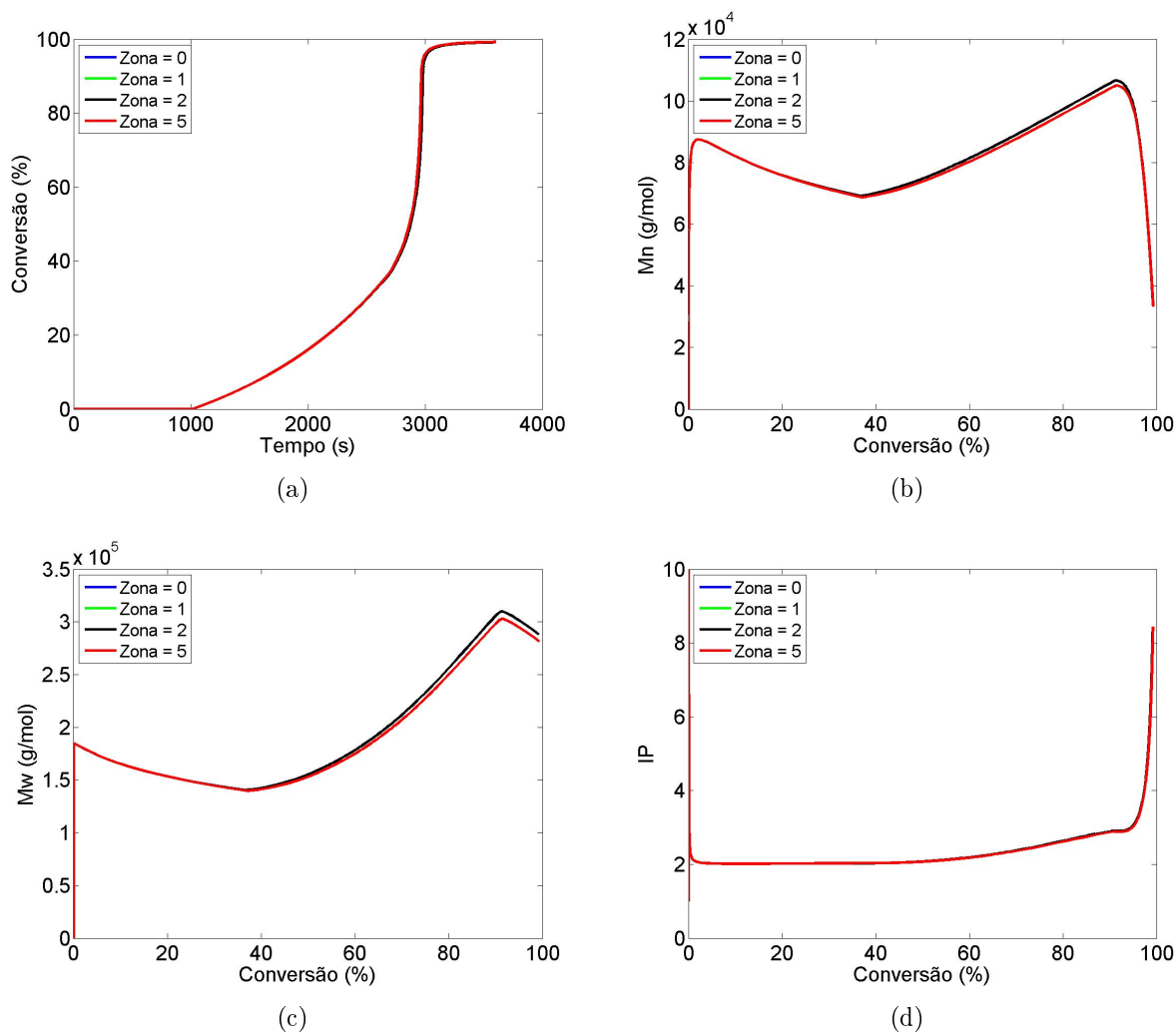


Figura 5.6: Variáveis não medidas nas simulações quando se manipula a vazão de fluido na entrada da camisa, variando a área do controle por zona.

Novamente nota-se a ineficiência de controle da temperatura utilizando a vazão de entrada de fluido na camisa (vide Figura 5.5 (a)). Ao analisar os demais gráficos, nota-se também que o controle por zona não afeta o desempenho do controlador. Conclui-se, portanto, que a vazão de vapor não pode ser usada para o controle do reator de forma eficiente.

### 5.1.2 Temperatura de entrada do fluido na camisa

Sabendo que o controle da temperatura que usa a vazão do fluido da camisa como variável manipulada não é eficiente, as mesmas análises foram realizadas para uma outra variável manipulada, a temperatura de entrada do fluido na camisa. O uso da temperatura de alimentação da camisa como variável manipulada parece mais natural e pode ser facilmente manipulada na planta por meio da mistura de uma

corrente de água fria ao vapor ou manipulação da carga de calor na caldeira.

As simulações realizadas para investigar a eficácia do uso da temperatura de entrada do fluido na camisa como variável manipulada para controlar a temperatura do meio reacional foram análogas às realizadas para o estudo da vazão do fluido da camisa. Nessas simulações o fluido da camisa foi sempre alimentado a uma vazão de 200 g/s.

Seguindo a mesma ordem, primeiramente é apresentada a análise da influência do tamanho do horizonte de controle. Foram usados os mesmos horizontes de controle e *set point* usados anteriormente, com a temperatura de entrada do fluido na camisa variando entre 303 e 373 K, pois estes são os limites disponíveis na planta piloto. Nas Figuras 5.7 e 5.8 pode ser visto como as principais variáveis reagem aos diferentes horizontes de controle.

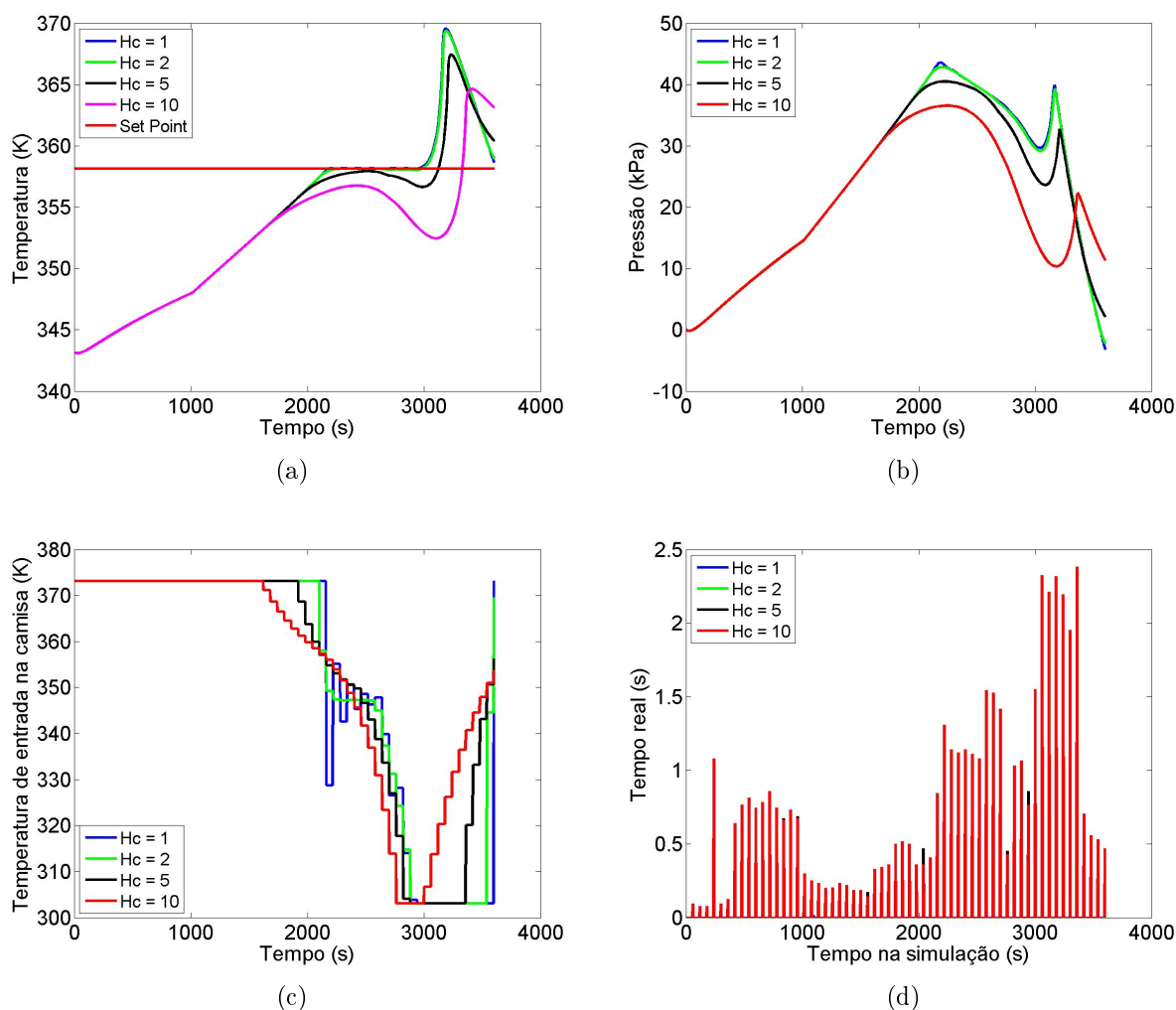


Figura 5.7: Variáveis operacionais das simulações quando se manipula a temperatura de entrada do fluido na camisa, variando o comprimento do horizonte de controle.

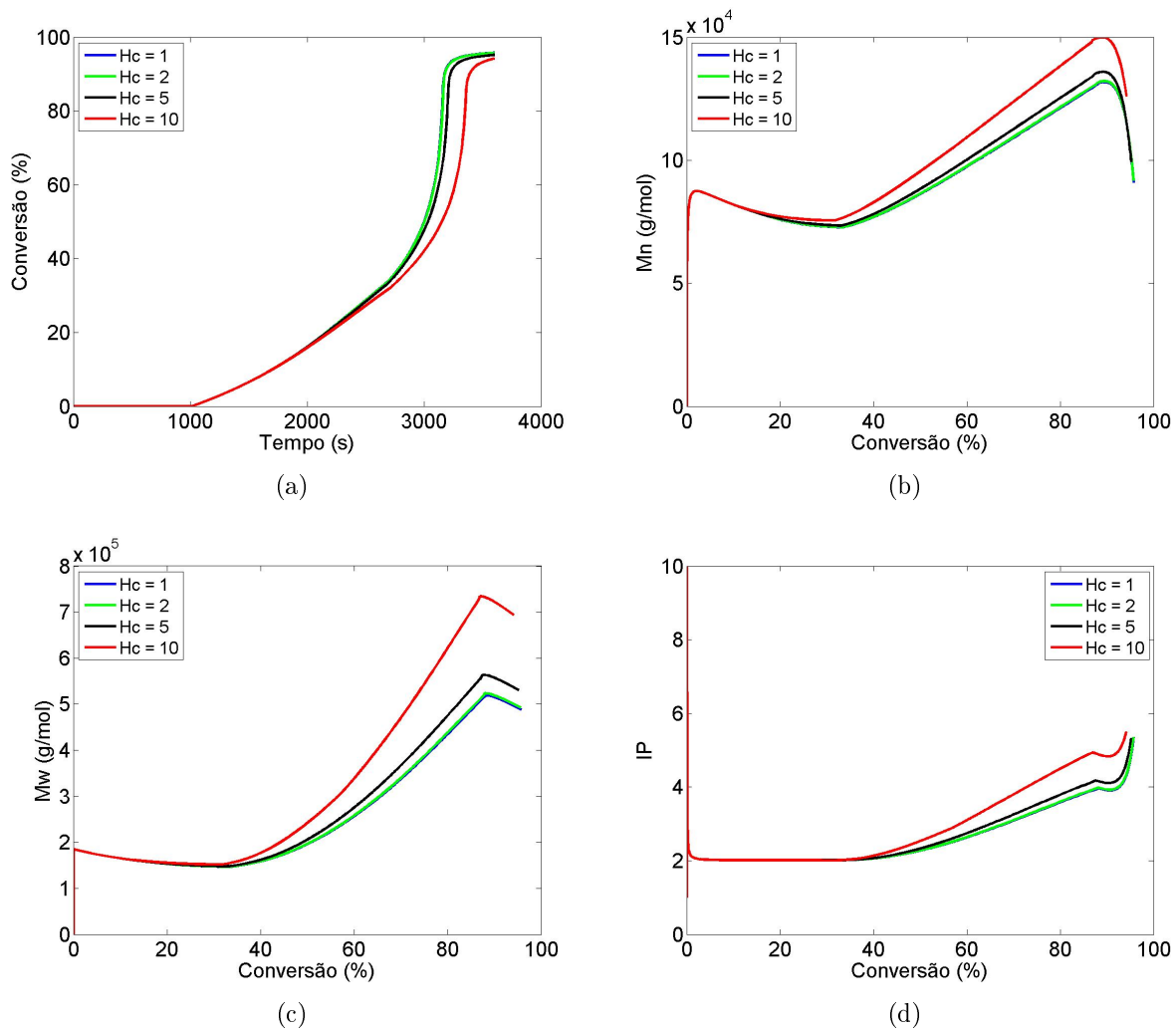


Figura 5.8: Variáveis não medidas nas simulações quando se manipula a temperatura de entrada do fluido na camisa, variando o comprimento do horizonte de controle.

Ao comparar a Figura 5.7 (a) com a Figura 5.1 (a) percebe-se que a temperatura de entrada do fluido na camisa é uma variável muito mais eficaz, quando manipulada para o controle da temperatura do meio, do que a vazão de fluido na camisa. Esse resultado já era esperado, uma vez que a vazão de fluido na camisa só atua sobre o meio reacional quando o mesmo necessita de calor. Já a temperatura de entrada do fluido na camisa atua durante todo o tempo, fornecendo ou retirando calor quando necessário. Apesar disso o controle obtido pode ser considerado ruim, principalmente por causa do descontrole induzido pelo efeito gel.

Analisando a Figura 5.7 (a), nota-se que o tamanho do horizonte de controle é relevante quando a variável manipulada é a temperatura de entrada do fluido na camisa. Basicamente, não há diferença entre os resultados mostrados para horizontes de controle de 1 e 2 minutos. O horizonte de controle de 5 minutos se mostrou mais eficiente, uma vez que permaneceu mais próximo do *set point* e a temperatura

máxima obtida foi de aproximadamente 10 K acima do *set point*. O horizonte de controle de 10 minutos apresentou uma temperatura máxima mais próxima do *set point*. Entretanto, para que isso fosse possível, com aproximadamente 2200 segundos de reação a temperatura diminuiu antes de atingir o *set point* determinado, nunca chegando a permanecer no valor estipulado. Portanto, a ocorrência do pico de temperatura é determinante para o desempenho do controlador, como estabelecido na função objetivo.

Observando a Figura 5.8 percebe-se que a pequena variação da temperatura provocada pela variação do horizonte de controle exerce pouca influência nas variáveis ligadas à qualidade do polímero. Esse resultado pode ser considerado bom, por desacoplar o sistema térmico do controle de qualidade. Contudo, caso o controle da temperatura seja mais eficiente, pode-se alterar de maneira significativa as variáveis apresentadas na Figura 5.8 com mudanças do *set point*.

Após a análise da influência do horizonte de controle, foram realizadas simulações para avaliar como os limites físicos da temperatura de entrada de fluido na camisa podem afetar o controle da temperatura. Os resultados dessas simulações podem ser vistos nas Figuras 5.9 e 5.10.

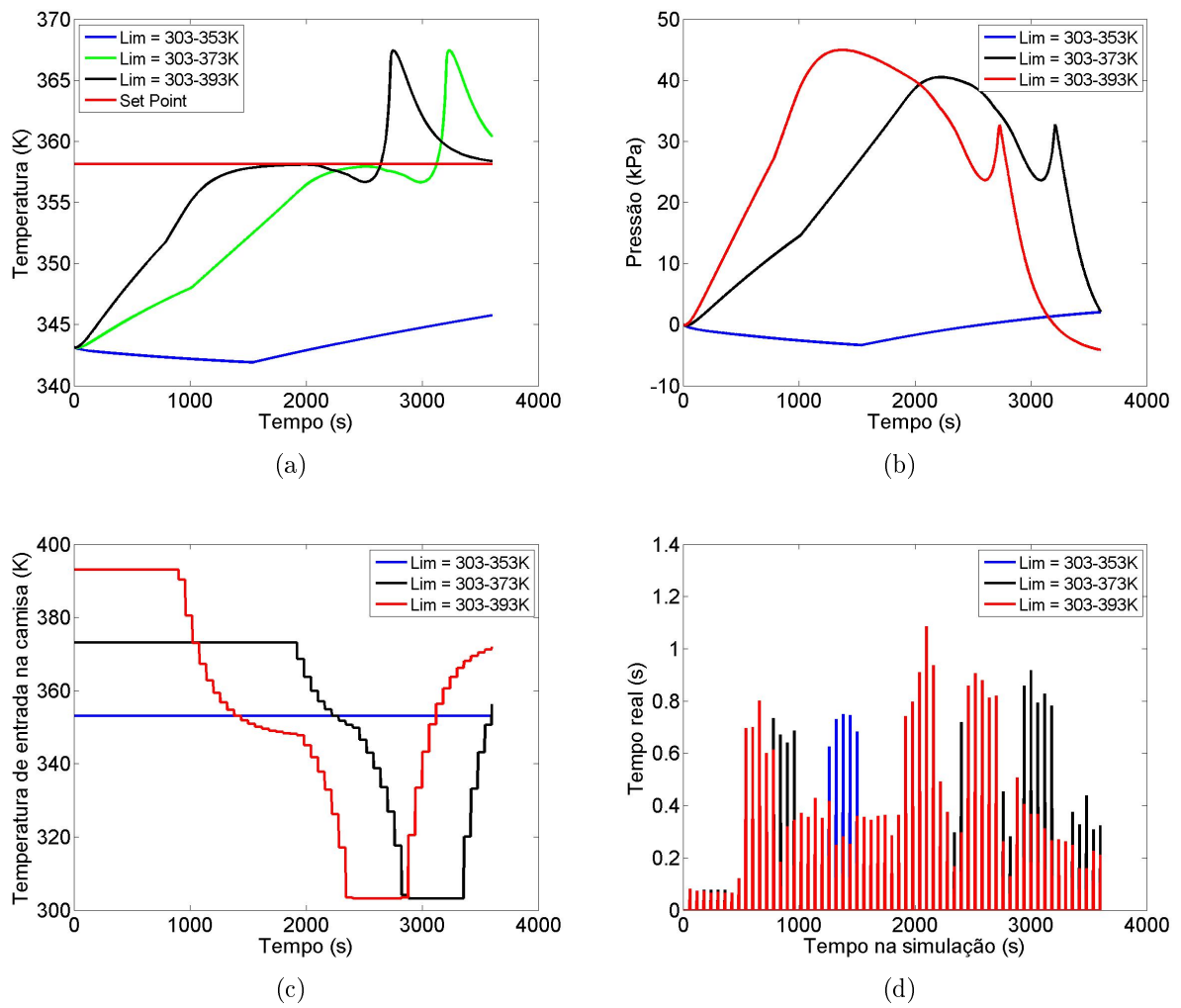


Figura 5.9: Variáveis operacionais das simulações quando se manipula a temperatura de entrada do fluido na camisa, variando os limites físicos da variável manipulada.

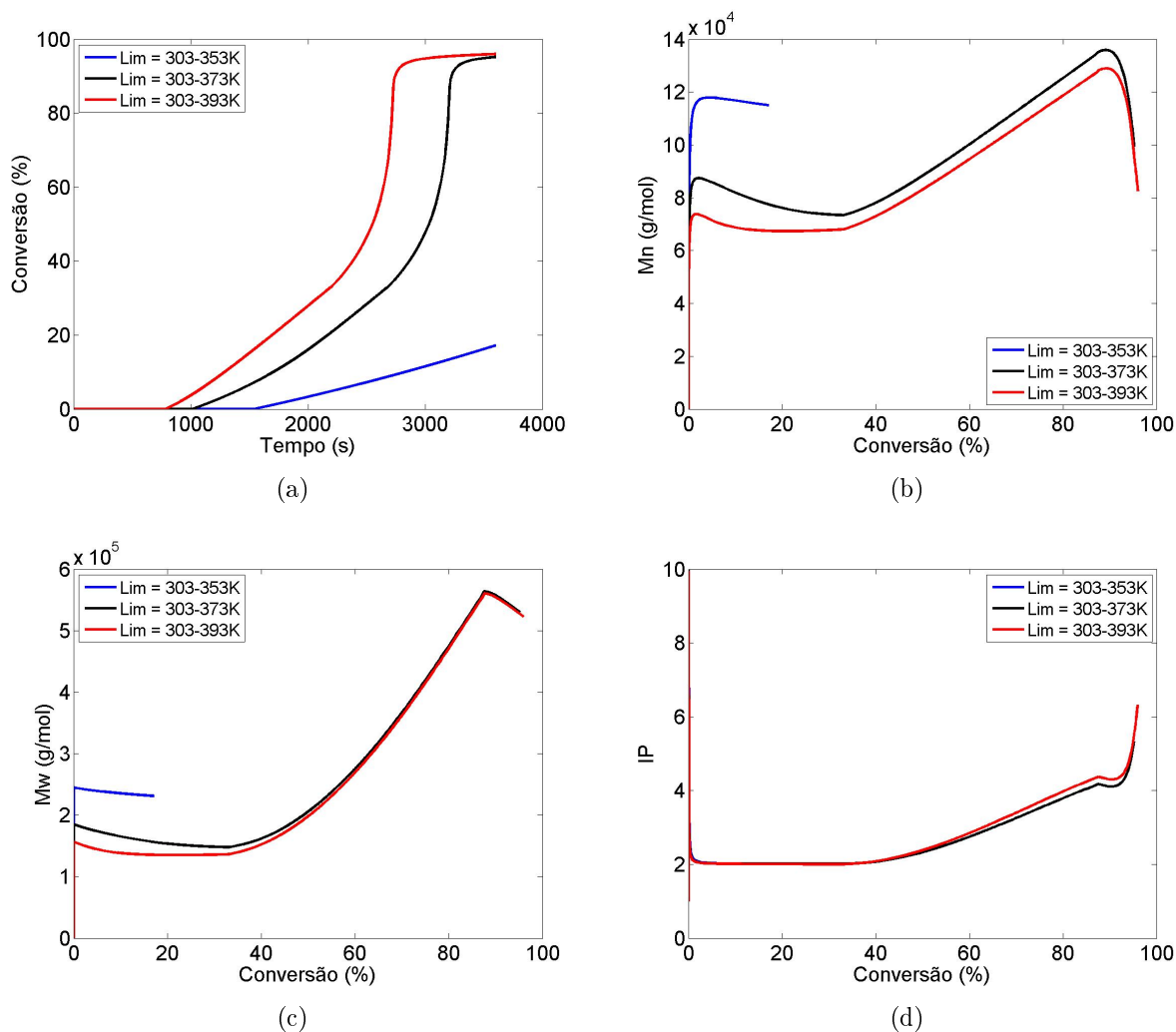


Figura 5.10: Variáveis não medidas nas simulações quando se manipula a temperatura de entrada do fluido na camisa, variando os limites físicos da variável manipulada.

Na Figura 5.9 (a) é visto como a temperatura reage às diferentes variações de temperatura de entrada de fluido na camisa. Ao utilizar o fluido da camisa em temperaturas mais baixas, a reação nem se inicia, enquanto que em temperaturas mais elevadas ela não só ocorre, como ocorre de maneira mais rápida, quando comparadas as duas maiores faixas de temperatura. Portanto, a disponibilidade de água quente ou vapor d'água na planta é muito importante. Ao comparar as duas maiores faixas de temperatura, percebe-se que o comportamento das variáveis quando se usa a faixa maior é basicamente um deslocamento no tempo do comportamento, sendo mais rápida quando se utiliza a faixa entre 303 e 393 K. Esses deslocamentos podem ser vistos nas Figuras 5.9 (a) e (b) e em todos os gráficos apresentados na Figura 5.10.

Seguindo ainda o estudo que foi feito para a vazão do fluido da camisa, foi

realizado também o controle por zona manipulando a temperatura de entrada de fluido na camisa. O resultado é apresentado nas Figuras 5.11 e 5.12.

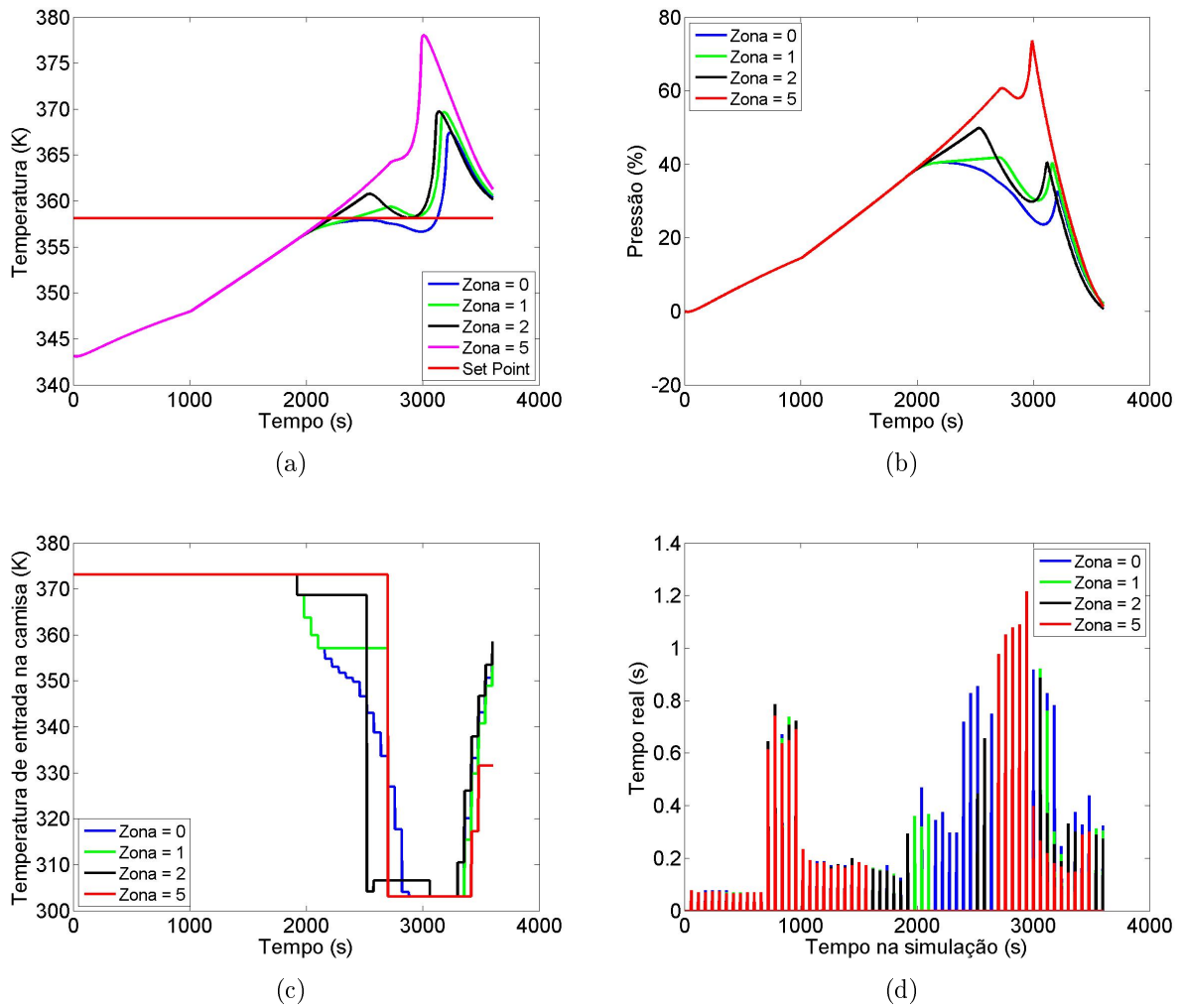


Figura 5.11: Variáveis operacionais das simulações quando se manipula a temperatura de entrada do fluido na camisa, variando a área do controle por zona.

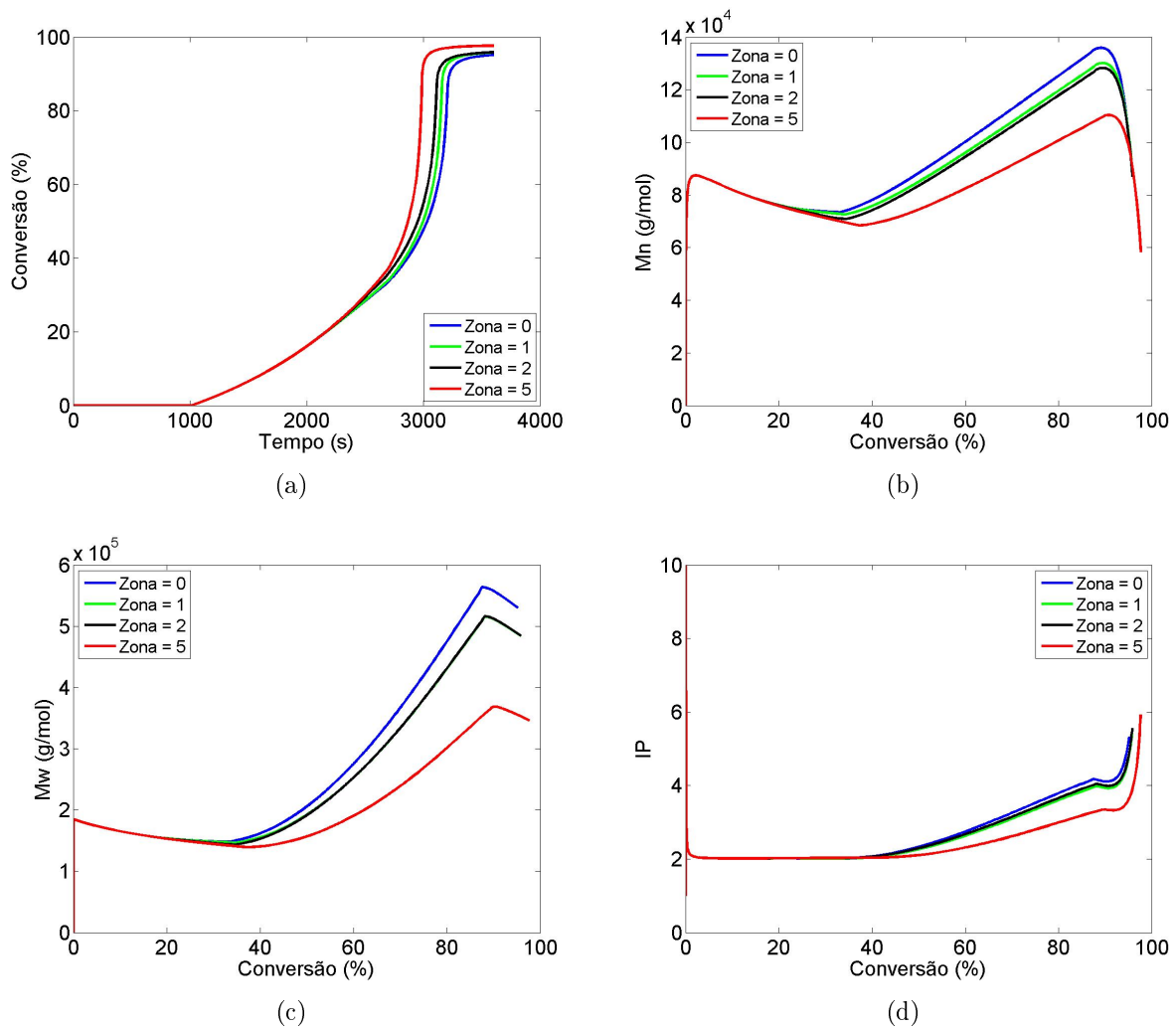


Figura 5.12: Variáveis não medidas nas simulações quando se manipula a temperatura de entrada do fluido na camisa, variando a área do controle por zona.

É possível ver a influência do controle da temperatura por zona na Figura 5.11 (a). Porém, nota-se a piora do controle implementado com o aumento da zona em que é permitida a permanência da temperatura, como pode ser visto no controle efetuado com zona de  $\pm 5$  K. O descontrole da temperatura chega a aproximadamente 20 K do *set point* tido como referência, saindo muito da zona permitida. Esta abordagem se mostrou extremamente ineficiente e por isso foi descartada.

Ao comparar a vazão de fluido na camisa e a temperatura de entrada de fluido na camisa como variáveis manipuladas para estabelecer o controle da temperatura do meio reacional, fica claro que a temperatura de entrada do fluido na camisa é consideravelmente mais eficiente do que a vazão de fluido na camisa. Por isso, a partir de agora a temperatura de entrada do fluido na camisa será usada como variável manipulada, podendo variar entre 303 e 373 K. A escolha dessa faixa se deu por uma questão operacional, pois nessa faixa a água se encontra em estado líquido,



tornando mais fácil a alimentação no reator. Além disso, será usado o horizonte de controle de 5 minutos, uma vez que este permitiu obter o melhor resultado. Entretanto, como ainda não foi obtido o controle desejado da temperatura, novas abordagens devem ser estudadas. Fica claro que o principal desafio de controle do processo é o controle do período característico do efeito gel.

## 5.2 Adição gradativa de MMA

Ao ser utilizada como variável manipulada para realizar o controle da temperatura, a temperatura de entrada de fluido na camisa apresentou resultados melhores do que a vazão de fluido na camisa. Embora esses resultados tenham sido os melhores encontrados até então, eles ainda estão longe de serem considerados satisfatórios. Na busca por uma estratégia de controle eficaz da temperatura do meio reacional, uma nova abordagem é proposta, com a mudança do processo de batelada para semi-batelada.

Na tentativa de diminuir o descontrole da temperatura provocado durante o efeito gel, o processo foi mudado para semi-batelada para que a elevação da temperatura durante a ocorrência desse fenômeno fosse menor, viabilizando assim o controle adequado da temperatura por meio da manipulação da temperatura de entrada de fluido na camisa. Para realizar essa simulação, a Equação 3.34 teve de ser alterada, incluindo um termo de entrada da corrente de alimentação, contendo uma vazão de entrada com MMA e água na proporção de 150/450 (p/p). A equação do balanço de energia para o processo semi-batelada é apresentado a seguir.

$$\sum_{i=1}^n M_i C_{pi} \frac{dT}{dt} = \sum_{i=1}^n F_i C_{pi} (T_{ei} - T) + Q_R - Q_T - Q_P \quad (5.2)$$

onde,  $F_i$  é a vazão do componente  $i$  na corrente de entrada e  $T_{ei}$  é a temperatura do componente  $i$  na corrente de entrada.

Como é feita a alimentação de monômero durante a reação, a Equação 3.5 também teve que ser modificada, como pode ser visto abaixo.

$$\frac{dM}{dt} = F_{MMA} + (-k_i [R^{\cdot}][M] - (k_p + k_{tM}) ([M] \sum_{i=1}^{\infty} ([P_i^{\cdot}])) ) V_o \quad (5.3)$$

sendo  $F_{MMA}$  a vazão de MMA na corrente de alimentação.

Admite-se que a alimentação do processo ocorre até que a soma da massa de todo MMA alimentado seja igual a 1,5 kg de MMA, atingindo a mesma quantidade usada na receita inicial. A alimentação foi realizada a partir de diversos tempos durante a reação, sempre a uma temperatura de 333 K.

As simulações realizadas tiveram deferentes massas alimentadas inicialmente no

reator, diferentes momentos de início da alimentação e diferentes vazões de alimentação. As vazões, massas e tempos de alimentação utilizadas nessas simulações estão descritas na Tabela 5.1.

Em todas as simulações descritas na Tabela 5.1, para critério de comparação, são apresentados os resultados da simulação utilizando a receita padrão já descrita nesse trabalho.

Tabela 5.1: Plano de simulações variando vazão de alimentação, momento de início da alimentação e massa inicial de MMA no reator.

Simulação	$F_{MMA}(\text{g/s})$	$t_{feed}(\text{s})$	Massa inicial (g)
1	0,5	0	0
	1	0	0
	2	0	0
2	0,5	0	250
	0,5	500	250
	0,5	1000	250
3	0,5	0	500
	0,5	500	500
	0,5	1000	500
	0,5	1500	500
4	1	0	250
	1	500	250
	1	1000	250
	1	1500	250
	1	2000	250
5	1	0	500
	1	500	500
	1	1000	500
	1	1500	500
	1	2000	500
	1	2500	500
6	2	0	250
	2	500	250
	2	1000	250
	2	1500	250
	2	2000	250
	2	2500	250
7	2	0	500
	2	500	500
	2	1000	500
	2	1500	500
	2	2000	500
	2	2500	500
	2	3000	500

## 5.2.1 Simulação 1

O primeiro grupo de simulações com adição gradativa de MMA representa o processo semi-batelada iniciado sem MMA e com alimentação a partir do instante 0. São simuladas as respostas do processo controlado pelo MPC com vazões de alimentação de monômero de 0,5, 1 e 2 g/s. Os resultados dessa simulação estão dispostos nas Figuras 5.13 e 5.14. Os resultados mostram que apenas com a alimentação muito lenta de MMA é possível minimizar a influência do efeito gel sobre o controle da temperatura. No entanto, essa estratégia causa variações muito pronunciadas sobre as variáveis de qualidade. Além do mais, pode-se sempre questionar se a estratégia pode ser de fato implementada de forma eficiente, evitando a aglomeração das partículas.

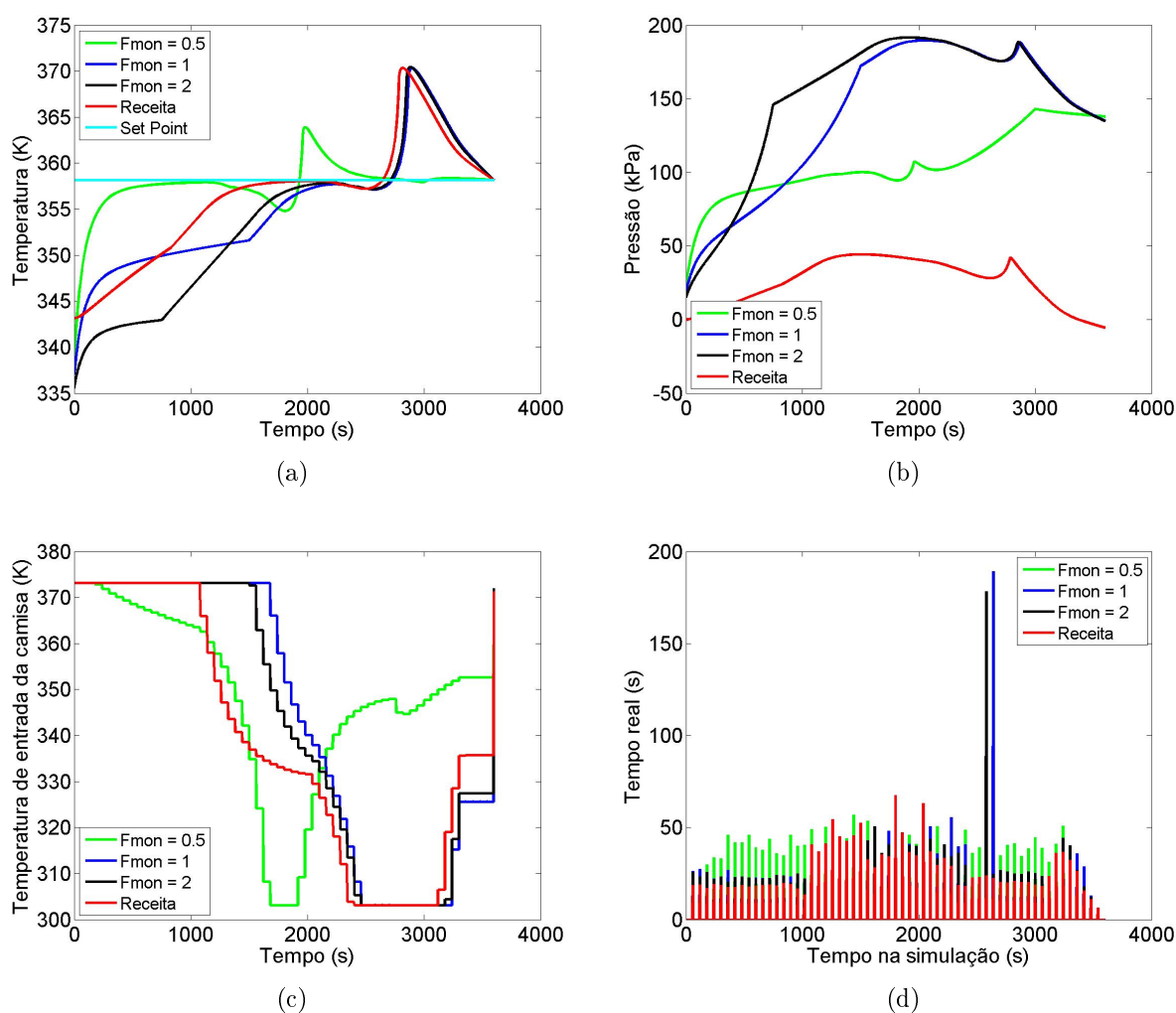


Figura 5.13: Variáveis operacionais do grupo de simulação 1 na Tabela 5.1, usando a temperatura de alimentação de fluido na camisa como variável manipulada.

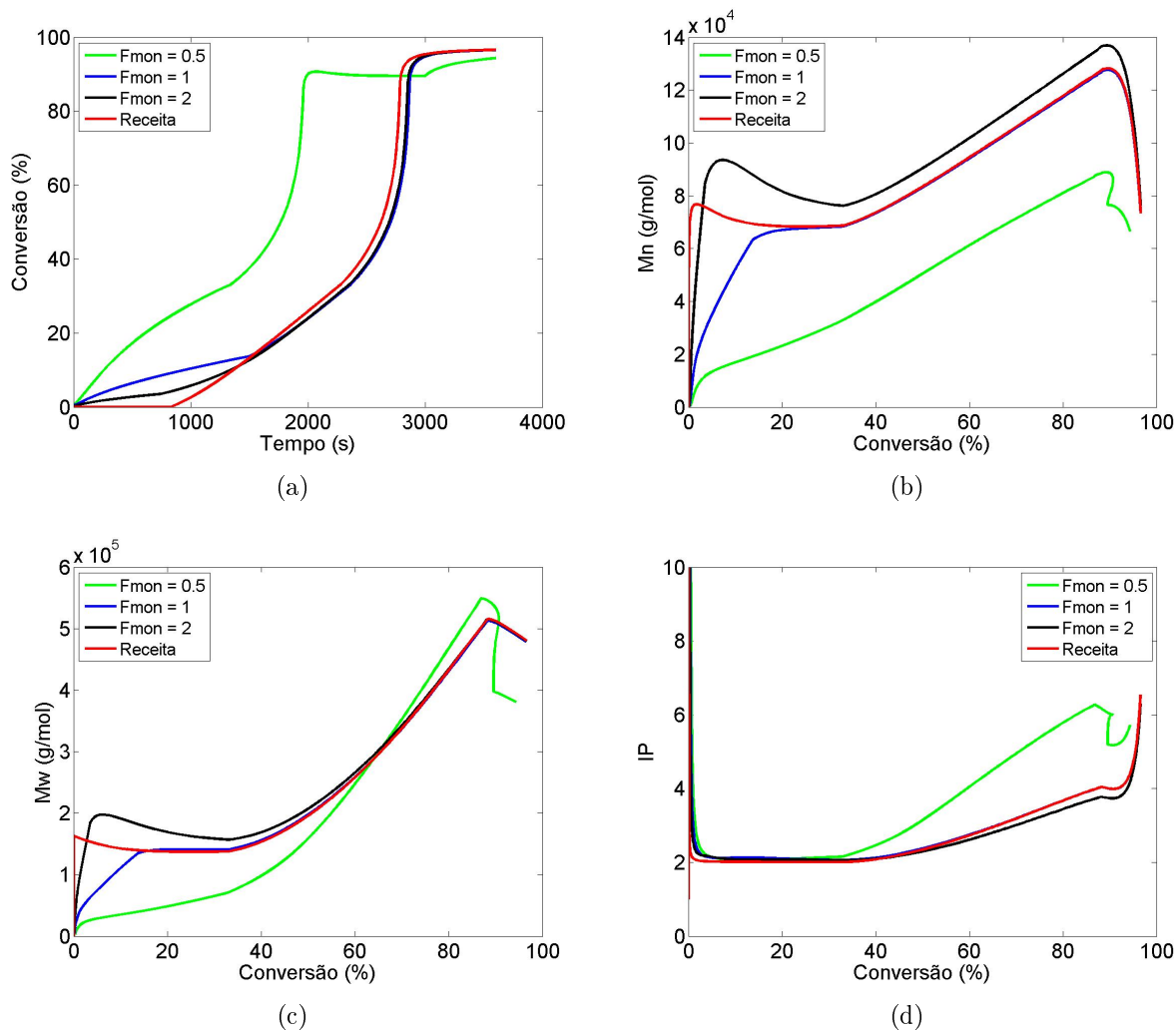
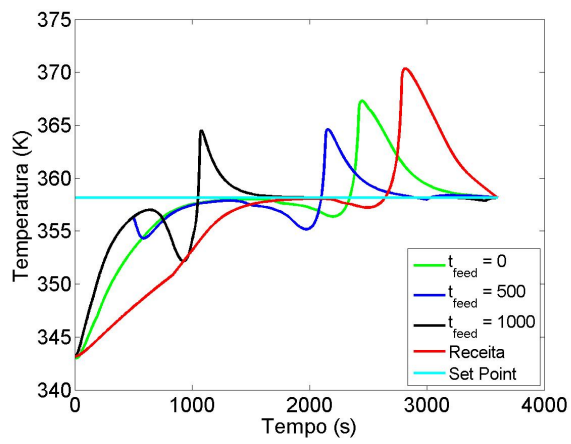


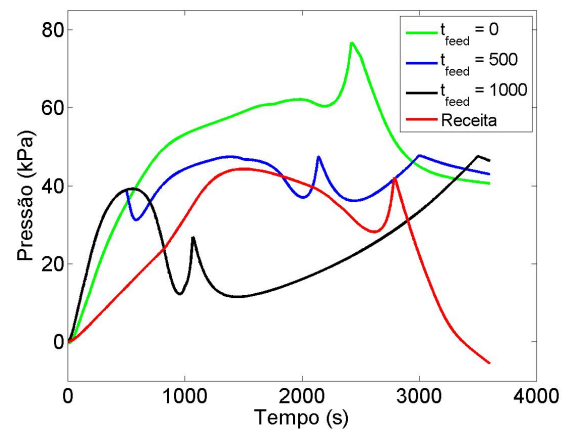
Figura 5.14: Variáveis não medidas do grupo de simulação 1 na Tabela 5.1, usando a temperatura de alimentação de fluido na camisa como variável manipulada.

## 5.2.2 Simulação 2

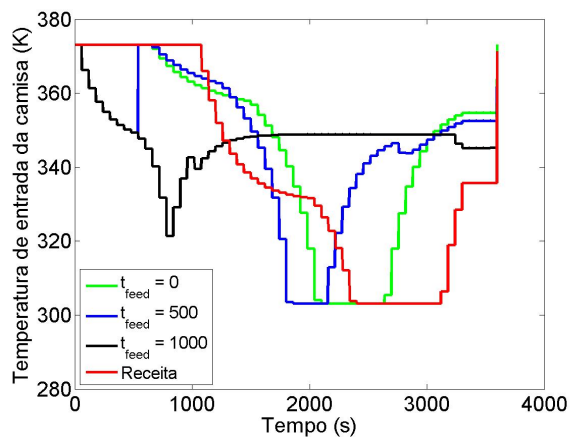
O grupo simulação 2 mantém a vazão de alimentação de MMA e a massa inicial de MMA constantes, com valores respectivamente iguais a 0,5 g/s e 250 g. Nesse grupo há apenas a variação do tempo em que se inicia a alimentação do monômero. Os resultados do grupo 2 são apresentados nas Figuras 5.15 e 5.16. Observa-se novamente que a adição mais tardia, tornando a reação mais longa, permite minimizar a influência do efeito gel. No entanto, os efeitos sobre as propriedades de qualidade são muito significativos. Observa-se na Figura 5.16 (b) e (d) o aparecimento de um laço na trajetória, por conta da representação da trajetória no plano de fases.



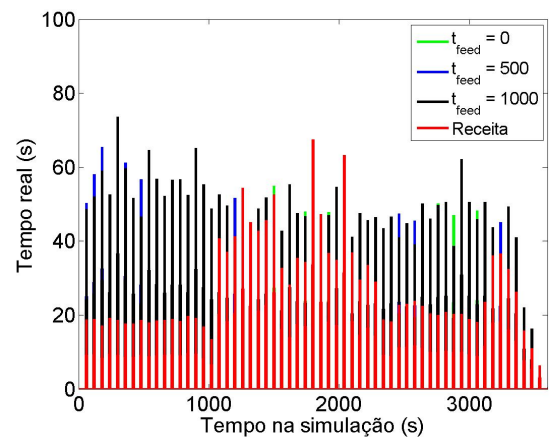
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 5.15: Variáveis operacionais do grupo de simulação 2 na Tabela 5.1, usando a temperatura de alimentação de fluido na camisa como variável manipulada.

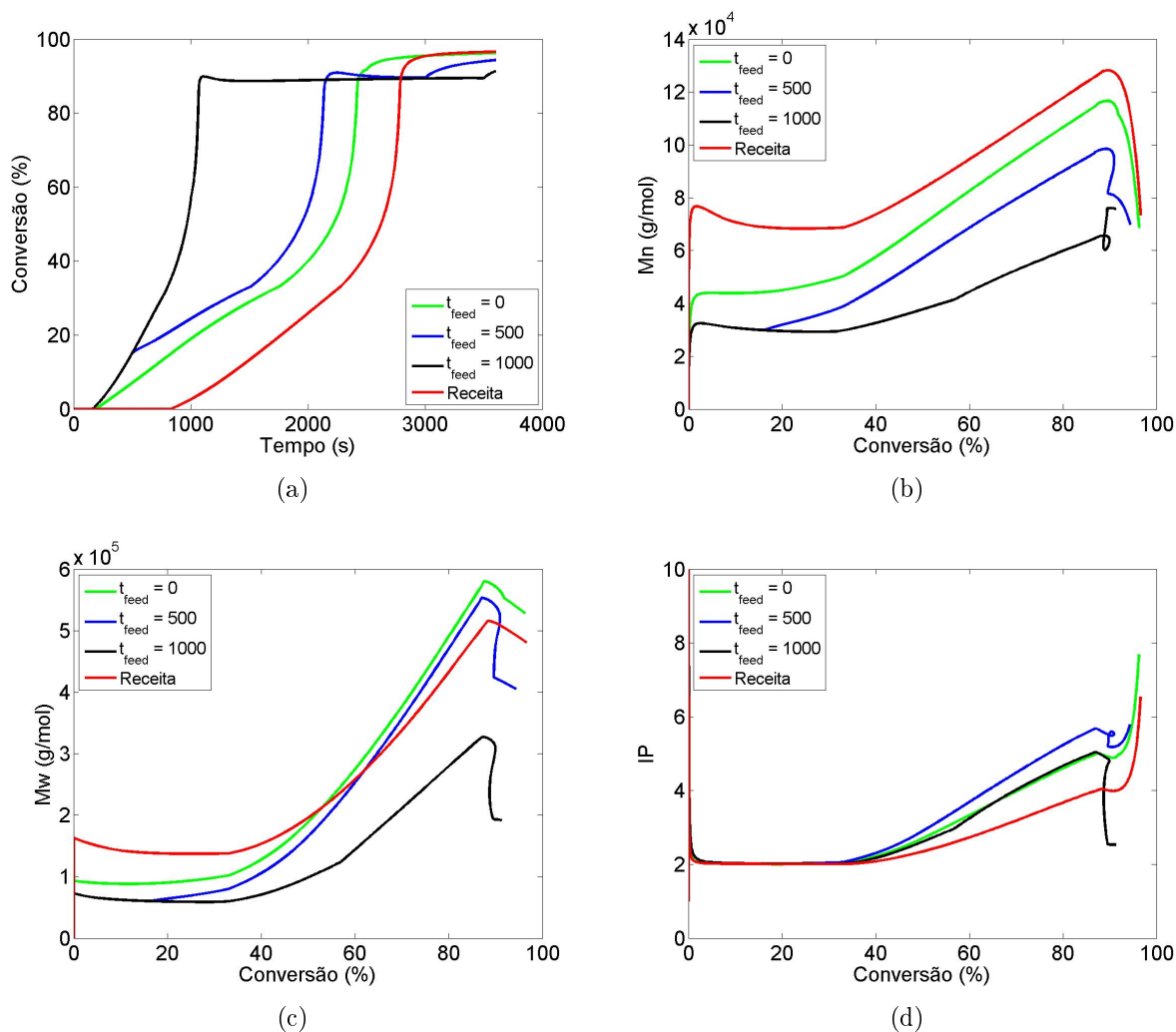
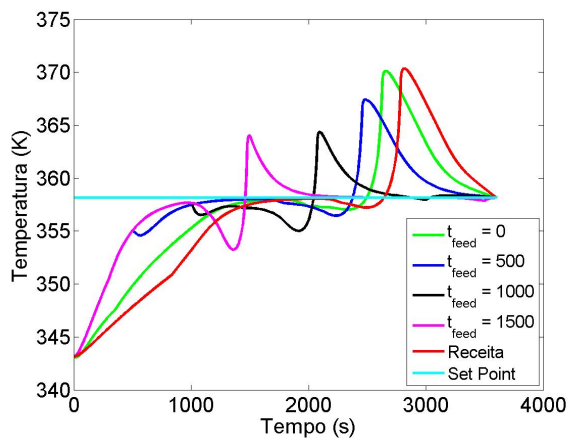


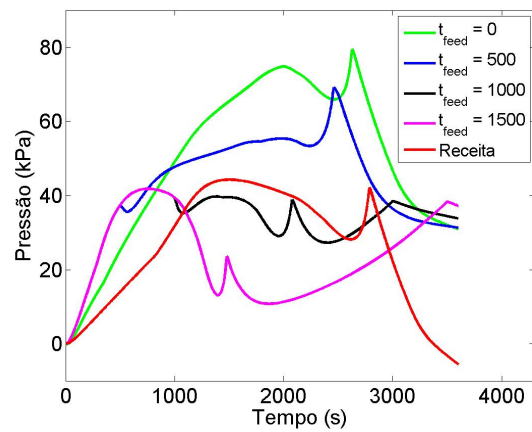
Figura 5.16: Variáveis não medidas do grupo de simulação 2 na Tabela 5.1, usando a temperatura de alimentação de fluido na camisa como variável manipulada.

### 5.2.3 Simulação 3

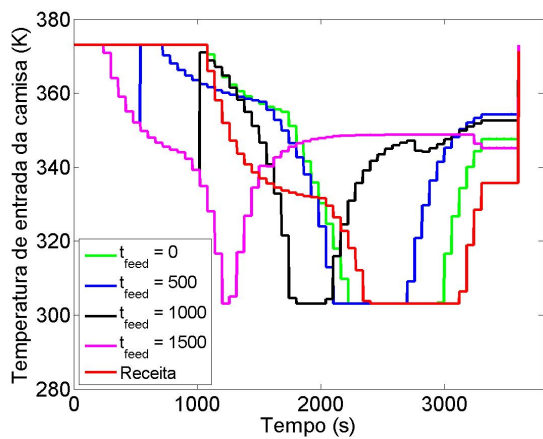
O grupo de simulação 3 é similar ao 2, diferindo apenas na massa de MMA inicialmente alimentada no reator e nos tempos em que se inicia a alimentação do monômero. No grupo de simulação 3 o reator é inicialmente carregado com 500 g de MMA e a alimentação de MMA começam em quatro instantes diferentes, como pode ser visto nas Figuras 5.17 e 5.18. O uso de maior quantidade inicial de MMA prejudica o controle de temperatura do reator e afeta bastante as variáveis de qualidade.



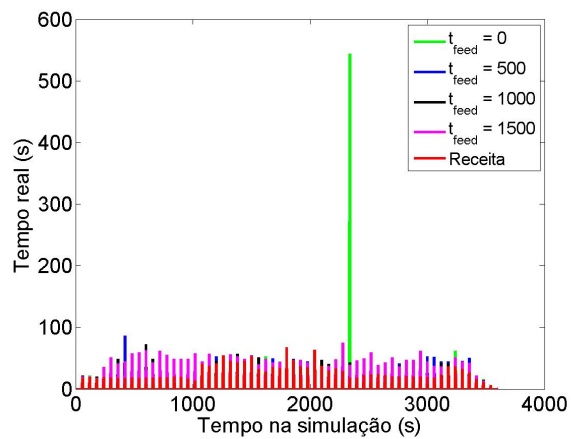
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 5.17: Variáveis operacionais do grupo de simulação 3 na Tabela 5.1, usando a temperatura de alimentação de fluido na camisa como variável manipulada.



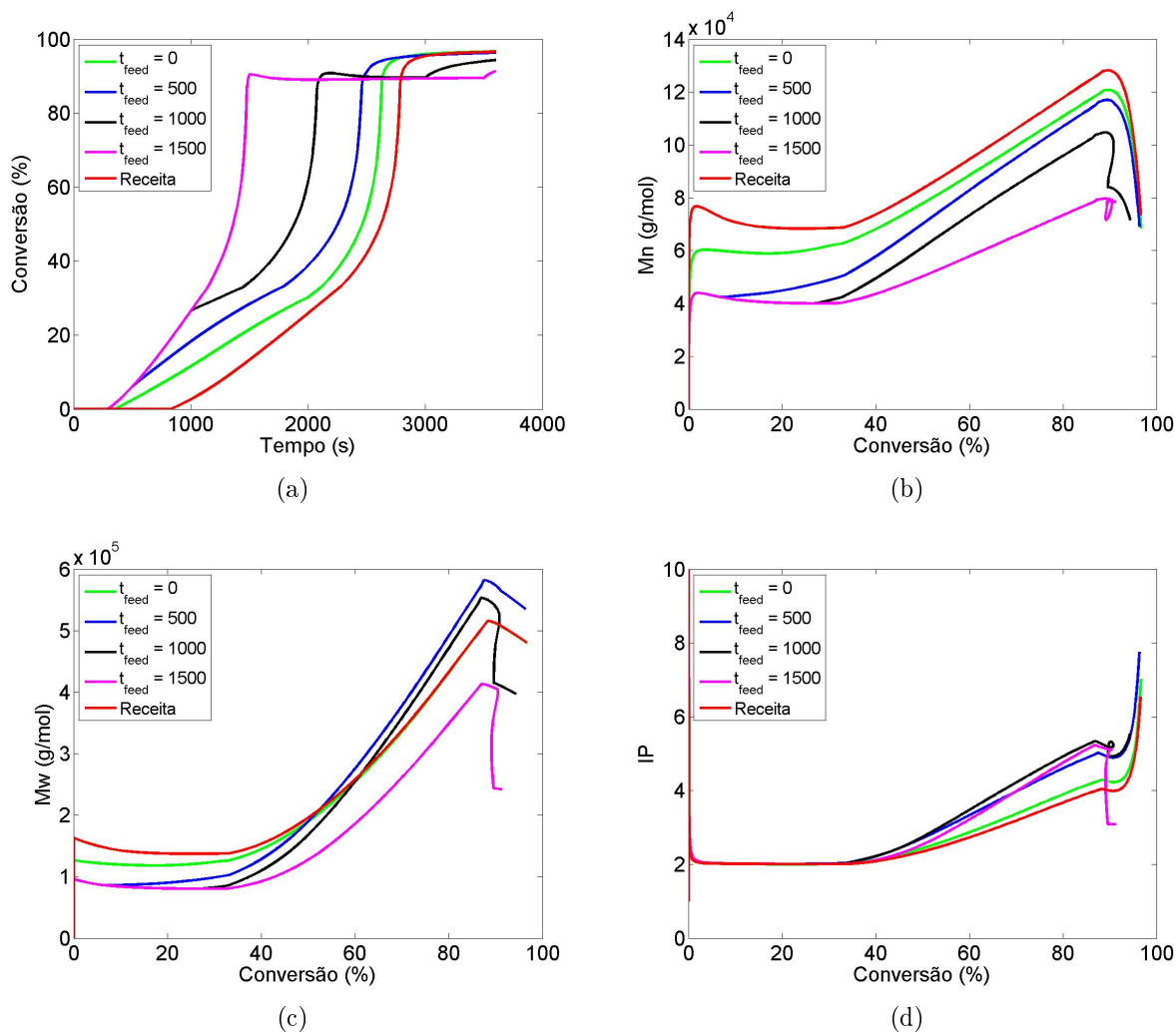


Figura 5.18: Variáveis não medidas do grupo de simulação 3 na Tabela 5.1, usando a temperatura de alimentação de fluido na camisa como variável manipulada.

## 5.2.4 Simulação 4

Após a realização de todas as simulações propostas utilizando a vazão de alimentação de MMA de 0,5 g/s, foram feitas simulações com a vazão igual a 1 g/s. Nesse grupo de simulações a massa inicialmente presente no reator é de 250 g e a alimentação começa em cinco instantes diferentes. Os resultados do grupo de simulação 4 são apresentados nas Figuras 5.19 e 5.20. O aumento da vazão de alimentação impõem atraso ainda maior do início da alimentação, para minimizar a influência do efeito gel.

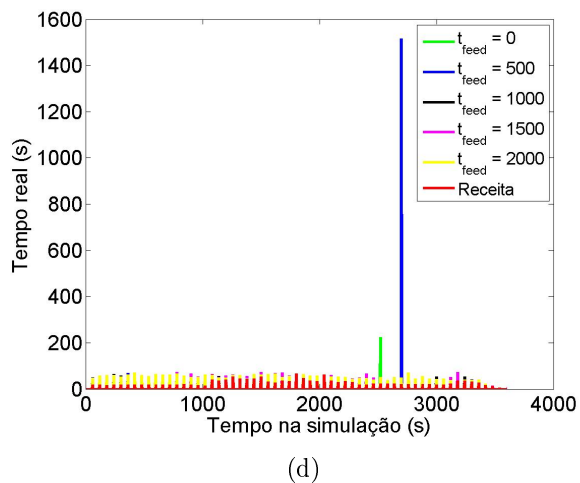
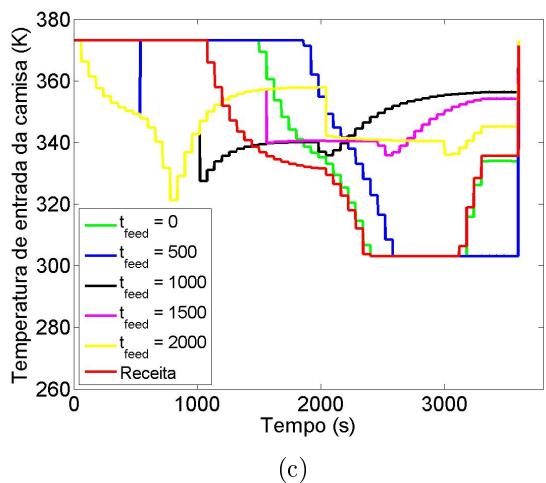
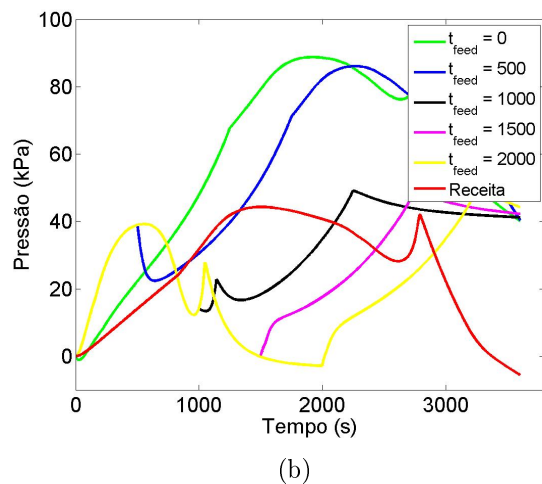
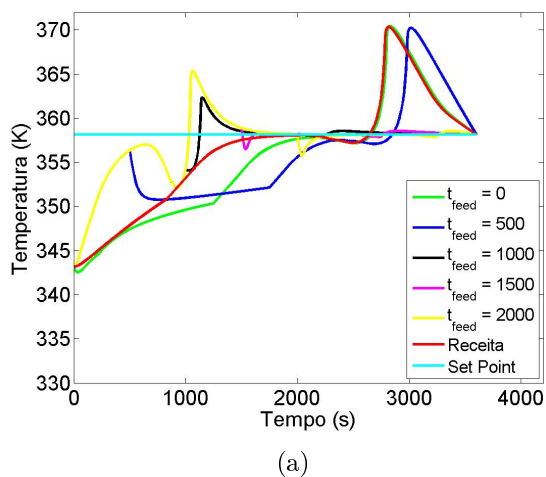


Figura 5.19: Variáveis operacionais do grupo de simulação 4 na Tabela 5.1, usando a temperatura de alimentação de fluido na camisa como variável manipulada.

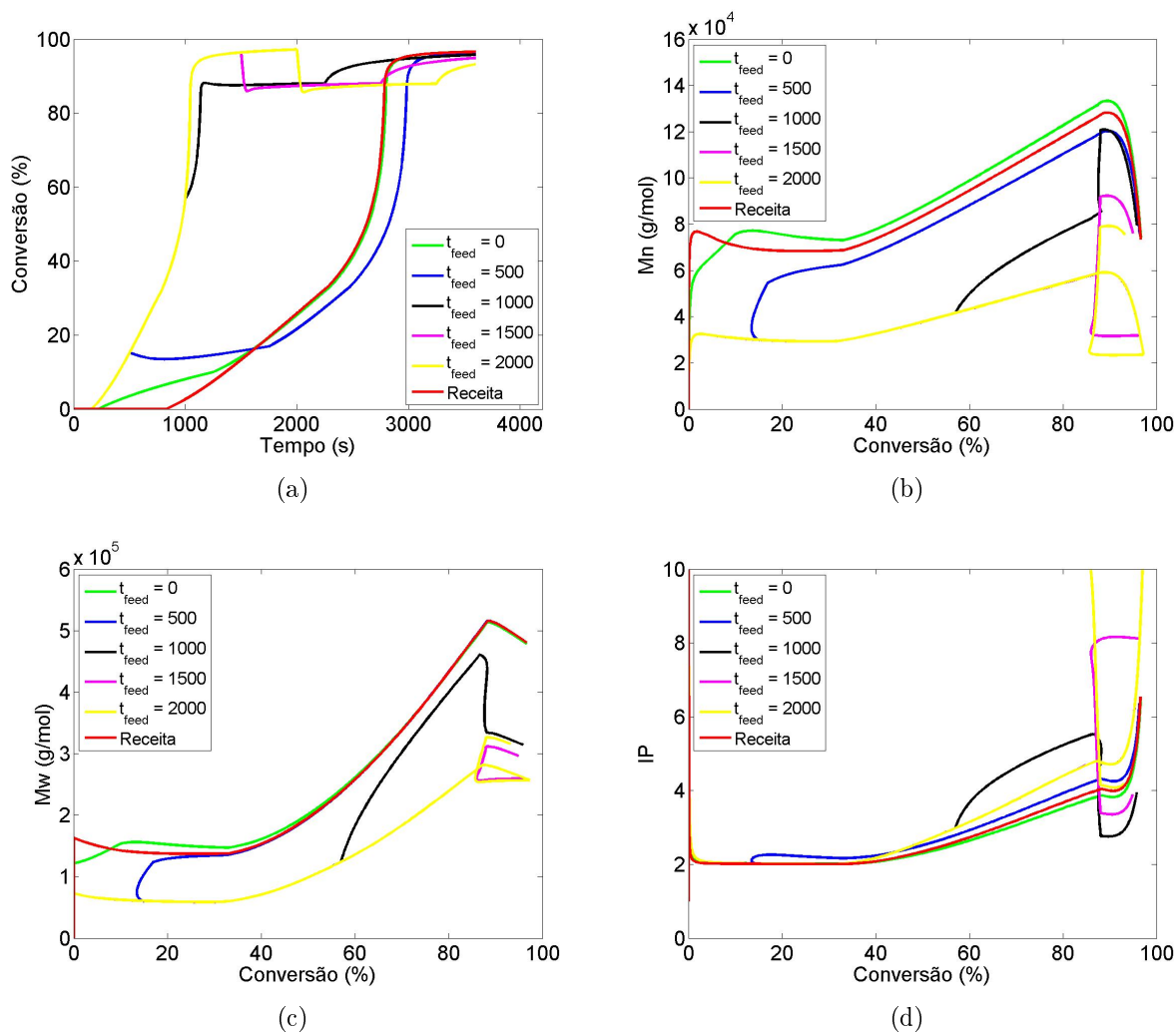
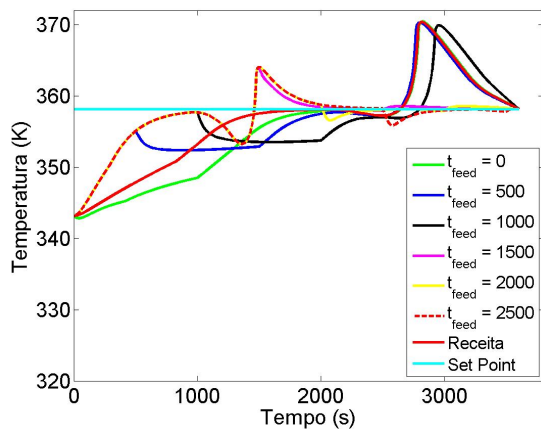


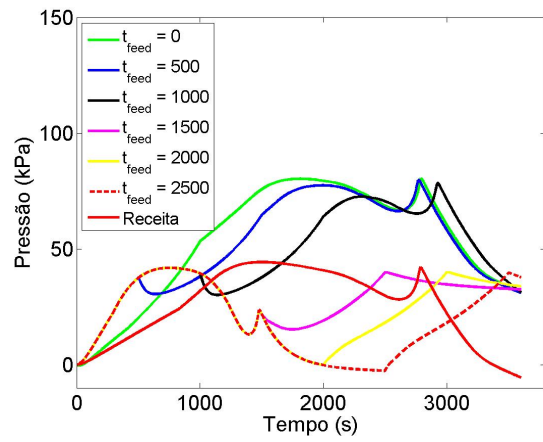
Figura 5.20: Variáveis não medidas do grupo de simulação 4 na Tabela 5.1, usando a temperatura de alimentação de fluido na camisa como variável manipulada.

## 5.2.5 Simulação 5

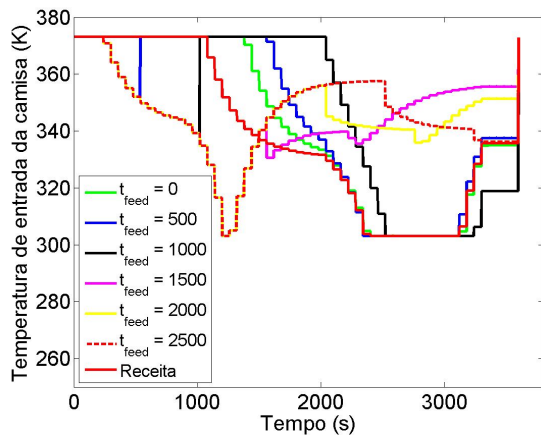
Para concluir as simulações com vazão de alimentação de 1 g/s, foram realizadas as simulações do grupo 5, em que a massa inicial de MMA no reator é de 500 g e a alimentação é iniciada em seis instantes distintos. Os resultados do grupo simulação 5 podem ser vistos nas Figuras 5.21 e 5.22. Os resultados corroboram os resultados anteriores.



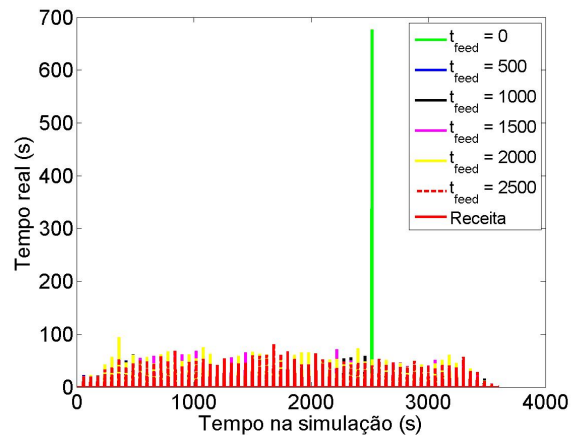
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 5.21: Variáveis operacionais do grupo de simulação 5 na Tabela 5.1, usando a temperatura de alimentação de fluido na camisa como variável manipulada.

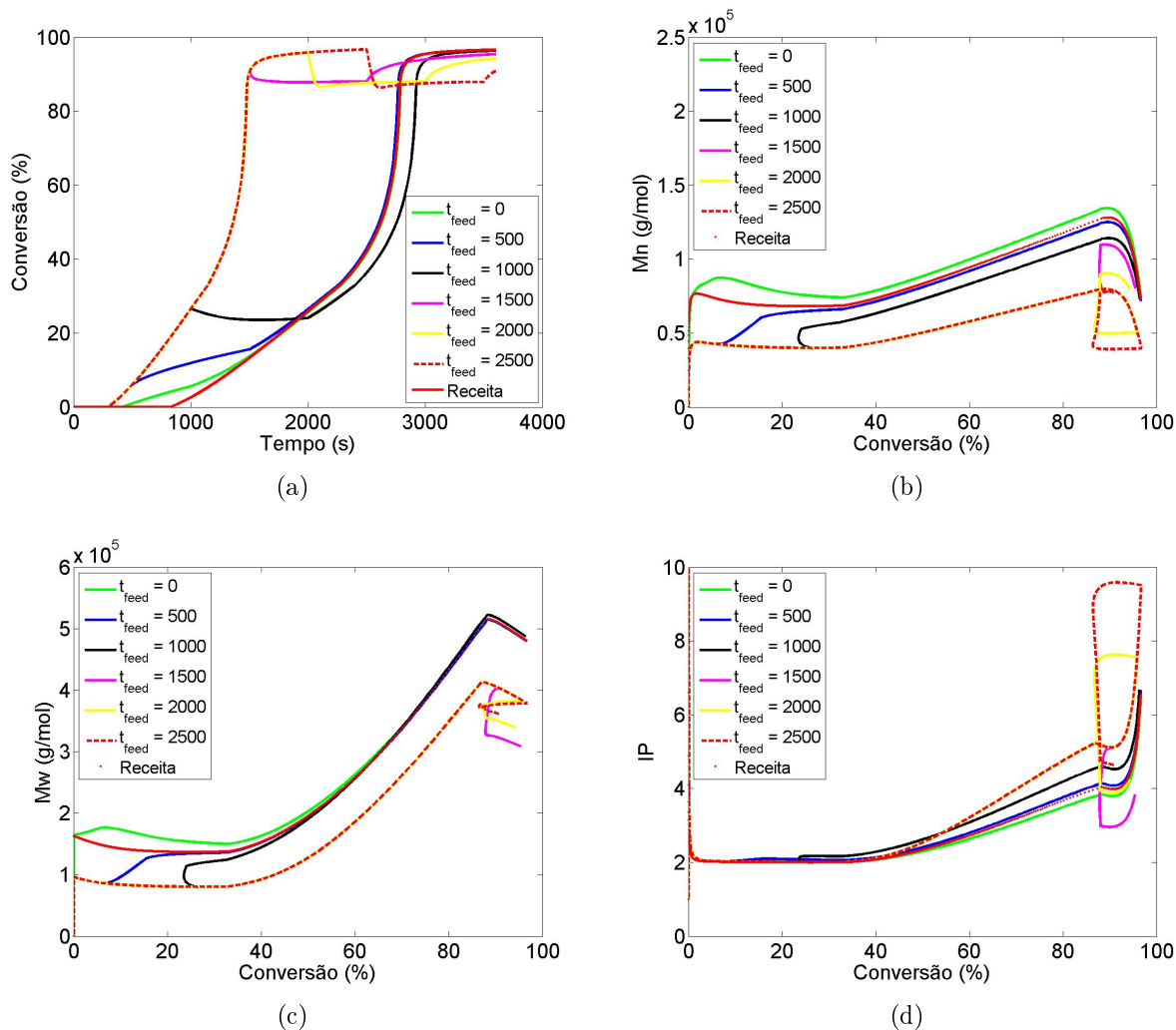
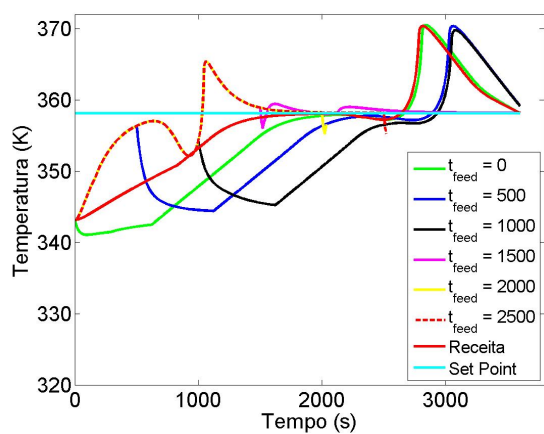


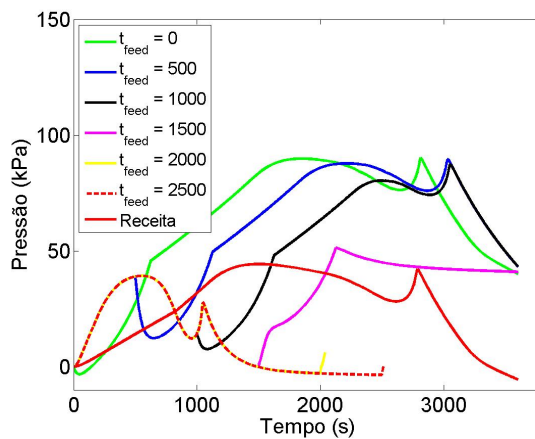
Figura 5.22: Variáveis não medidas do grupo de simulação 5 na Tabela 5.1, usando a temperatura de alimentação de fluido na camisa como variável manipulada.

## 5.2.6 Simulação 6

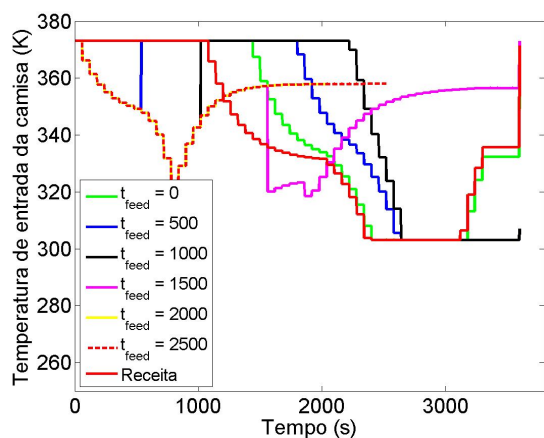
Das vazões de alimentação de monômero utilizadas nessa etapa do trabalho faltam serem apresentados apenas os resultados das simulações utilizando a vazão de 2 g/s. O grupo simulação 6 mostra o comportamento do processo usando essa vazão sendo alimentada em seis instantes diferentes, com o reator previamente alimentado com 250 g de MMA. Os resultados do grupo simulação 6 é apresentado nas Figuras 5.23 e 5.24. Uma vez mais observa-se a necessidade de atrasar o momento de alimentação para evitar o descontrole da temperatura.



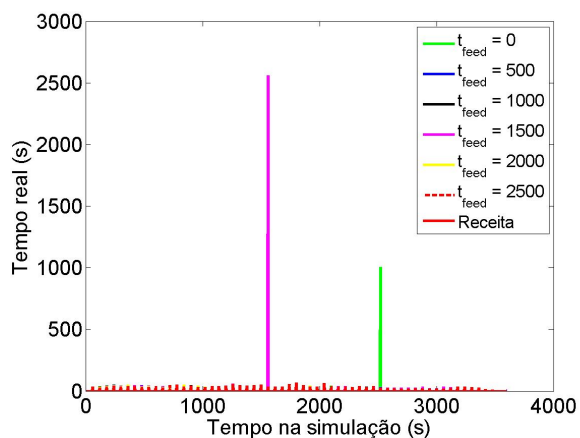
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 5.23: Variáveis operacionais do grupo de simulação 6 na Tabela 5.1, usando a temperatura de alimentação de fluido na camisa como variável manipulada.

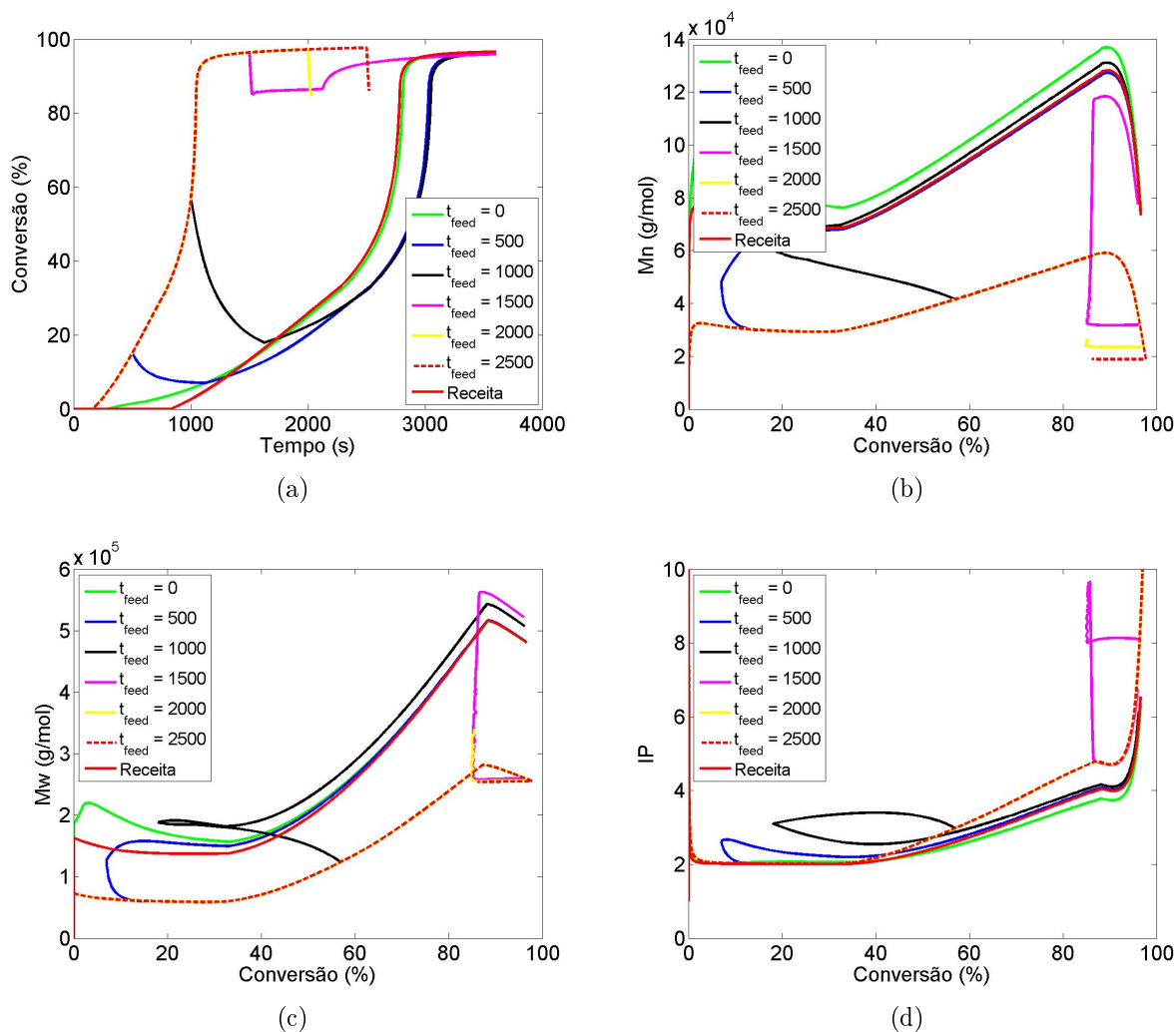
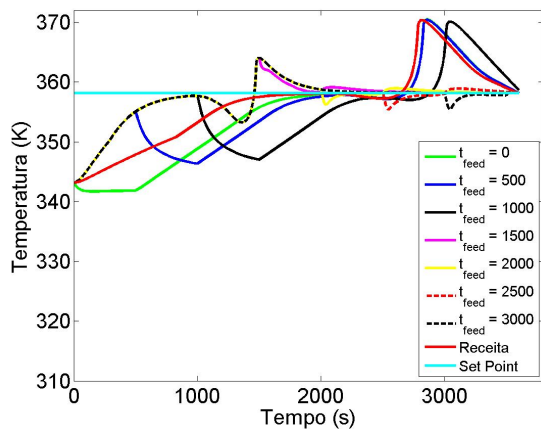


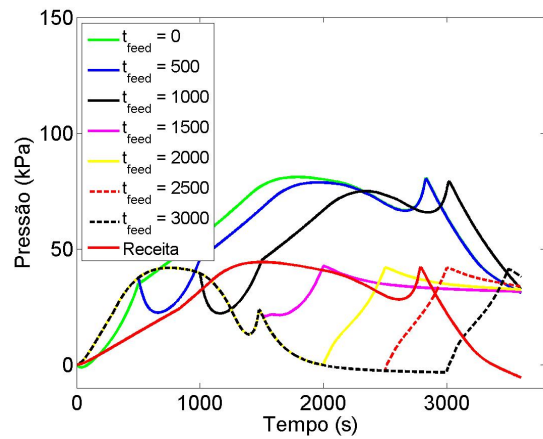
Figura 5.24: Variáveis não medidas do grupo de simulação 6 na Tabela 5.1, usando a temperatura de alimentação de fluido na camisa como variável manipulada.

### 5.2.7 Simulação 7

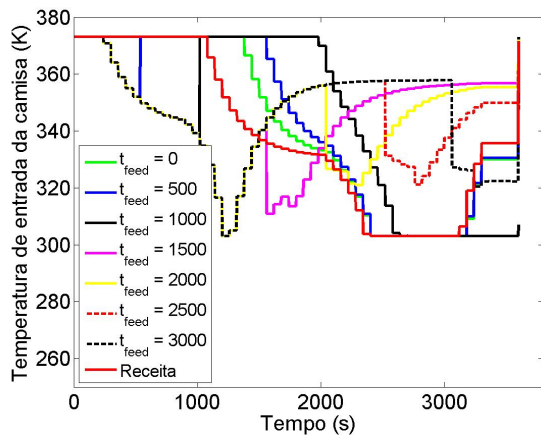
Finalmente, encerrando o plano de simulações com adição gradativa de monômero, são apresentados nas Figuras 5.25 e 5.26 os resultados das simulações com MMA sendo alimentado com uma vazão de 2 g/s, em sete instantes diferentes em um reator carregado inicialmente com 500 g de MMA. Os resultados são similares qualitativamente aos resultados anteriores.



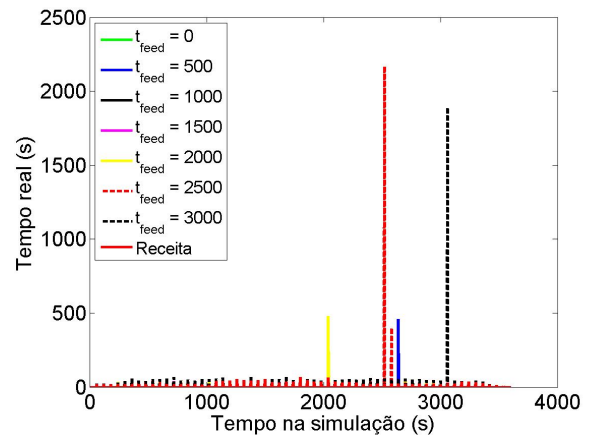
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 5.25: Variáveis operacionais do grupo de simulação 7 na Tabela 5.1, usando a temperatura de alimentação de fluido na camisa como variável manipulada.



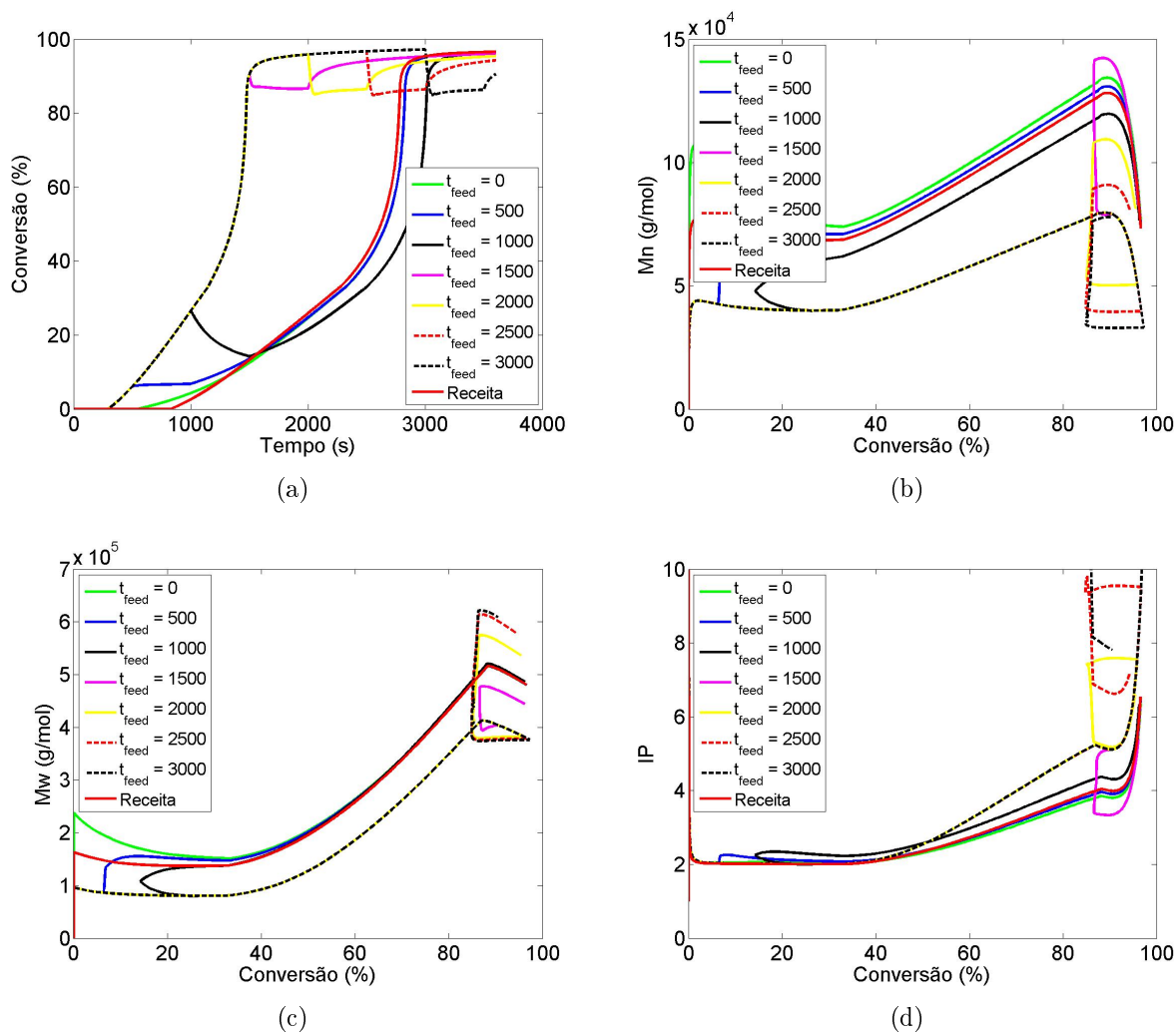


Figura 5.26: Variáveis não medidas do grupo de simulação 7 na Tabela 5.1, usando a temperatura de alimentação de fluido na camisa como variável manipulada.

Como pode ser visto nos gráficos apresentados da Figura 5.13 a Figura 5.26, as simulações apresentadas na Tabela 5.1 não foram capazes de controlar a temperatura do meio reacional de maneira adequada. Conseqüentemente, a pressão, na maioria dos casos, também apresentou valores indevidos em uma operação real, uma vez que o descontrole da temperatura provoca o aumento elevado da pressão. Outro problema recorrente foi o tempo elevado para o cálculo das ações de controle, excedendo muitas das vezes o limite máximo de 1 minuto.

O problema de controle é fortemente influenciado pela ocorrência do efeito gel. A estratégia de alimentação de monômero permite diluir o calor da reação ao longo da batelada, mas reduz a produtividade (aumenta os tempos de reação) e exerce efeito pronunciado sobre a qualidade do material produzido. Além disso, não é óbvio que essa estratégia possa ser implementada no ambiente real, dado que é necessário distribuir o monômero homogeneamente na fase orgânica e evitar a aglomeração. Por

todas essas razões parece lícito dizer que a reação de polimerização do MMA em suspensão impõe muitas restrições à operação isotérmica, que devem ser consideradas com mais detalhes.

Essa falha na estratégia de controle, além de comprometer a segurança do processo, exerce interferência direta na característica do produto final gerado, sendo portanto necessária a utilização de uma nova estratégia de controle.

### 5.3 Adição corretiva de inibidor

Nenhuma das estratégias adotadas anteriormente obteve êxito no controle da temperatura durante uma reação de polimerização em suspensão de MMA. Por isso, novas estratégias devem ser testadas. Uma opção para realizar o controle da temperatura do meio reacional é a adição corretiva de inibidor (KAMMEL *et al.*, 1996). Nessa estratégia, sempre que a temperatura excede o valor do *set point*, uma pequena quantidade de inibidor deve ser injetada no reator. Ao entrar no meio reacional, o inibidor interrompe a reação de polimerização por alguns instantes, tornando mais fácil o controle por meio da manipulação da temperatura de entrada do fluido na camisa.

Nessa nova abordagem o reator deve ser carregado com a receita padrão e a reação se inicia normalmente. Quando a temperatura do meio supera a temperatura do *set point*, uma solução de hidroquinona em água, com concentração de 0,5 g/L e a uma temperatura de 303 K, é adicionada ao meio. Por ser um inibidor, quando a hidroquinona entra em contato com o meio reacional a reação cessa até que todo o inibidor seja consumido, tornando assim mais fácil a atuação do controlador.

Assim, como feito com a adição de monômero durante a reação, adicionar uma solução de inibidor com a reação em curso também caracteriza o processo como semi-batelada. Sendo assim, nessa estratégia também é necessária a realização de mudanças no modelo matemático do processo. O balanço de energia é o mesmo já apresentado na Equação 5.2. De maneira análoga à modificação feita na Equação 3.5, também é necessário modificar a Equação 3.4, na forma:

$$\frac{dInib}{dt} = F_{HQ} - 2fk_d [I]Vo \quad (5.4)$$

em que  $F_{HQ}$  é a vazão de alimentação de hidroquinona.

O critério para adição de inibidor ao meio reacional é a temperatura do meio estar acima do *set point*. Foram abordadas duas possibilidades nessa estratégia: adicionar hidroquinona quando a temperatura estiver 1 K acima da temperatura do *set point* e quando a temperatura do meio estiver 2 K acima do *set point*. Essas duas abordagens são denominadas, respectivamente, ação corretiva 1 e ação corretiva 2.

### 5.3.1 Ação corretiva 1

Como dito anteriormente, na ação corretiva 1 uma vazão de solução de hidroquinona é adicionada ao reator sempre que a temperatura do meio excede em 1 K a temperatura do *set point*. Foram utilizadas três vazões de inibidor: 0,001, 0,002 e 0,005 g/s. Os resultados obtidos na ação corretiva 1 podem ser vistos nas Figuras 5.27 e 5.28.

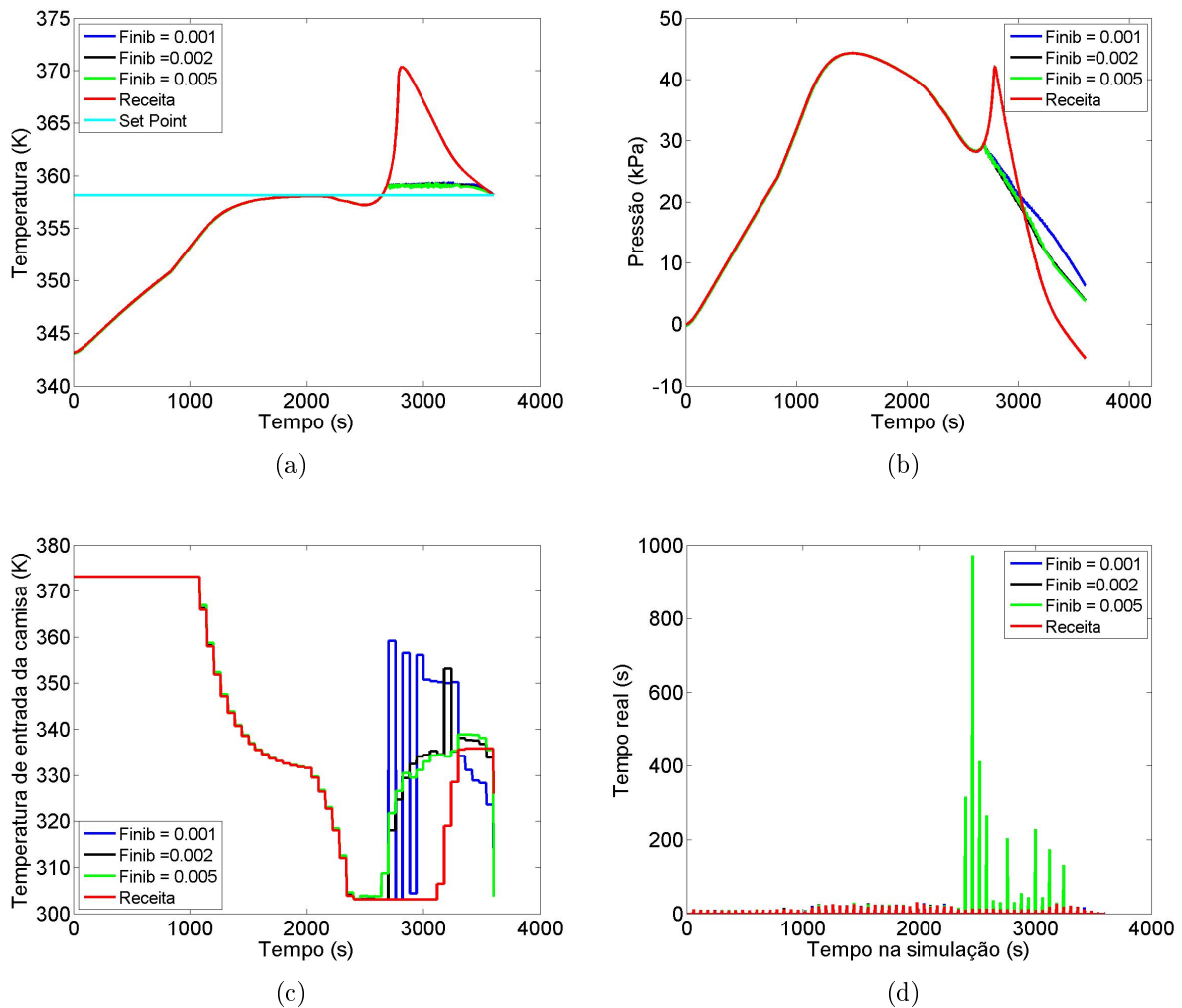


Figura 5.27: Variáveis operacionais da ação corretiva 1, usando a temperatura de entrada de fluido na camisa como variável manipulada.

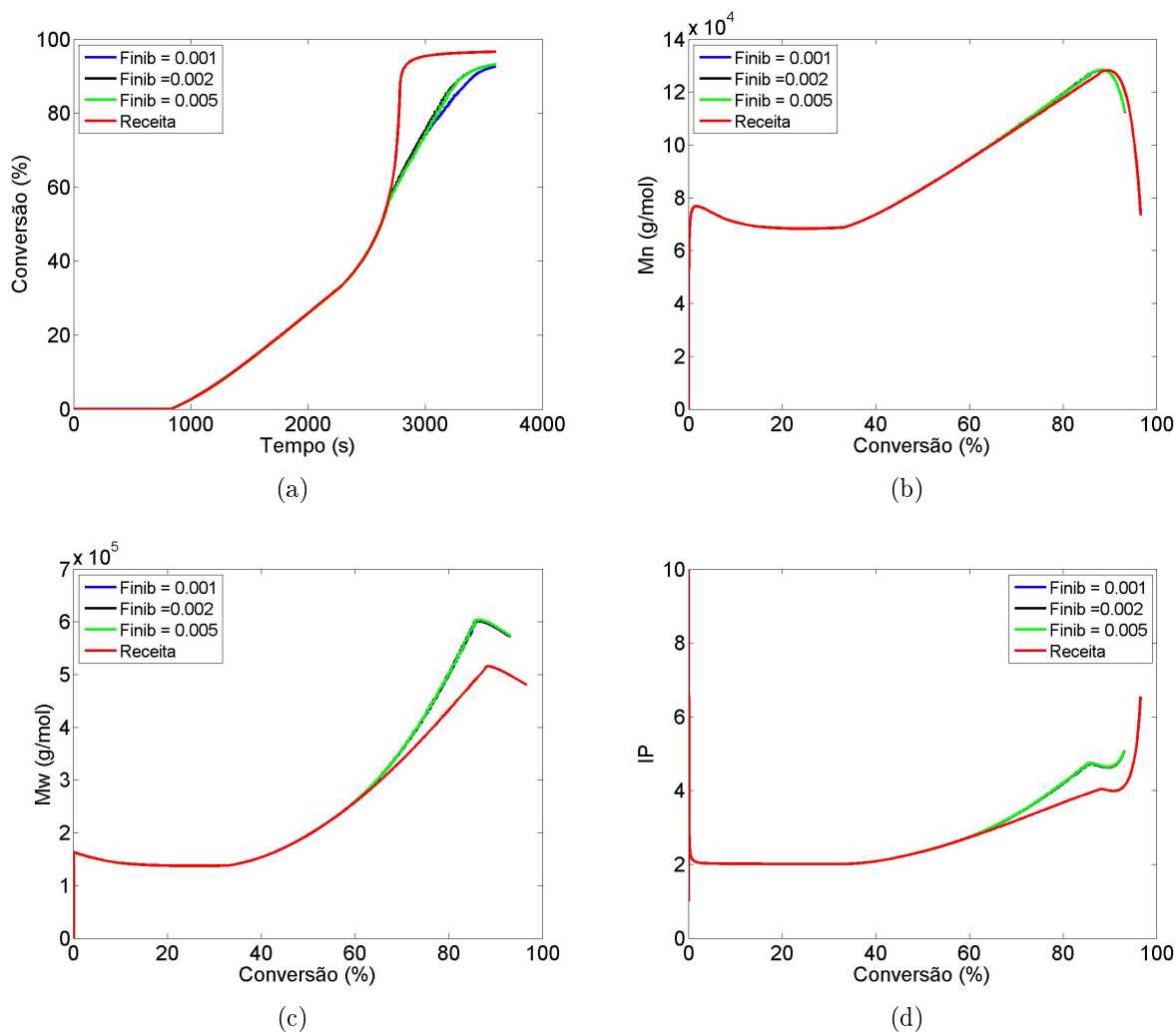


Figura 5.28: Variáveis não medidas da ação corretiva 1, usando a temperatura de entrada de fluido na camisa como variável manipulada.

### 5.3.2 Ação corretiva 2

A ação corretiva 2 é semelhante à ação corretiva 1, diferindo apenas na diferença necessária entre a temperatura e o *set point* para que haja a injeção de inibidor no meio. Na ação corretiva 2 foram utilizadas as mesmas vazões de inibidor usadas na ação corretiva 1, sempre que a temperatura excedia em 2 K o *set point*. Nas Figuras 5.29 e 5.30 são apresentados os resultados dessa abordagem.

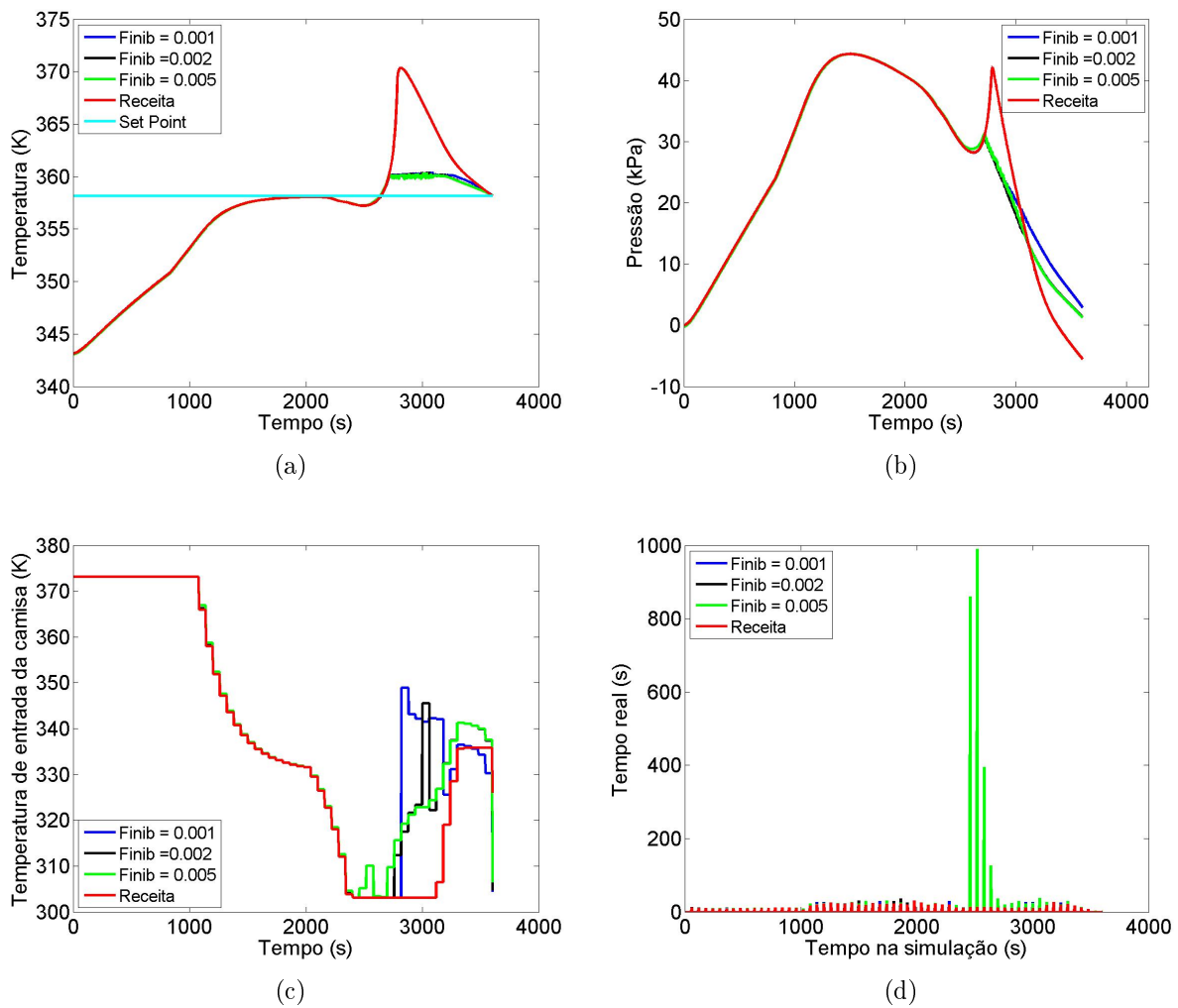


Figura 5.29: Variáveis operacionais da ação corretiva 2, usando a temperatura de entrada de fluido na camisa como variável manipulada.

Ambas as estratégias de controle, ação corretiva 1 e ação corretiva 2, permitem o controle eficiente da temperatura do meio reacional, com exceção das ações 1 e 2 quando se utiliza a vazão elevada de 0,005 g/s de hidroquinona, já que em ambos os casos o tempo de cálculo da ação de controle excede 60 segundos (vide Figuras 5.27 (d) e 5.29 (d)). Entretanto, pelo fato da hidroquinona ser um inibidor torna necessária a validação da operação em ambiente real.

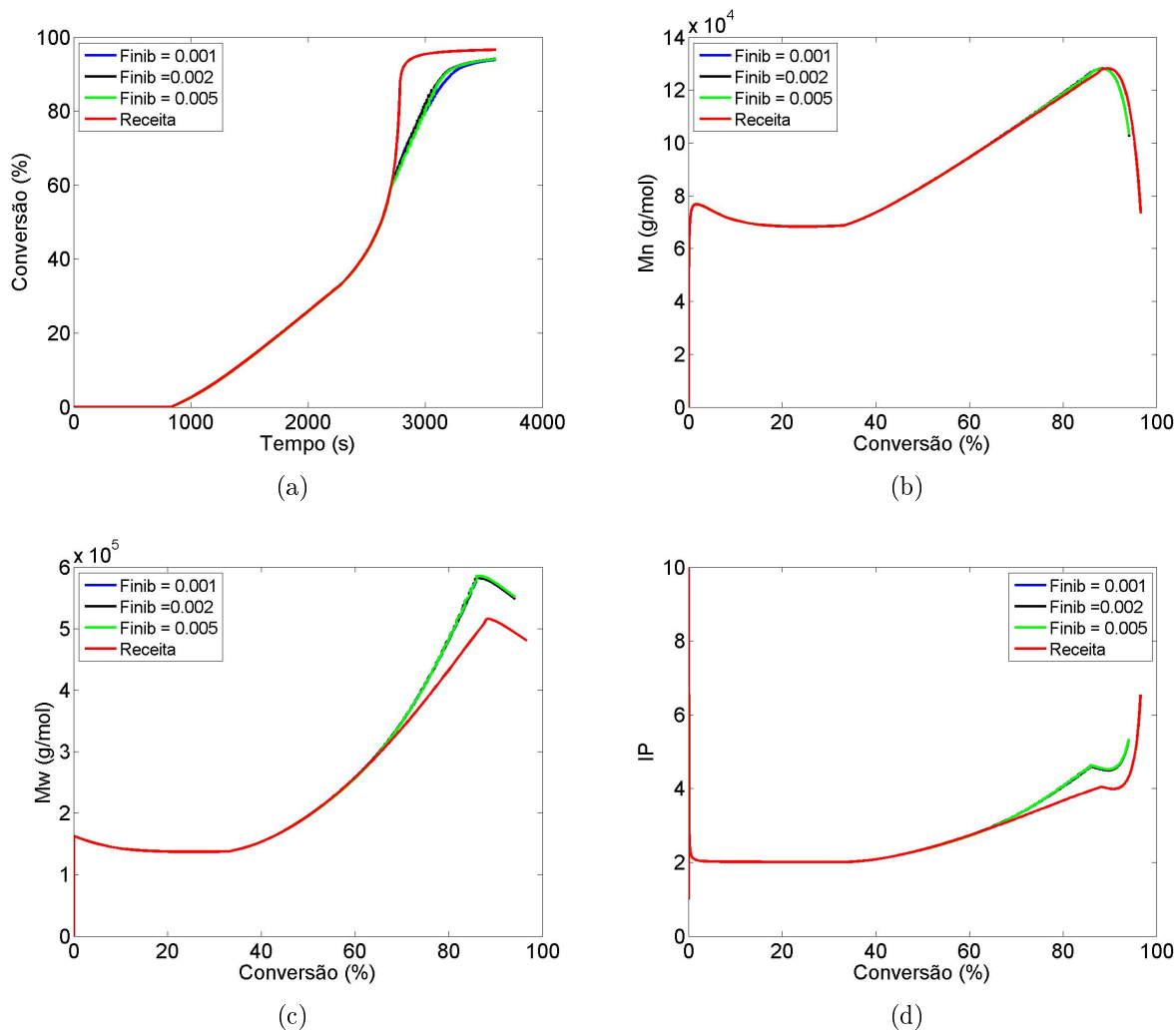


Figura 5.30: Variáveis não medidas da ação corretiva 2, usando a temperatura de entrada de fluido na camisa como variável manipulada.

Como no caso anterior, a adição de hidroquinona requer a distribuição homogênea do material no meio orgânico, o que pode não ser possível numa reação em suspensão por conta da natureza particulada do meio. Além disso, a adição excessiva de inibidor pode comprometer o andamento da reação. Como o efeito gel é causado por limitações difusivas em um meio viscoso, não parece óbvio admitir que o inibidor possa ser distribuído de forma homogênea no meio. De qualquer forma, os resultados sugerem a realização de testes para validação da estratégia.

## 5.4 Trajetória de referência

Em função dos resultados obtidos nos estudos de simulação realizados para o controle da temperatura, foi adotada uma estratégia de controle baseada em uma

trajetória de referência. Essa trajetória de referência pode ser obtida experimentalmente por meio de uma reação bem sucedida feita na planta piloto. Dessa forma, internalizam-se as limitações operacionais diretamente na trajetória de referência. O objetivo, nesse caso, passa a ser o de minimizar a variabilidade da planta. Para essas simulações algumas mudanças devem ser feitas. A primeira mudança diz respeito ao tempo de reação, que aumentou de uma hora para duas horas. Outra mudança realizada foi a alteração dos valores de  $UA$  e  $(UA)_a$ . Os novos valores destes parâmetros foram obtidos por estimação em um processo com o reator carregado apenas com água, uma vez que boa parte da carga da receita é composta por água. Os resultados da estimação estão dispostos na Figura 5.31, sendo os novos valores de  $UA$  e  $(UA)_a$ , respectivamente, 13,4 e 0,5 cal/(K.s). Sob essas novas condições são apresentados nas Figuras 5.32 e 5.33 os resultados dessa nova abordagem.

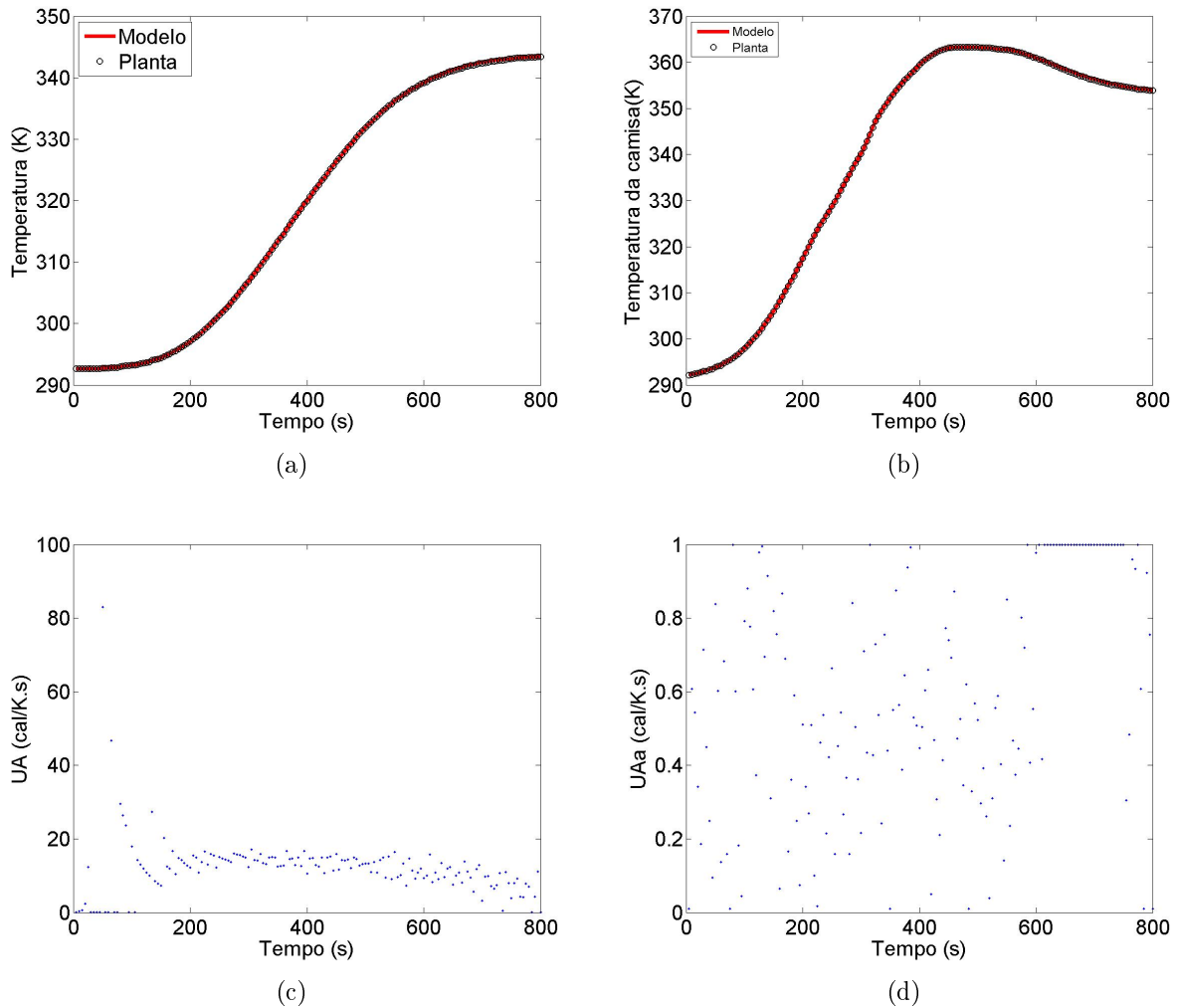


Figura 5.31: Resultados da estimação dos parâmetros  $UA$  e  $(UA)_a$ .

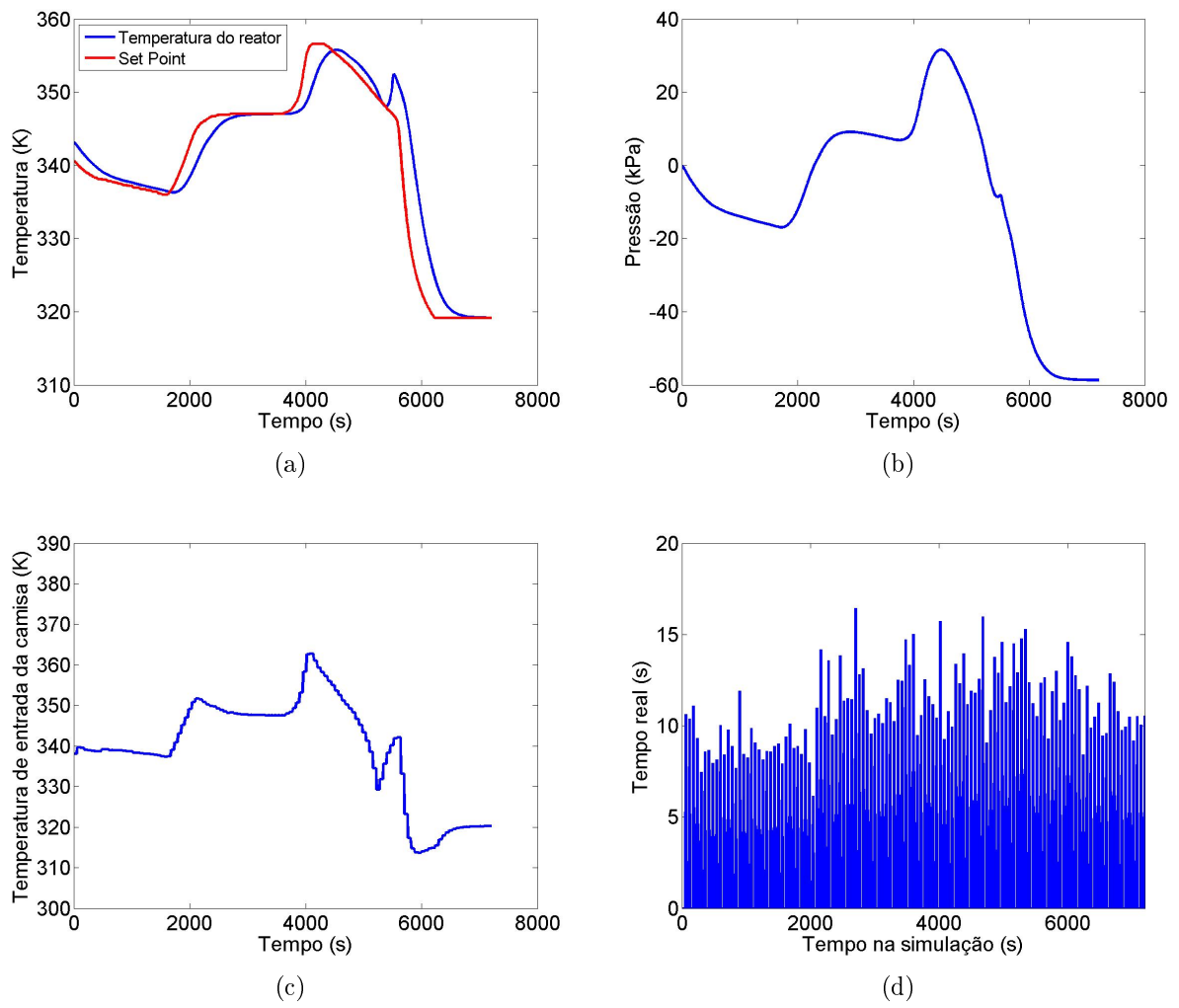


Figura 5.32: Variáveis operacionais realizando o controle com auxílio da trajetória de referência, usando a temperatura de entrada de fluido na camisa como variável manipulada .



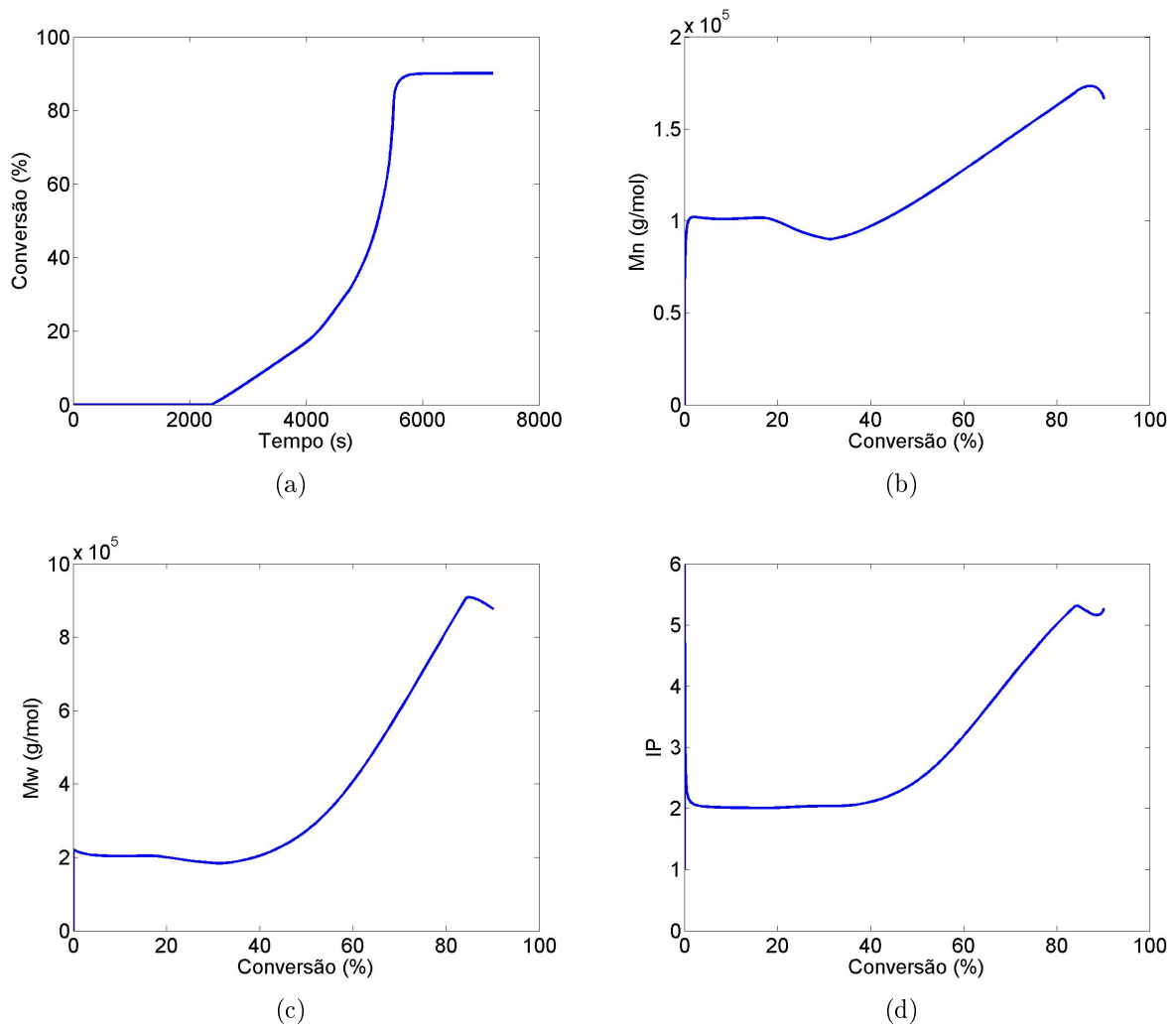
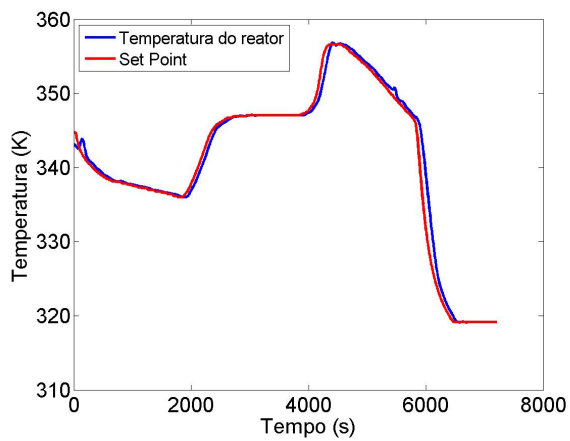
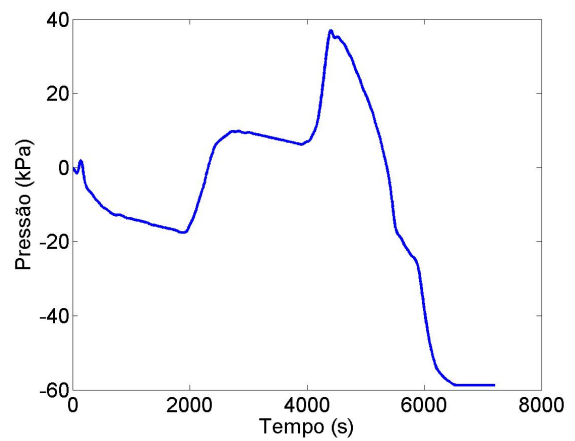


Figura 5.33: Variáveis não medidas realizando o controle com auxílio da trajetória de referência, usando a temperatura de entrada de fluido na camisa como variável manipulada.

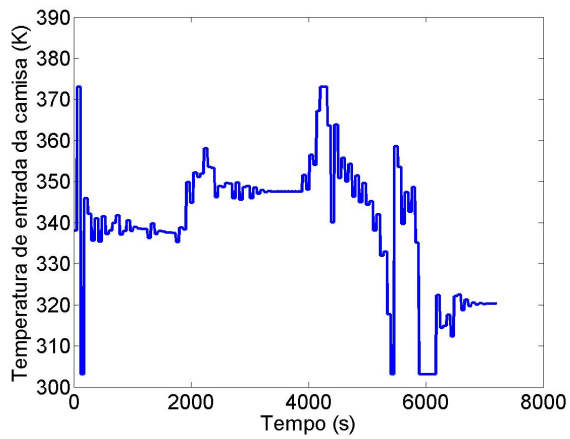
Nota-se na Figura 5.32 (a) que as trajetórias são muito similares, embora seja observado um pequeno desvio entre a temperatura e o *set point*. Para correção desse desvio, o horizonte de controle foi alterado de 5 minutos para 1 minuto, tornando o controle do processo mais rápido. Os resultados podem ser vistos nas Figuras 5.34 e 5.35.



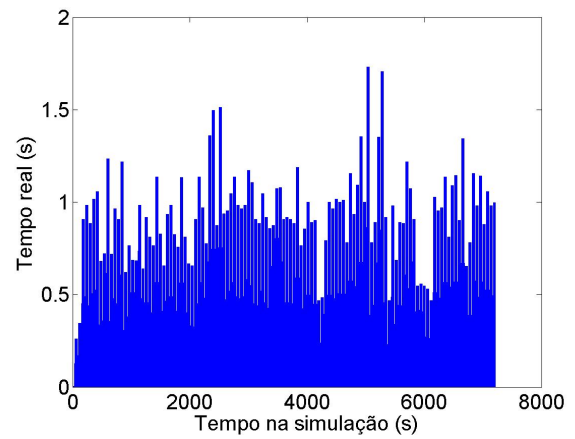
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 5.34: Variáveis operacionais realizando o controle com auxílio da trajetória de referência com o horizonte de controle de 1 minuto, usando a temperatura de entrada de fluido na camisa como variável manipulada.

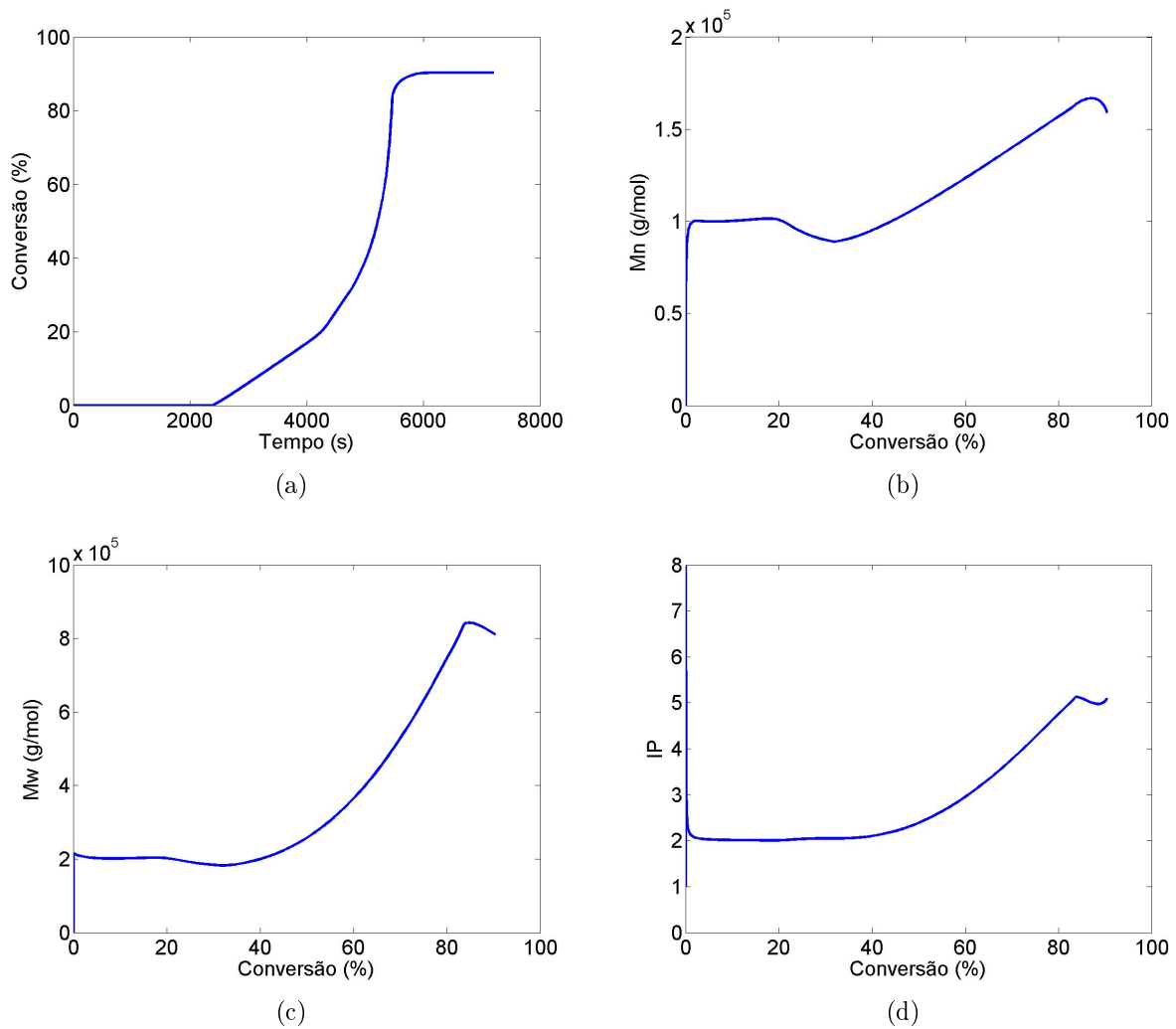


Figura 5.35: Variáveis não medidas realizando o controle com auxílio da trajetória de referência com o horizonte de controle de 1 minuto, usando a temperatura de entrada de fluido na camisa como variável manipulada.

Após o ajuste feito no horizonte de controle, o controlador preditivo foi capaz de controlar a temperatura do meio nas condições simuladas e com grande precisão. É importante observar que o uso de trajetórias de referência é comum em plantas industriais operadas em regime batelada. A desvantagem da técnica é que ela impõe a realização de testes anteriores para garantir que a estratégia operacional permite de fato a obtenção de produto de boa qualidade. No entanto, a vantagem é que ela embute implicitamente na referência as limitações reais existentes para a operação. Como esta foi até agora a estratégia que apresentou maior êxito, é necessário averiguar como esta estratégia se comporta quando dados são alimentados erroneamente. Para isso, simulações foram feitas com o intuito de analisar a robustez da nova estratégia proposta.

### 5.4.1 Robustez da trajetória de referência

Para testar a robustez do MPC utilizando a trajetória de referência proposta, foram realizados sete testes:

- Incerteza no fator de eficiência do iniciador, variando em +/- 20% o valor de referência de 0,6, inicialmente adotado;
- Incerteza no valor de  $UA$ , variando em +/- 20% do valor de referência de 13,4, inicialmente adotado;
- Incerteza no valor de  $UA_a$ , variando em +/- 20% do valor de referência de 0,5, inicialmente adotado;
- Incerteza na quantidade de inibidor presente no meio;
- Mudança no início da trajetória de referência, dando origem a uma outra trajetória, denominada trajetória 1;
- Mudança na parte intermediária da trajetória de referência, dando origem a uma outra trajetória, denominada trajetória 2;
- Mudança no final da trajetória de referência, dando origem a uma outra trajetória, denominada trajetória 3;

Essas simulações foram feitas de duas formas. A primeira por meio da alimentação de valores diferentes para o mesmo parâmetro no modelo do controlador e no modelo que simula o processo real (denominado modelo real). Os parâmetros do modelo do controlador possuem valores fixos, enquanto os parâmetros do modelo real sofreram variações.

O segundo teste de robustez realizado consiste na alteração da trajetória de referência previamente testada. Esse teste tem como objetivo averiguar se o controlador é eficiente quando utiliza trajetórias diferentes mas próximas da obtida experimentalmente. Essa alteração ocorre em três partes, no início, no meio e no fim da trajetória, totalizando três trajetórias diferentes da original.

#### Fator de eficiência do iniciador ( $f$ )

O primeiro teste de robustez foi feito variando o fator de eficiência do iniciador. Três simulações foram realizadas: a primeira com o fator de eficiência igual em ambos os modelos, a segunda com a fator de eficiência do modelo real 20% menor do que o do modelo do controlador e a terceira com  $f$  do modelo real 20% maior. Os resultados dessas simulações podem ser vistos nas Figuras 5.36 e 5.37.

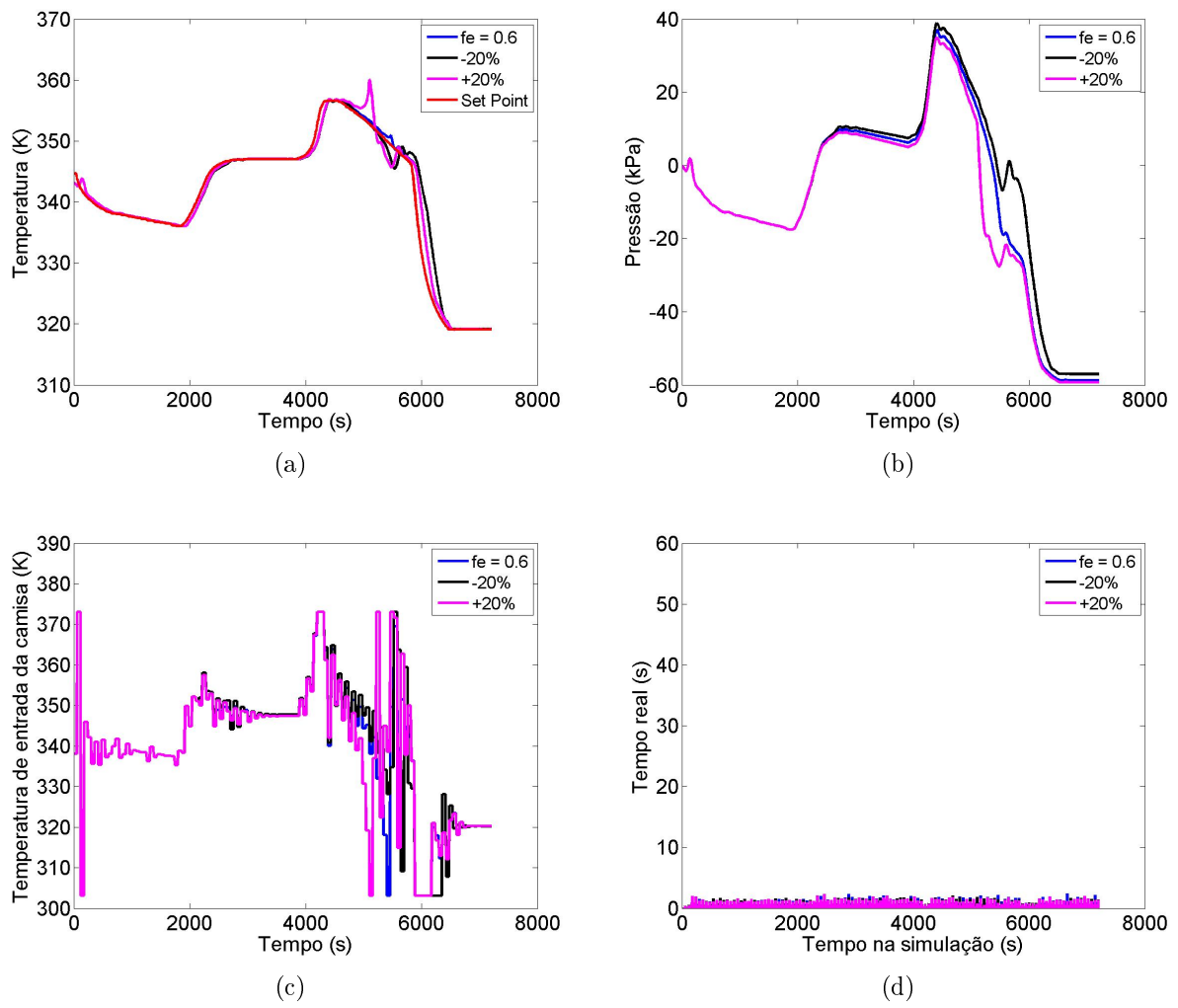


Figura 5.36: Resposta das variáveis operacionais quando se simulam incertezas no fator de eficiência  $f$ , usando a temperatura de entrada de fluido na camisa como variável manipulada.

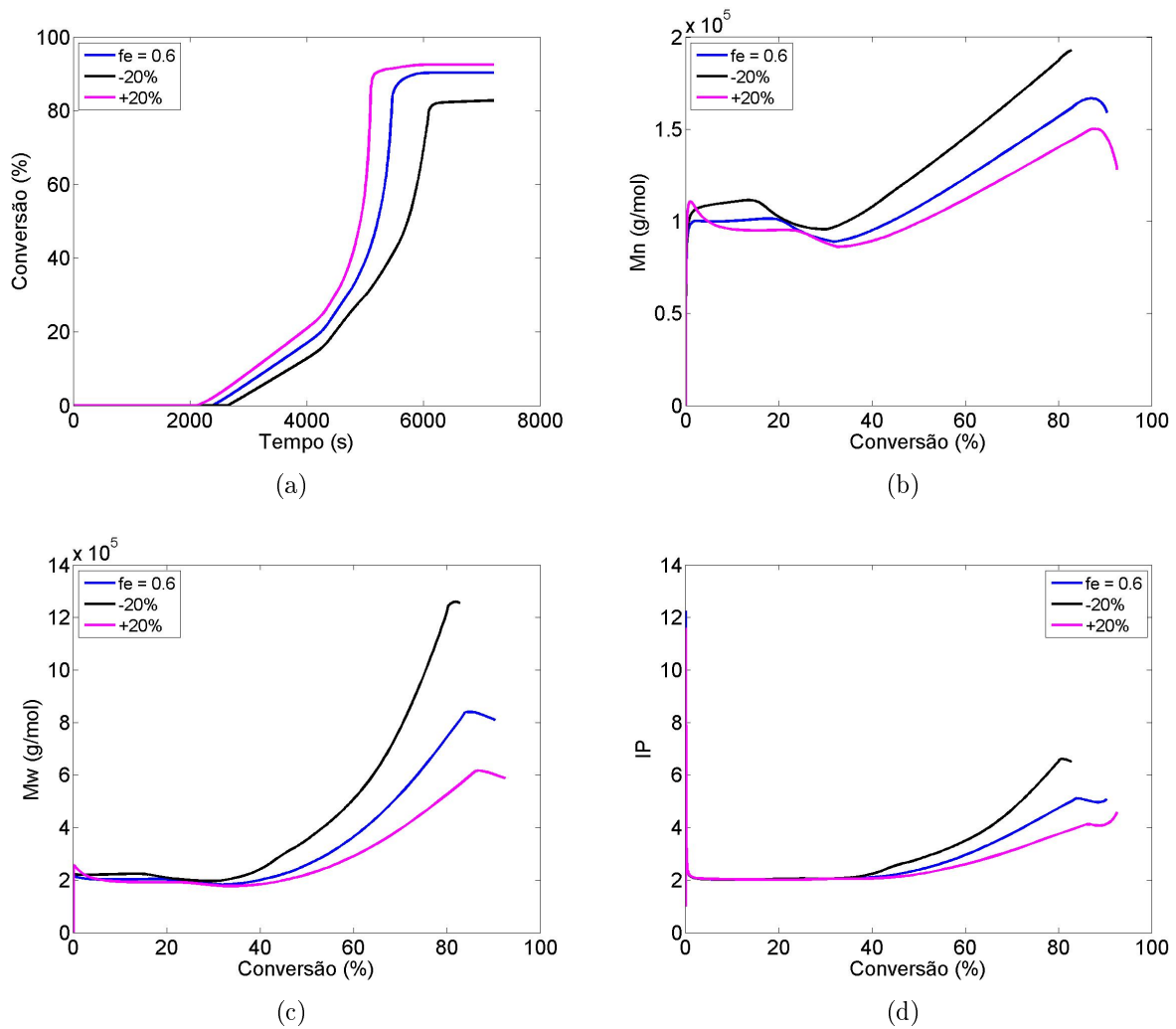


Figura 5.37: Resposta das variáveis não medidas quando de simulam incertezas no fator de eficiência  $f$ , usando a temperatura de entrada de fluido na camisa como variável manipulada.

Nas condições simuladas, mesmo havendo uma incerteza considerável no valor de  $f$ , o controlador foi capaz de controlar a temperatura do meio adequadamente, como pode ser visto na Figura 5.36 (a). Contudo, vale a pena ressaltar que a dinâmica do iniciador exerce influência significativa sobre o polímero formado. Na Figura 5.37 pode ser visto que a mudança na eficiência do iniciador altera de maneira significativa todas as variáveis ligadas à qualidade do produto final. Isso mostra que a ação do controlador nessas condições é robusta, mas que a operação da planta não é. Vê-se claramente que oscilações de eficiência do iniciador pode explicar as mudanças de  $M_w$  e  $M_n$  apresentadas na seção 3.5

## Coefficiente global de troca térmica (UA)

Os testes para analisar o comportamento do controlador frente a incertezas de UA foram feitos de maneira semelhante aos realizados para o fator de eficiência  $f$ . Também foram realizadas uma simulação com igualdade de valores de UA nos modelos e outras duas com uma diferença de 20% para mais e para menos com relação ao valor do parâmetro no modelo do controlador. Os resultados das três simulações estão dispostos nas Figuras 5.38 e 5.39.

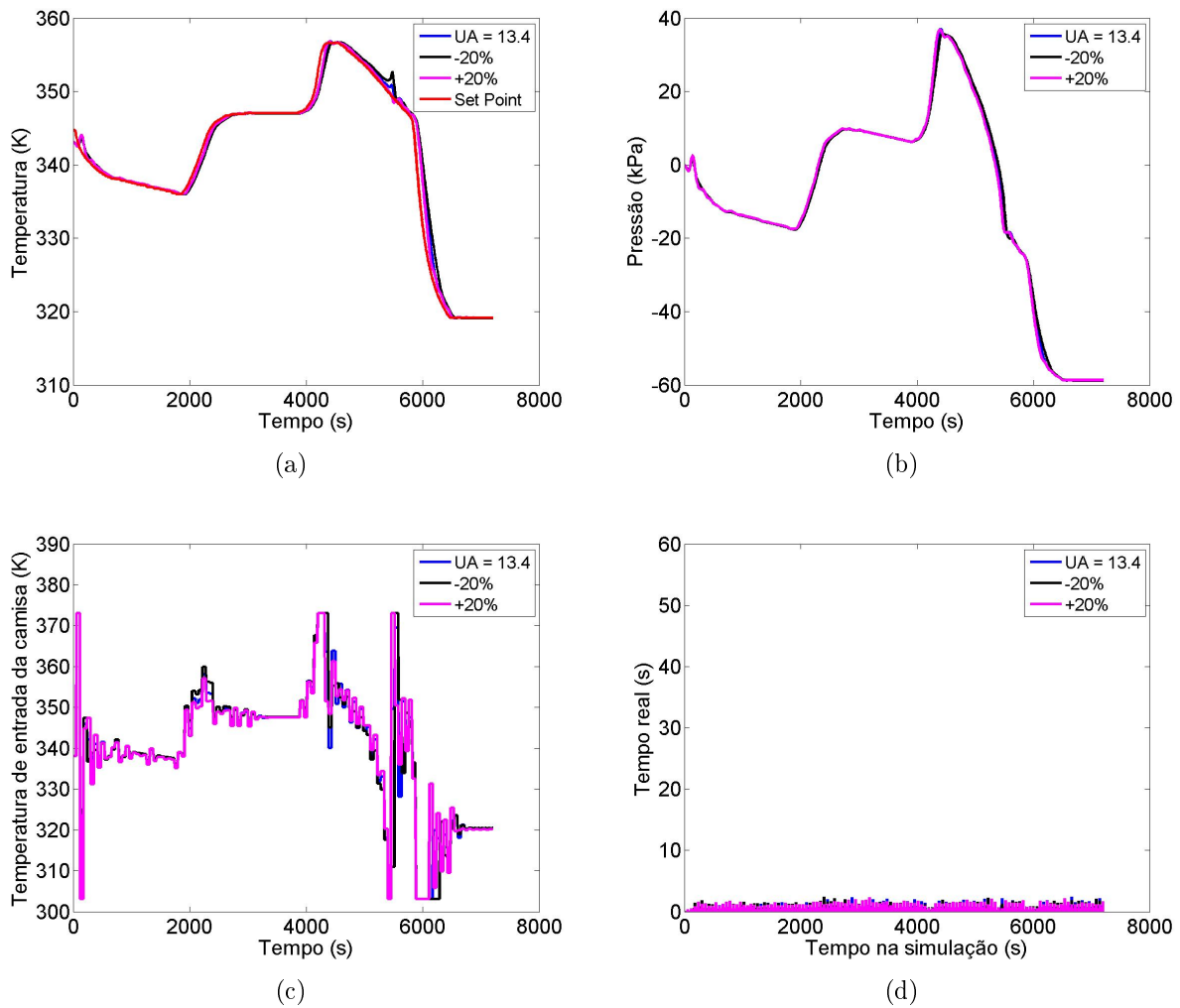


Figura 5.38: Resposta das variáveis operacionais quando se simulam incertezas em UA, usando a temperatura de entrada de fluido na camisa como variável manipulada.

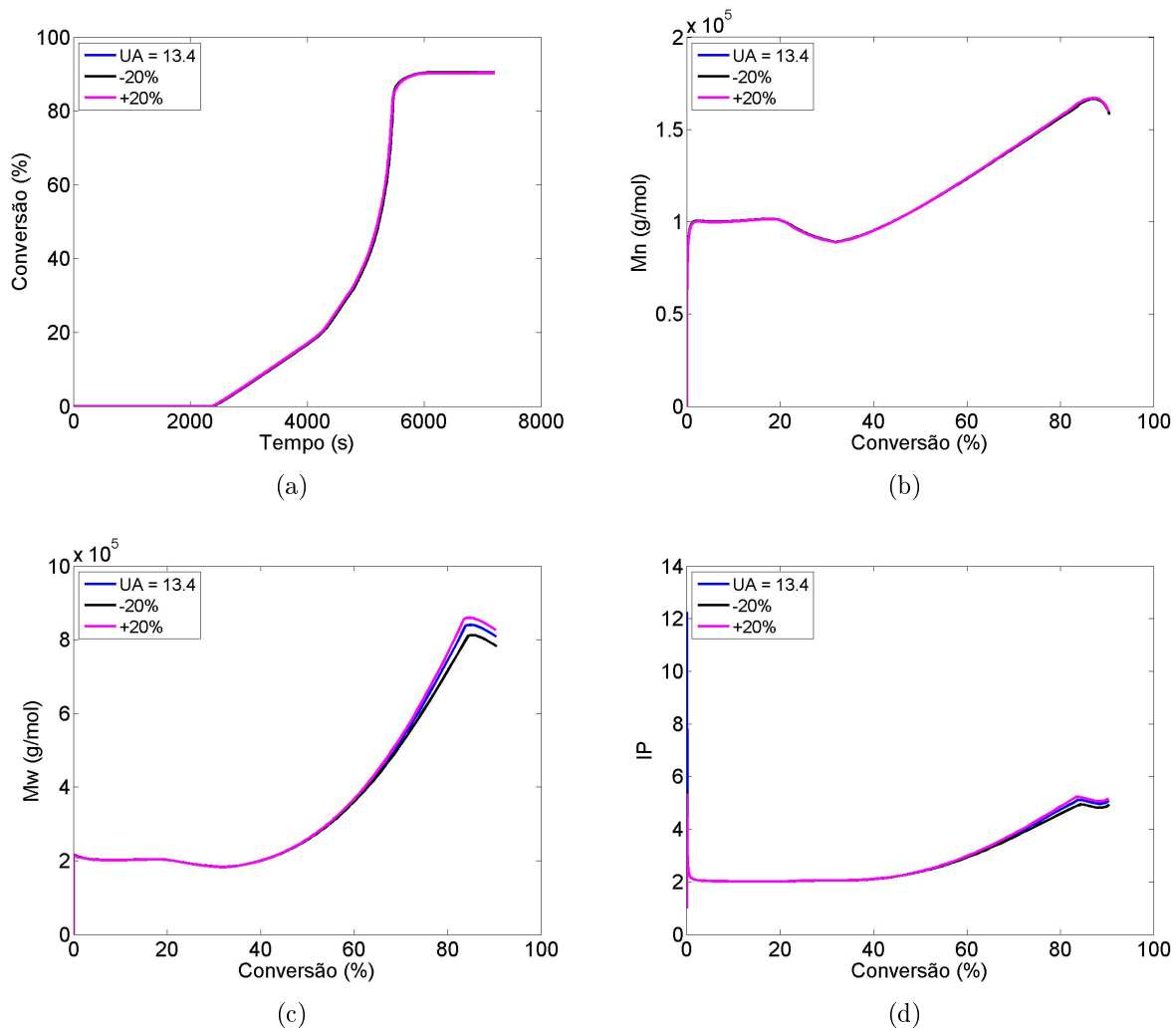


Figura 5.39: Resposta das variáveis não medidas quando se simulam incertezas em UA, usando a temperatura de entrada de fluido na camisa como variável manipulada.

Analisando as Figuras 5.38 e 5.39, pode-se afirmar que as incertezas de UA não interferem de maneira significativa nem no desempenho do controlador nem nas variáveis de interesse do polímero final. Esse resultado é particularmente relevante, pois incertezas no valor de UA são esperadas na prática.

### Coeficiente global de troca térmica com o ambiente ( $(UA)_a$ )

As simulações feitas imprimindo incertezas sobre o parâmetro  $(UA)_a$  foram realizadas da mesma maneira que as simulações anteriores, com incertezas de mais ou menos 20% do valor originalmente utilizado. Sabendo que as incertezas de UA não interferiram no desempenho do controlador nem no comportamento das demais variáveis, é esperado que  $(UA)_a$  também não interfira, uma vez que este último possui magnitude bem inferior à UA. Esse comportamento esperado para estas simulações



são confirmados nas Figuras 5.40 e 5.41.

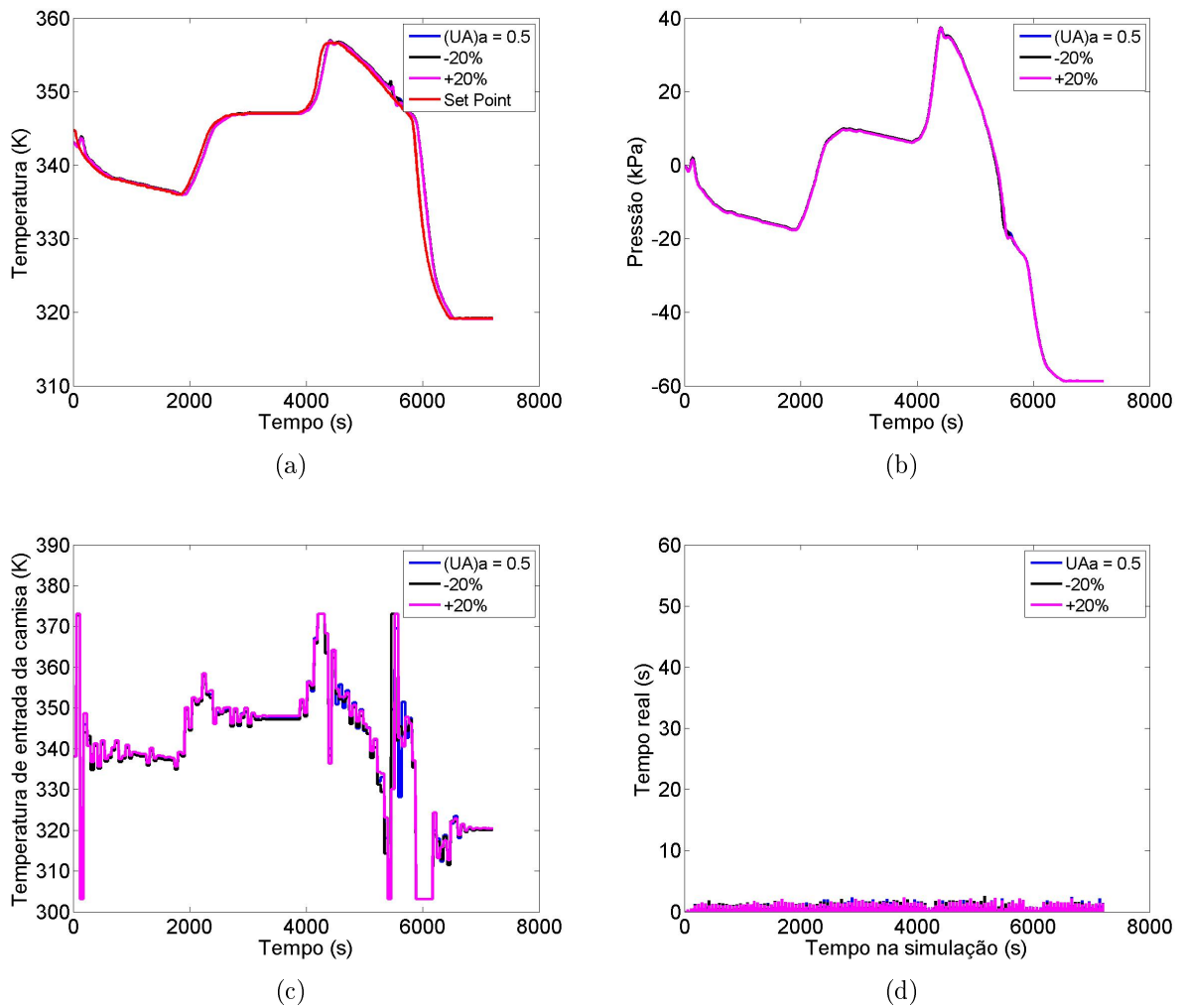


Figura 5.40: Resposta das variáveis operacionais quando se simulam incertezas em  $(UA)_a$ , usando a temperatura de entrada de fluido na camisa como variável manipulada.

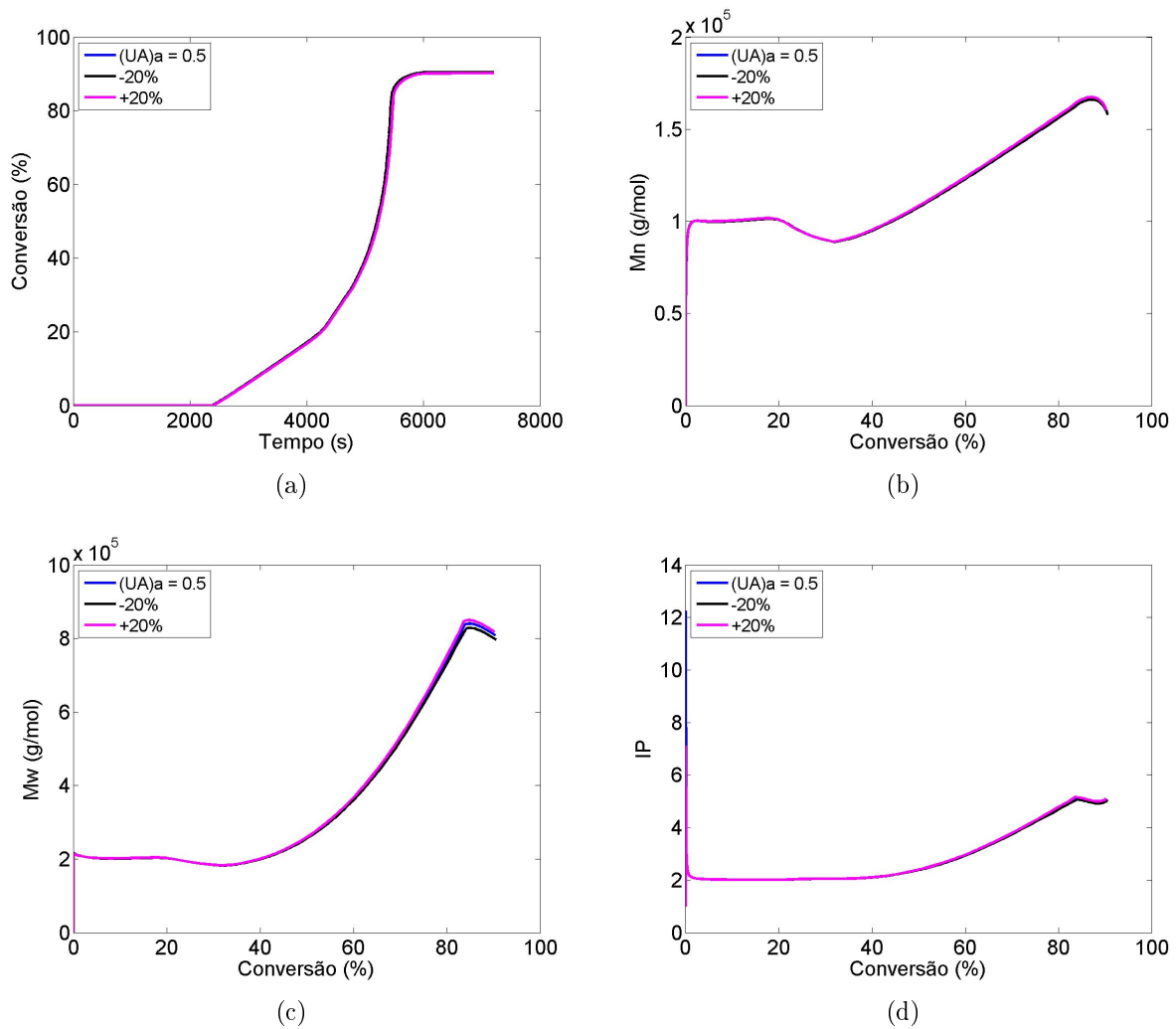


Figura 5.41: Resposta das variáveis não medidas quando se simulam incertezas em  $(UA)_a$ , usando a temperatura de entrada de fluido na camisa como variável manipulada.

### Quantidade de inibidor

Para analisar a robustez do controlador em relação às incertezas das quantidades de inibidor presente no meio, foram realizadas cinco simulações alimentando diferentes quantidades de inibidor no modelo real, enquanto que no modelo do controlador a quantidade de inibidor alimentada foi sempre igual a 100 ppm. As quantidades de inibidor alimentadas no modelo real foram 0, 10, 100, 500 e 1000ppm. Os resultados das simulações estão apresentados nas Figuras 5.42 e 5.43.

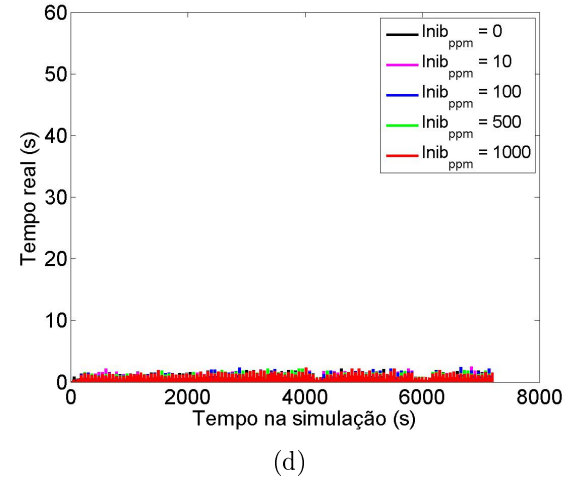
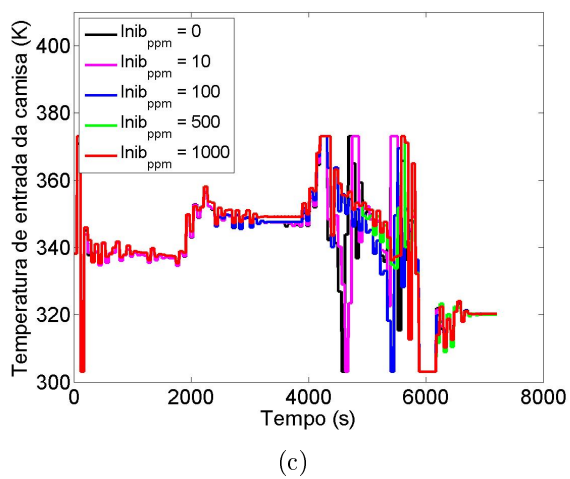
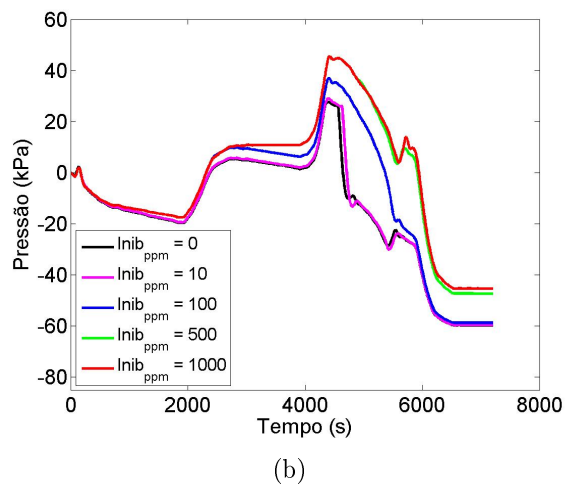
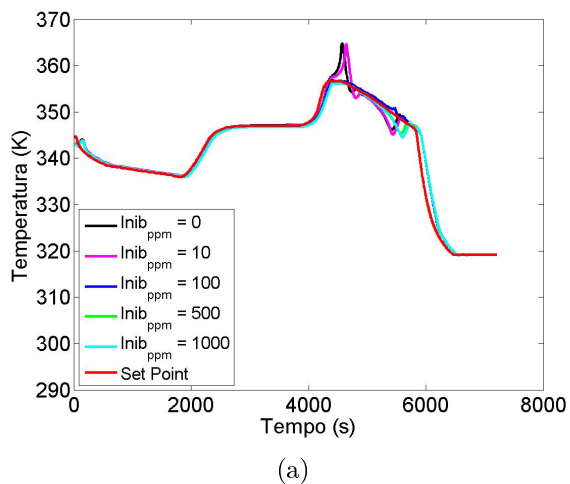


Figura 5.42: Resposta das variáveis operacionais quando se simulam incertezas na quantidade de inibidor, usando a temperatura de entrada de fluido na camisa como variável manipulada.

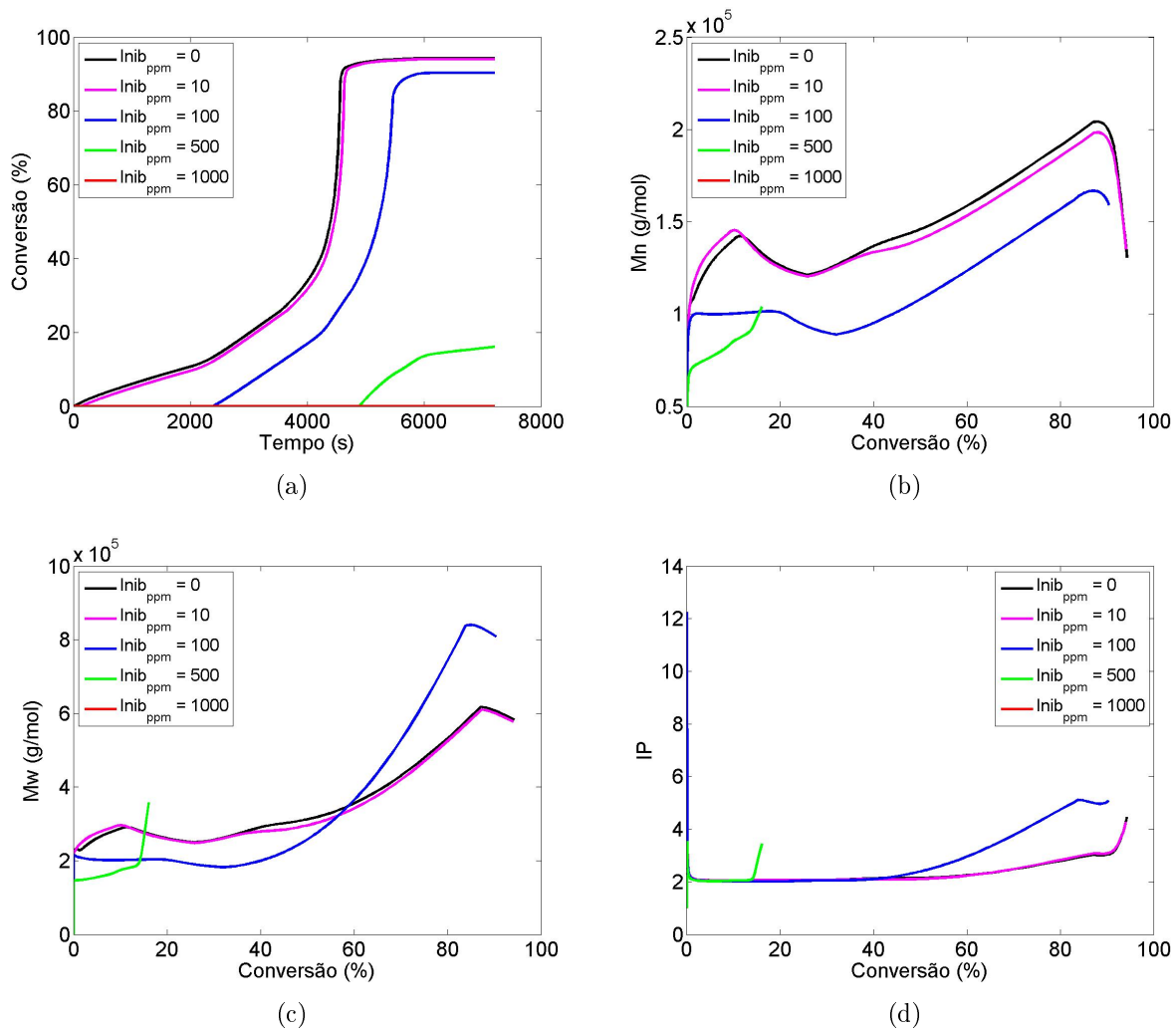


Figura 5.43: Resposta das variáveis não medidas quando se simulam incertezas na quantidade de inibidor, usando a temperatura de entrada de fluido na camisa como variável manipulada.

A quantidade de inibidor não afetou o desempenho do controlador de maneira significativa, como pode ser visto na Figura 5.42 (a). O único efeito relevante ocorreu nas simulações em que o modelo real foi alimentado com 0 e 10 ppm de inibidor, apresentando um desvio na temperatura que chegou a aproximadamente 9 K acima do estipulado pela trajetória. Já quando o modelo real foi alimentado com grandes quantidades de inibidor não houve tempo hábil para que a reação chegasse a uma conversão elevada (vide Figura 5.43). Portanto, apesar da operação robusta do controlador, o desempenho da planta não é robusto, porque ocorrem variações pronunciadas das variáveis de qualidade nessas condições.

## Trajétória 1

A trajetória 1 foi criada alterando a primeira parte da trajetória de referência obtida experimentalmente. O valor da trajetória permaneceu constante e igual a 343 K nos primeiros 37 minutos de reação. Após esse tempo, foi usada a trajetória de referência original. As respostas das variáveis de interesse estão dispostos nas Figuras 5.44 e 5.45. Observa-se que os desempenhos do controlador e da planta são robustos para modificações na região inicial da trajetória da temperatura, já que a operação é em grande parte definida pela fase do efeito gel.

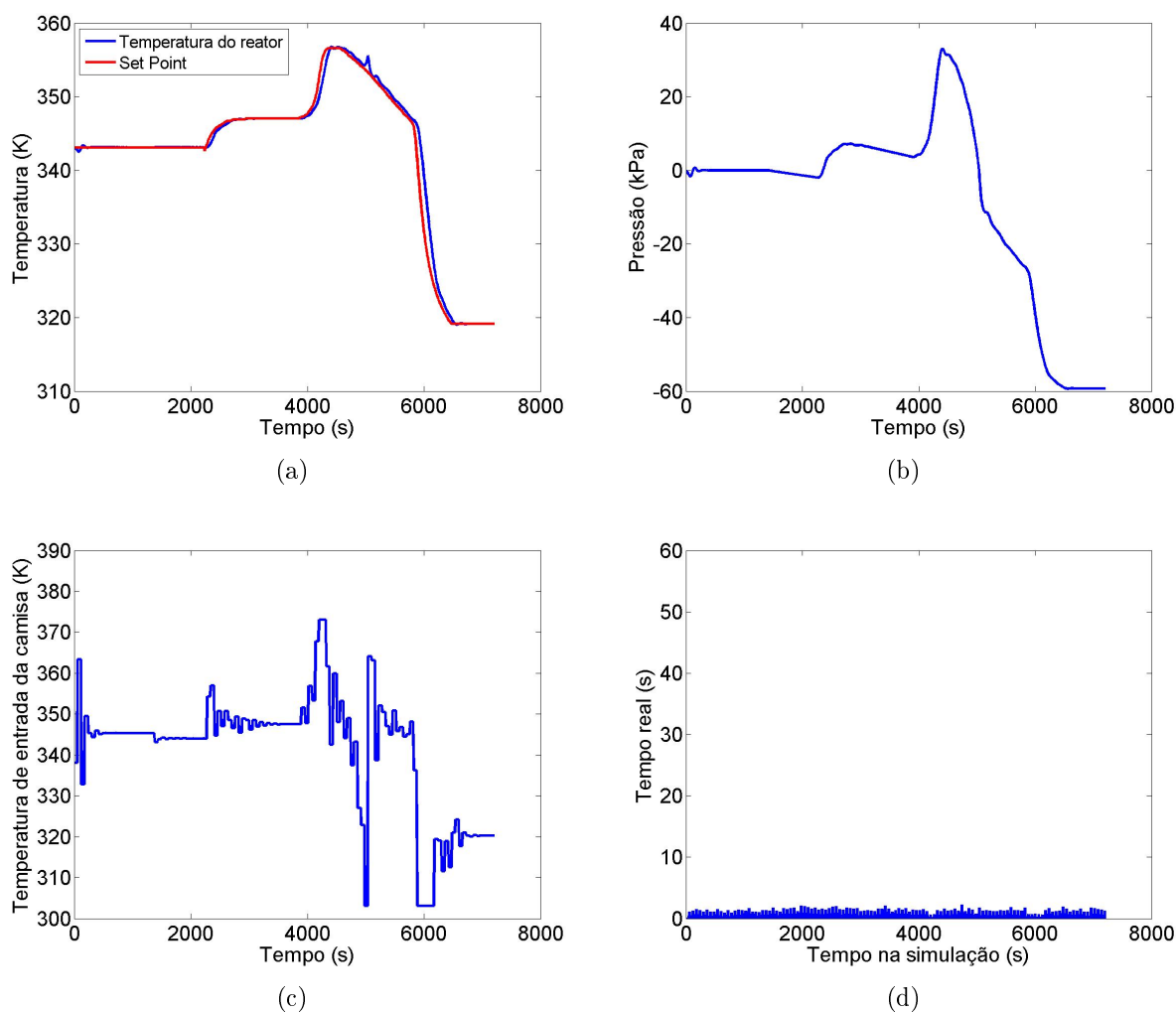


Figura 5.44: Resposta das variáveis operacionais quando se utiliza a trajetória 1 como referência, usando a temperatura de entrada de fluido na camisa como variável manipulada.

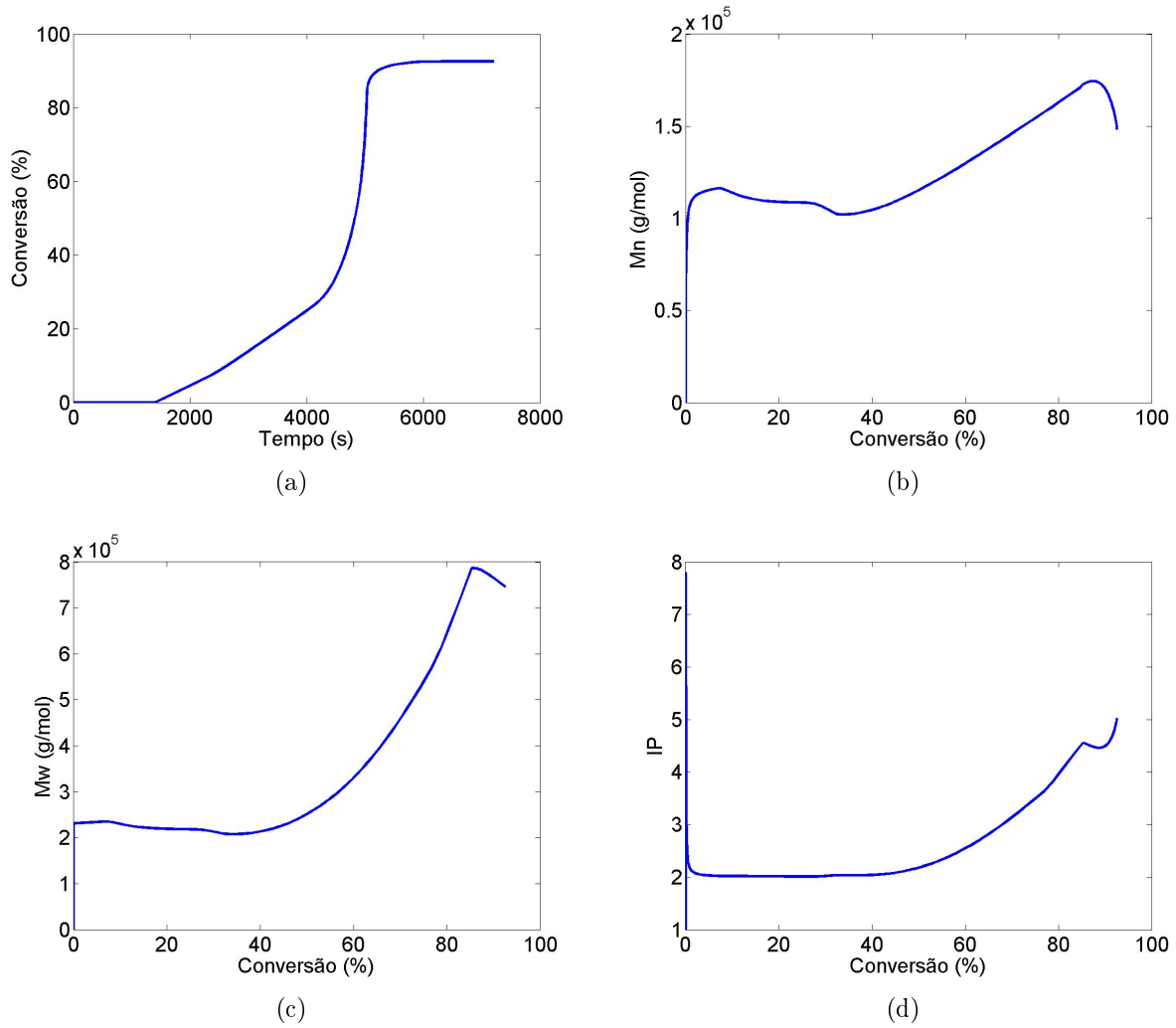


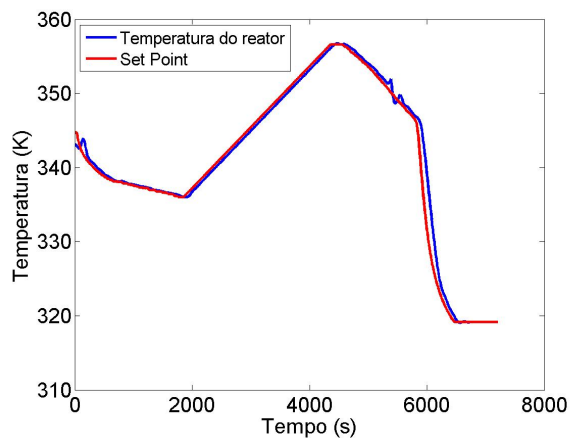
Figura 5.45: Resposta das variáveis não medidas quando se utiliza a trajetória 1 como referência, usando a temperatura de entrada de fluido na camisa como variável manipulada.

## Trajetoária 2

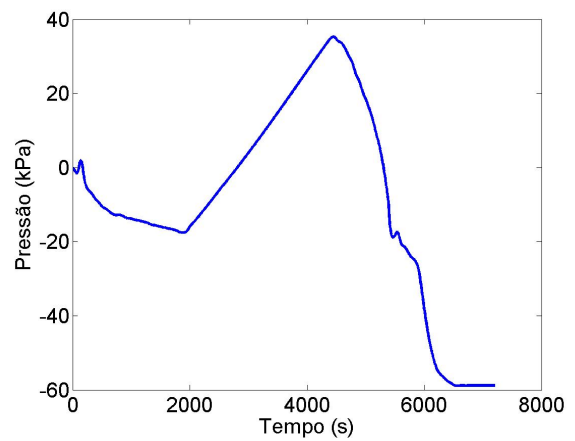
Para construir a trajetória 2, o trecho entre os tempos de 1865 e 4365s foi alterado. Este trecho foi substituído pela Equação 5.5 (em que  $t$  é o tempo em segundos e  $T$  é a temperatura em kelvin), enquanto o resto da trajetória permaneceu inalterada.

$$T = 0,0082t + 320,31 \left\{ \text{se, } 1865s < t < 4365s \right. \quad (5.5)$$

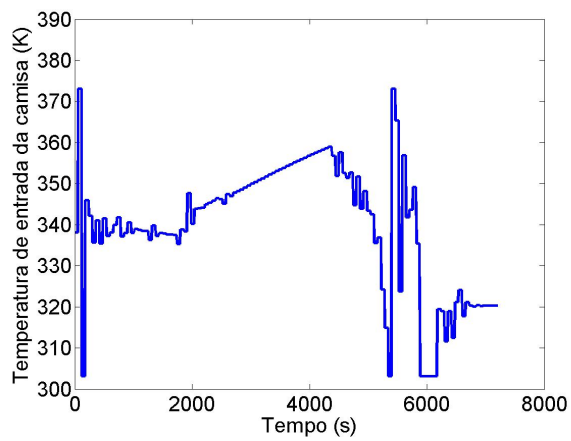
Os resultados dessa simulação são apresentadas nas Figuras 5.46 e 5.47. Como no caso anterior, observa-se que os desempenhos do controlador e da planta são robustos para mudanças não muito pronunciadas de referência, mesmo nas condições do efeito gel.



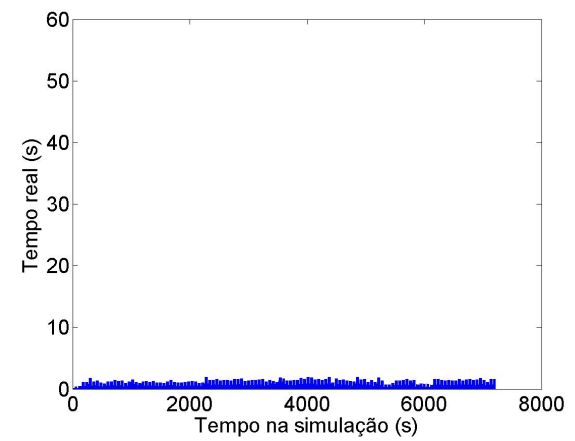
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 5.46: Resposta das variáveis operacionais quando se utiliza a trajetória 2 como referência, usando a temperatura de entrada de fluido na camisa como variável manipulada.

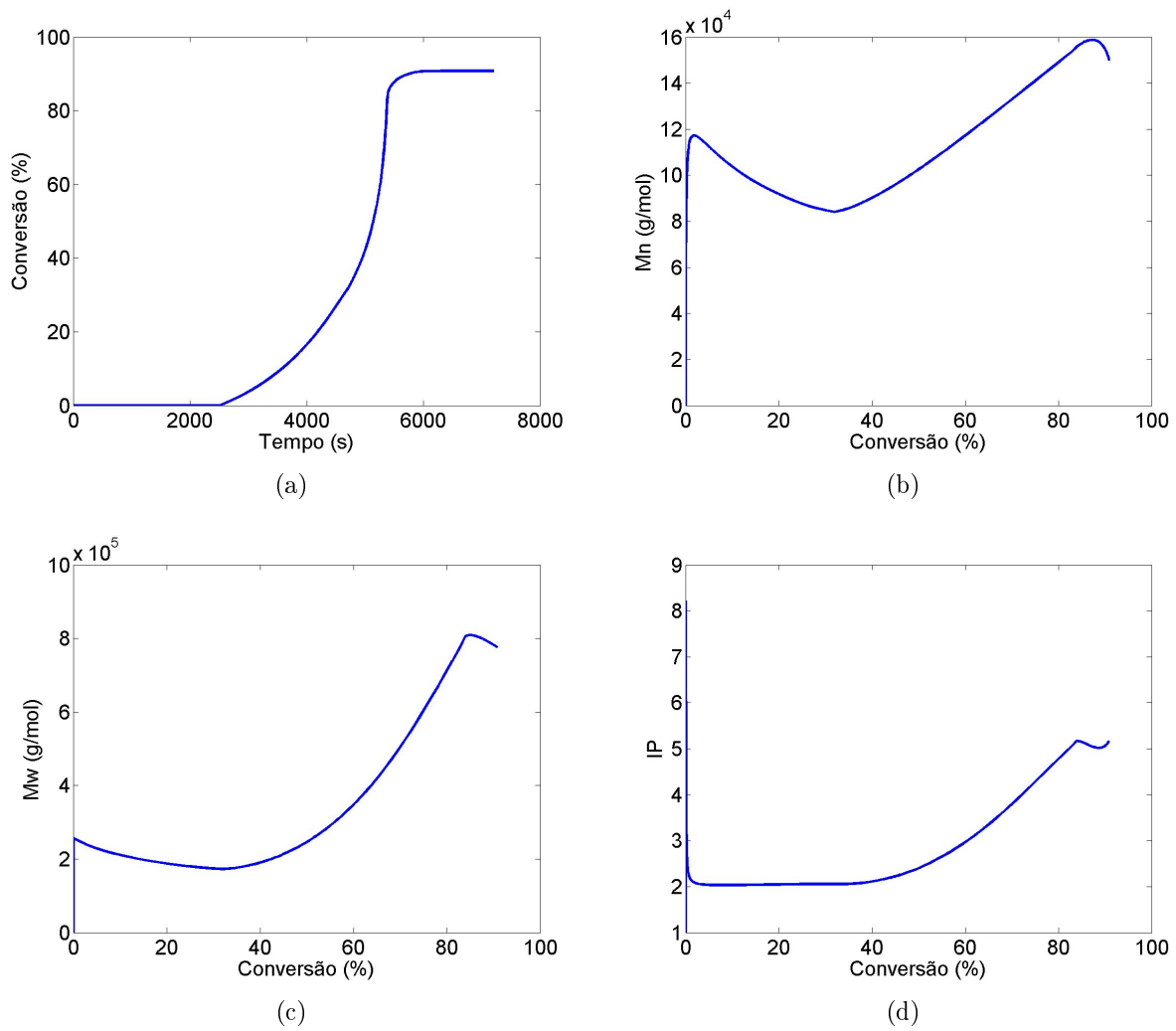


Figura 5.47: Resposta das variáveis não medidas utilizando a trajetória 2 como referência, usando a temperatura de entrada de fluido na camisa como variável manipulada.

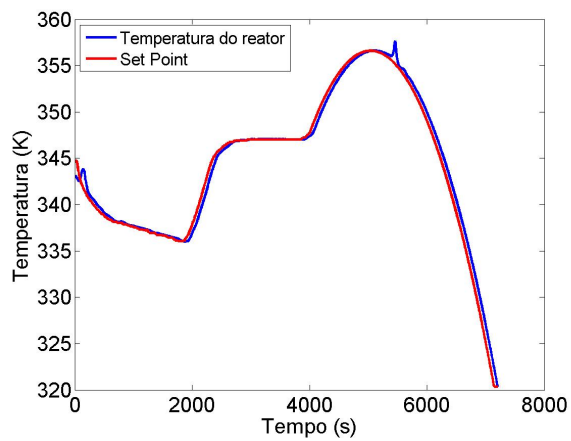
### Trajetoória 3

A trajetória 3 foi criada por meio da substituição do trecho da trajetória experimental a partir do instante 3990 s até o fim da reação no instante 7200 s, pela Equação 5.6.

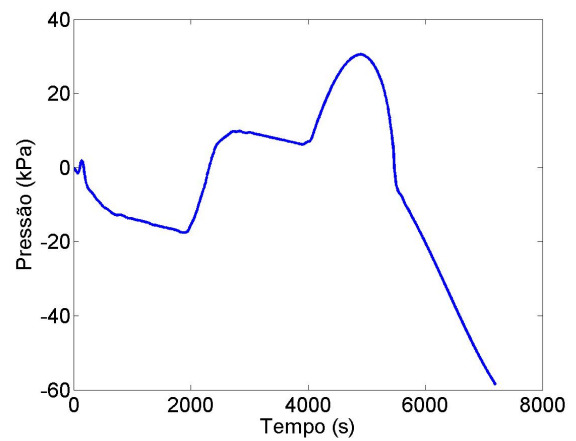
$$T = -8.10^{-6}t^2 + 0,0835t + 143,84 \left\{ \text{se, } t > 3990s \right. \quad (5.6)$$

Nas Figuras 5.48 e 5.49 estão dispostos os resultados dessa simulação. Verifica-se uma vez mais que os desempenhos do controlador e da planta são robustos para mudanças não muito pronunciadas de trajetória de referência.

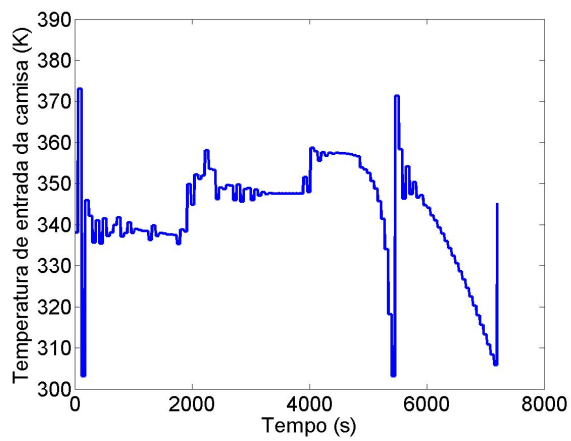




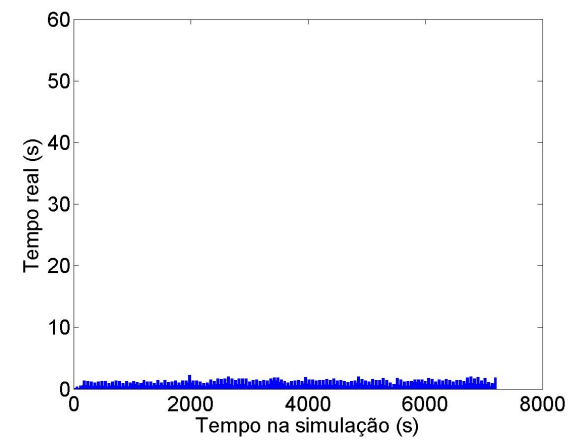
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 5.48: Resposta das variáveis operacionais quando se utiliza a trajetória 3 como referência, usando a temperatura de entrada de fluido na camisa como variável manipulada.

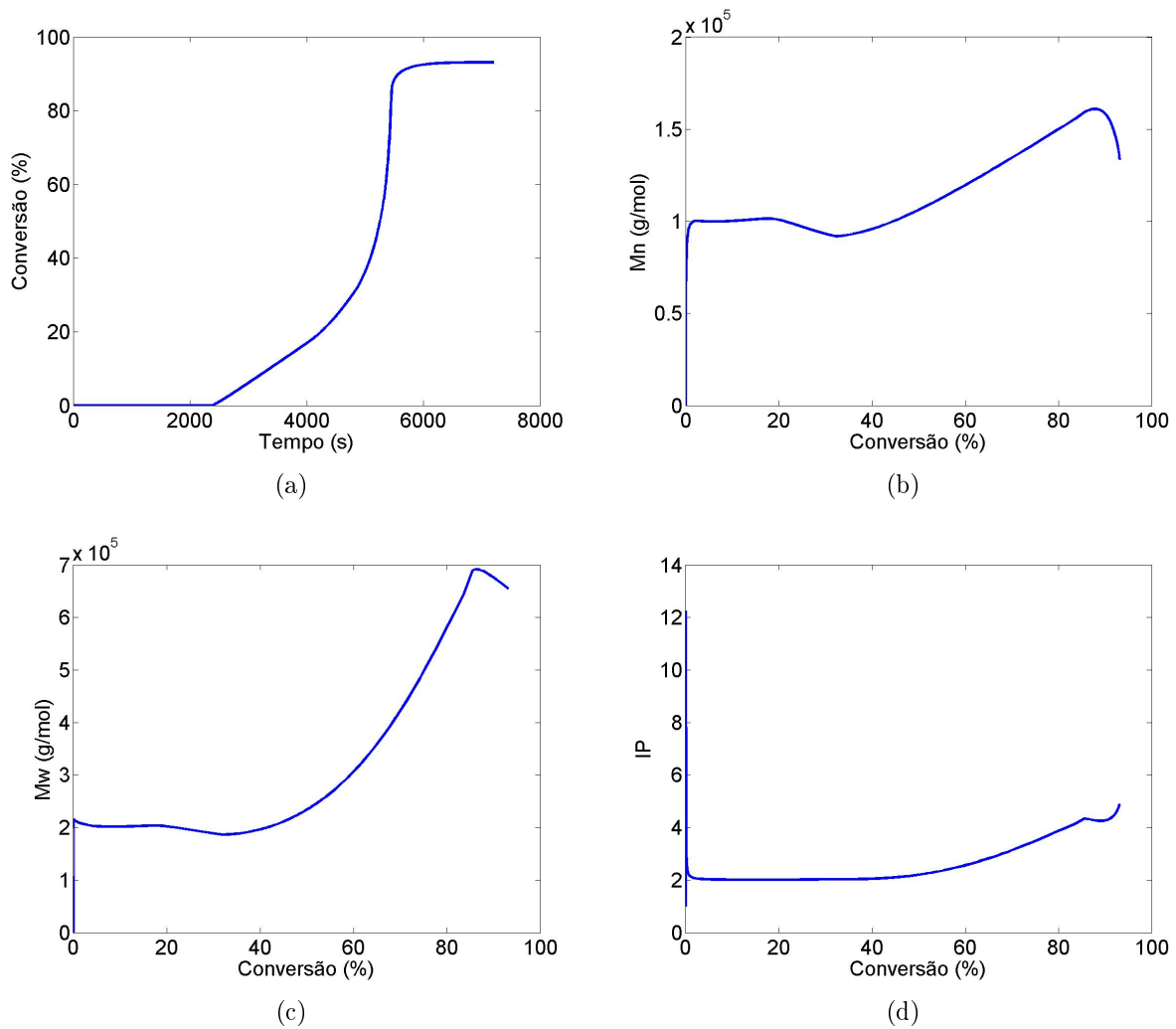


Figura 5.49: Resposta das variáveis não medidas quando se utiliza a trajetória 3 como referência, usando a temperatura de entrada de fluido na camisa como variável manipulada.

O controle realizado utilizando as três trajetórias criadas a partir da trajetória experimental original resultaram em êxito das ações de controle, provando que é possível realizar o controle da temperatura utilizando trajetórias próximas da obtida experimentalmente. A possibilidade de mudar a trajetória de referência sem que ocorra o descontrole térmico permite a manipulação das propriedades do produto final obtido, o que torna esta abordagem extremamente interessante para o controle do processo.

## 5.5 Validação do modelo com novos dados experimentais

Em função do sucesso da aplicação da rotina de controle de temperatura em diferentes trajetórias e utilizando parâmetros distintos dos reais, tornou-se necessário validar o modelo com dados experimentais. Para a obtenção das variáveis necessárias para a validação foram utilizadas duas técnicas: a cromatografia gasosa (GC) e a cromatografia de permeação em gel (GPC). O GC foi utilizado para determinar a quantidade de monômero residual no produto final, e conseqüentemente, a conversão. Já o GPC foi usado para quantificar a distribuição de massas molares do produto final.

O polímero gerado a partir de duas reações foram avaliados por essas duas técnicas. Ambas as reações seguiram a receita básica já descrita nesse trabalho, diferindo uma da outra apenas em relação à rotação do impelidor. A primeira reação começou sob uma agitação de 800 rpm, após 10 minutos a rotação foi diminuída para 600 rpm. Na segunda reação a agitação se manteve igual a 800 rpm durante todo o tempo. Em função das diferentes velocidades de agitação, foram obtidas diferentes trajetórias da temperatura.

Os resultados das análises do polímero formado e a simulação da primeira reação podem ser vistos na Figura 5.50. A conversão, apresentada na Figura 5.50 (a), apresentou um erro de 6,8% entre o valor experimental e simulado. Já Mn e Mw apresentaram erros de 34% e 13,5%, respectivamente. Os resultados podem ser considerados bons e parecem indicar que o efeito vítreo está supervalorizado no modelo, o que justifica a obtenção de menores conversões finais.

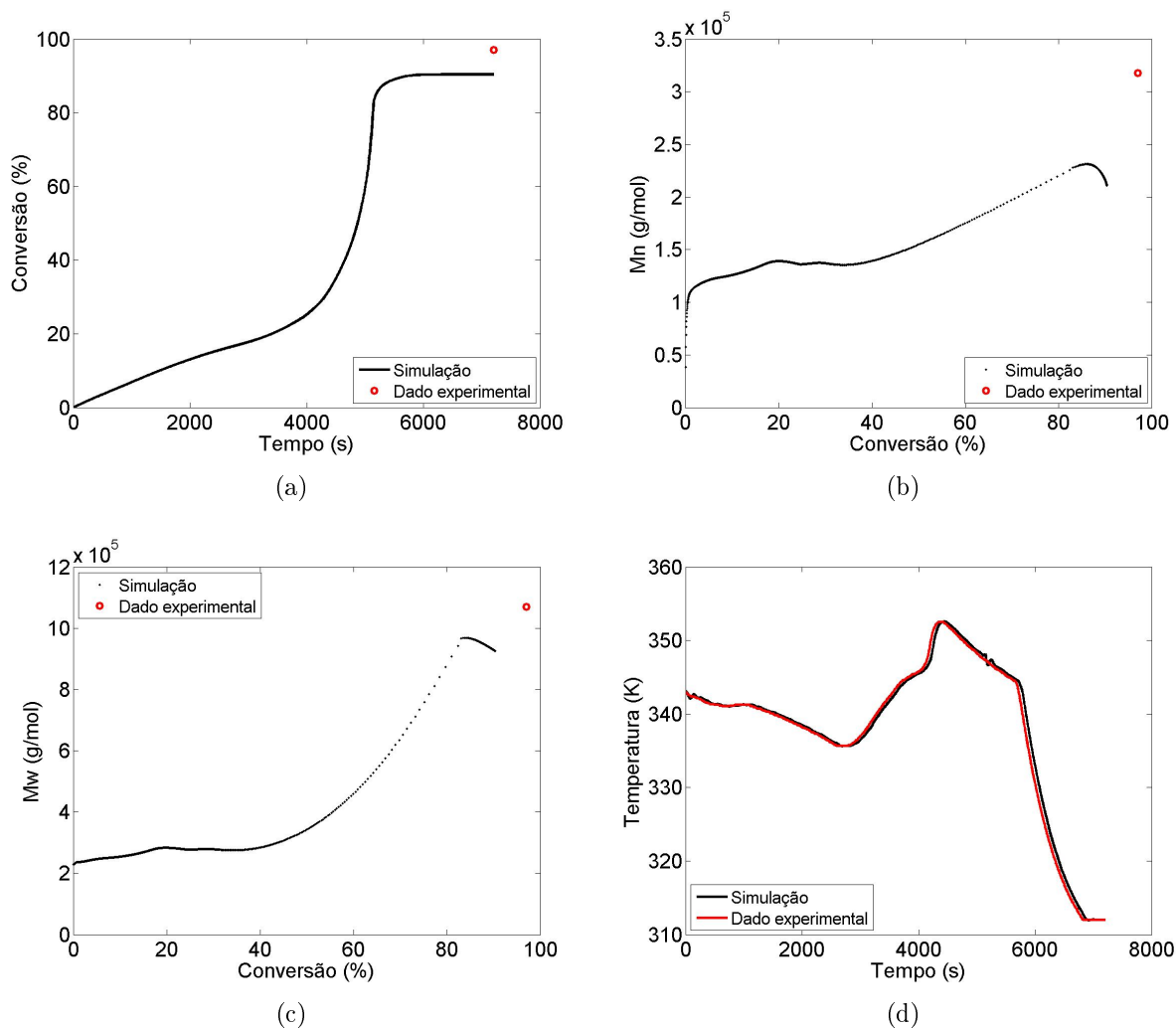


Figura 5.50: Validação do modelo utilizando os dados da primeira reação.

Os resultados da validação para a segunda reação são apresentados na Figura 5.51. Neste caso os resultados de conversão e Mn são novamente bons, mas os dados de Mw estão subestimados. Os resultados apresentados nas Figuras 5.50 e 5.51 são semelhantes ao já apresentados no capítulo 3 ao validar o modelo com os dados da literatura e parecem indicar que o modelo superestima o efeito da temperatura sobre o efeito gel, já que os valores experimentais nas duas reações foram similares e os dados calculados variaram muito com a modificação do perfil de temperatura. Portanto, a planta real parece um pouco mais robusta que a planta simulada.

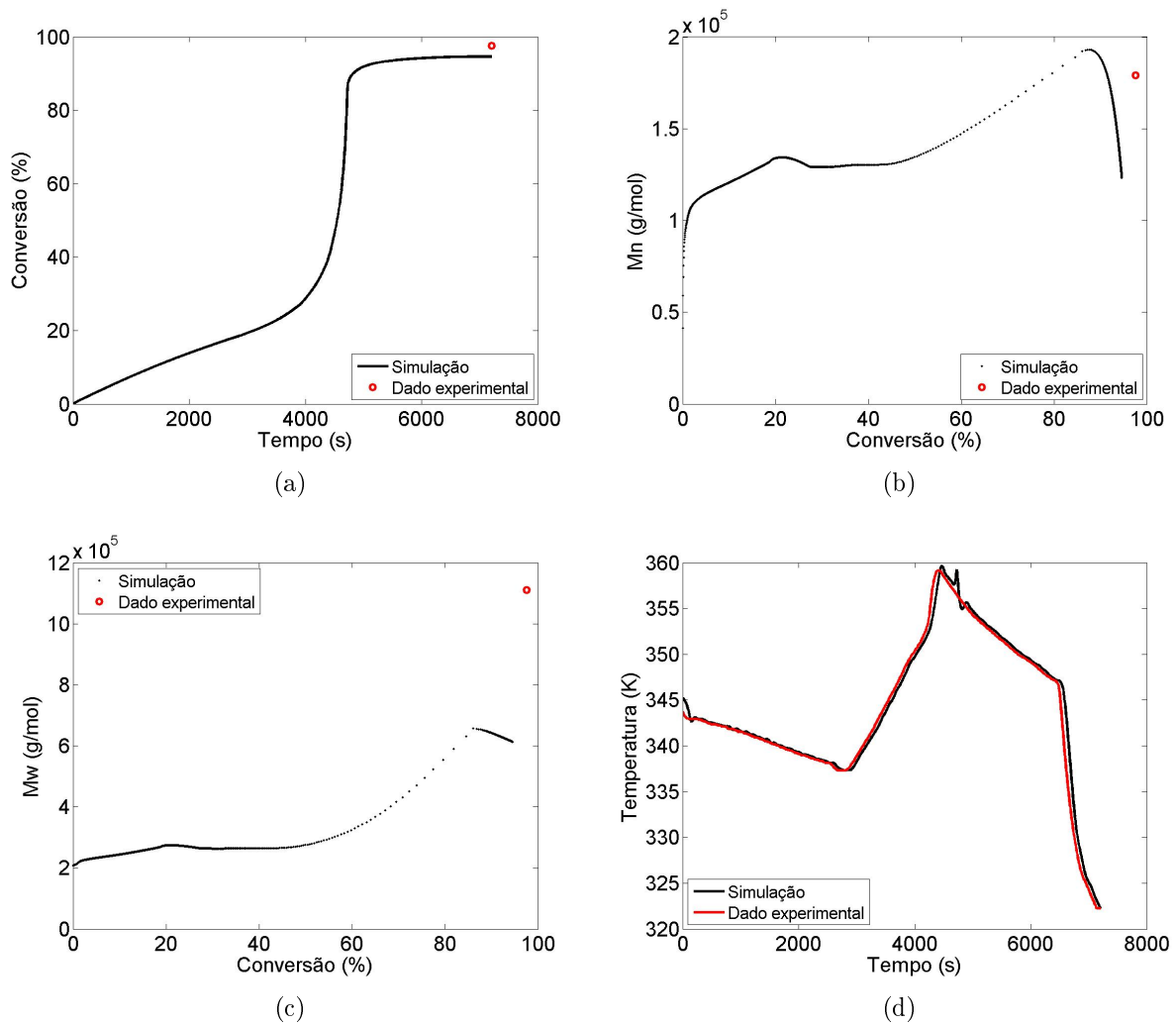


Figura 5.51: Validação do modelo utilizando os dados da segunda reação.

## 5.6 Trajetória de referência da temperatura e pressão

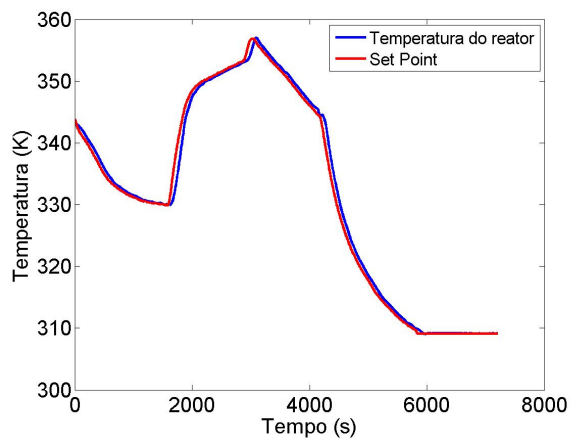
Em função da excelente resposta do controlador às diferentes perturbações causadas em diversos parâmetros do modelo e às alterações na trajetória de referência, foram realizadas simulações alterando a função objetivo, para que fosse possível realizar o controle da pressão e da temperatura ao mesmo tempo. O controle de pressão pode ser conveniente por motivos de segurança operacional e para ponderar as taxas de consumo de monômero, que perturbam a operação do processo. A função objetivo, antes composta apenas pelo quadrado do erro da temperatura, agora apresenta também o quadrado do erro da pressão com pesos multiplicando cada termo. A nova

função objetivo pode ser vista na Equação 5.7.

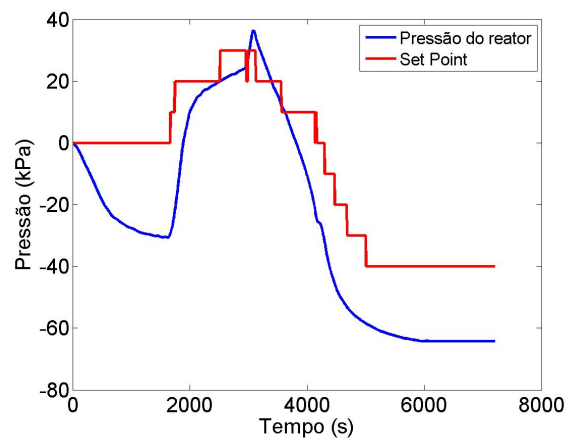
$$F = w_T(T - T_{set})^2 + w_P(P - P_{set})^2 \quad (5.7)$$

onde  $w_T$  e  $w_P$  são, respectivamente, os pesos atribuídos aos quadrados dos erros da temperatura e da pressão, sendo a soma dos pesos sempre igual a 1.  $P_{set}$  é o *set point* da pressão.

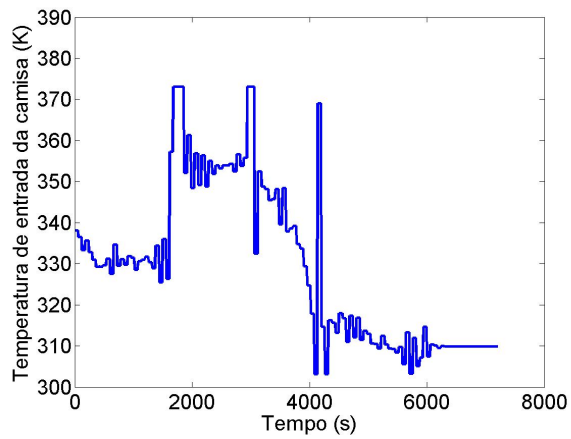
Para avaliar a viabilidade de implementação dessa estratégia, foram empregados diferentes pesos na função objetivo. As simulações realizadas nessa etapa da pesquisa utilizam uma trajetória de referência distinta da utilizada nas simulações anteriores, pois a trajetória experimental da pressão no experimento passado não pôde ser obtida por problemas na medição desta variável. A primeira simulação possui peso para a temperatura igual a 1 e, conseqüentemente, o peso para a pressão igual a 0. O resultado dessa simulação é visto nas Figuras 5.52 e 5.53. Como já esperado, não é possível controlar o perfil de pressão nessa condição.



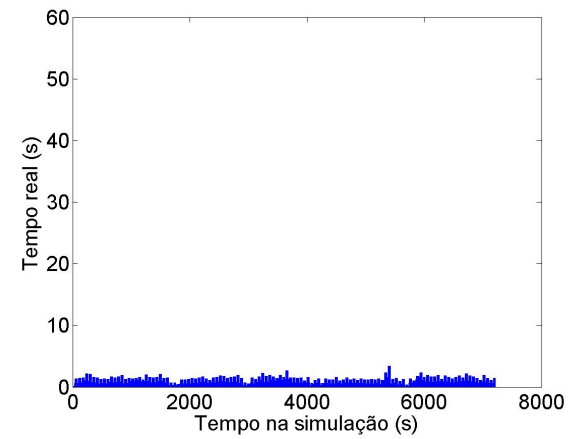
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 5.52: Resposta das variáveis operacionais com  $w_T = 1$  e  $w_P = 0$  e controle simultâneo de pressão e temperatura, manipulando a temperatura de entrada de fluido na camisa.

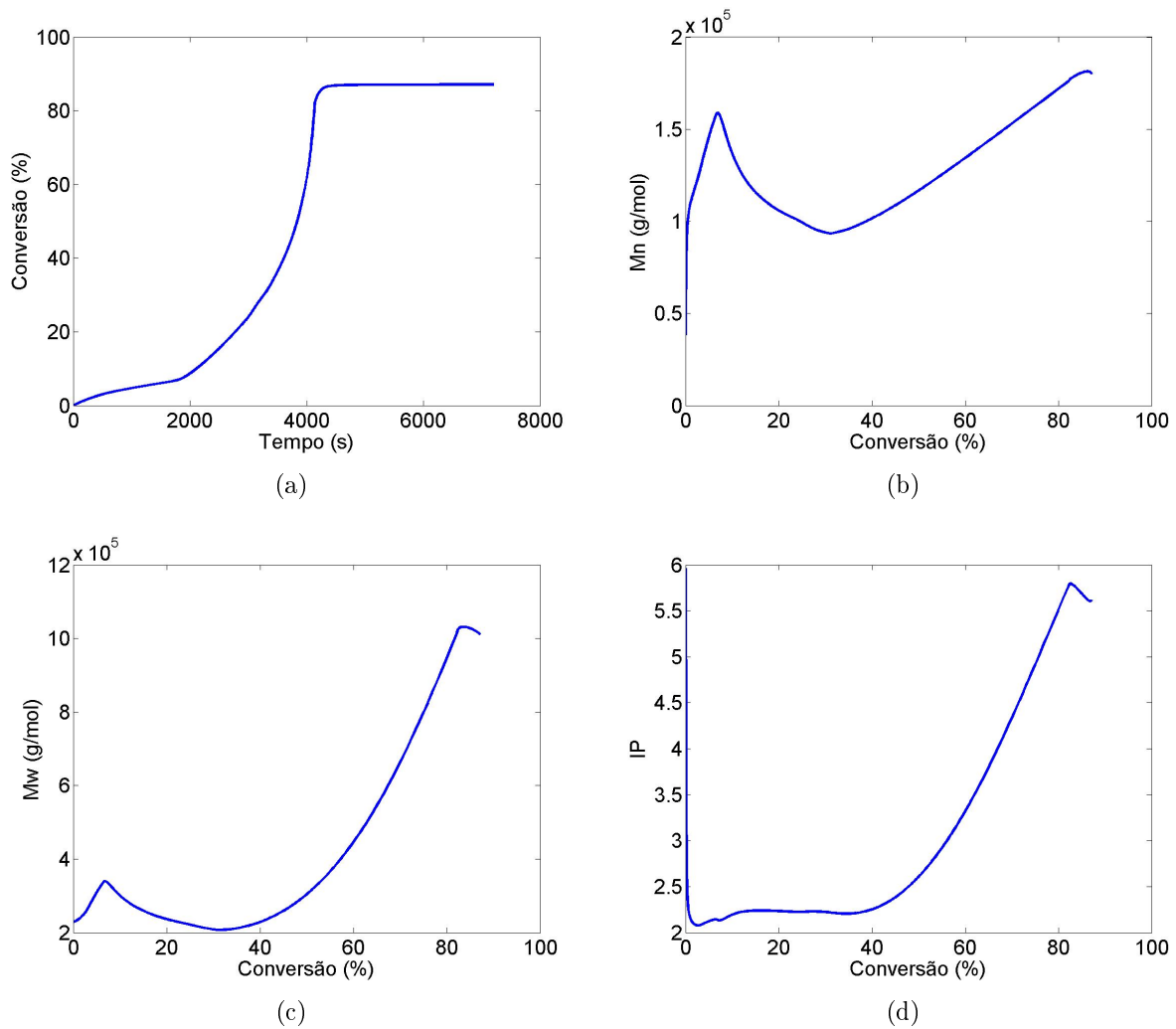


Figura 5.53: Resposta das variáveis não medidas com  $w_T = 1$  e  $w_P = 0$  e controle simultâneo de pressão e temperatura, manipulando a temperatura de entrada de fluido na camisa.

Os resultados da segunda simulação realizada, com peso da temperatura igual a 0,9 e da pressão igual a 0,1, são apresentados nas Figuras 5.54 e 5.55. Enquanto que nas Figuras 5.56 e 5.57 estão dispostos os resultados da simulação utilizando os valores de 0,8 e 0,2 para  $w_T$  e  $w_P$ , respectivamente. Como esperado, o aumento do peso de pressão provoca mudanças operacionais que afastam o perfil de temperatura do perfil desejado e aproximam o perfil de pressão do perfil desejado. Essas mudanças causam modificações pronunciadas na qualidade do produto final, indicando que essas mudanças são relevantes para a operação.



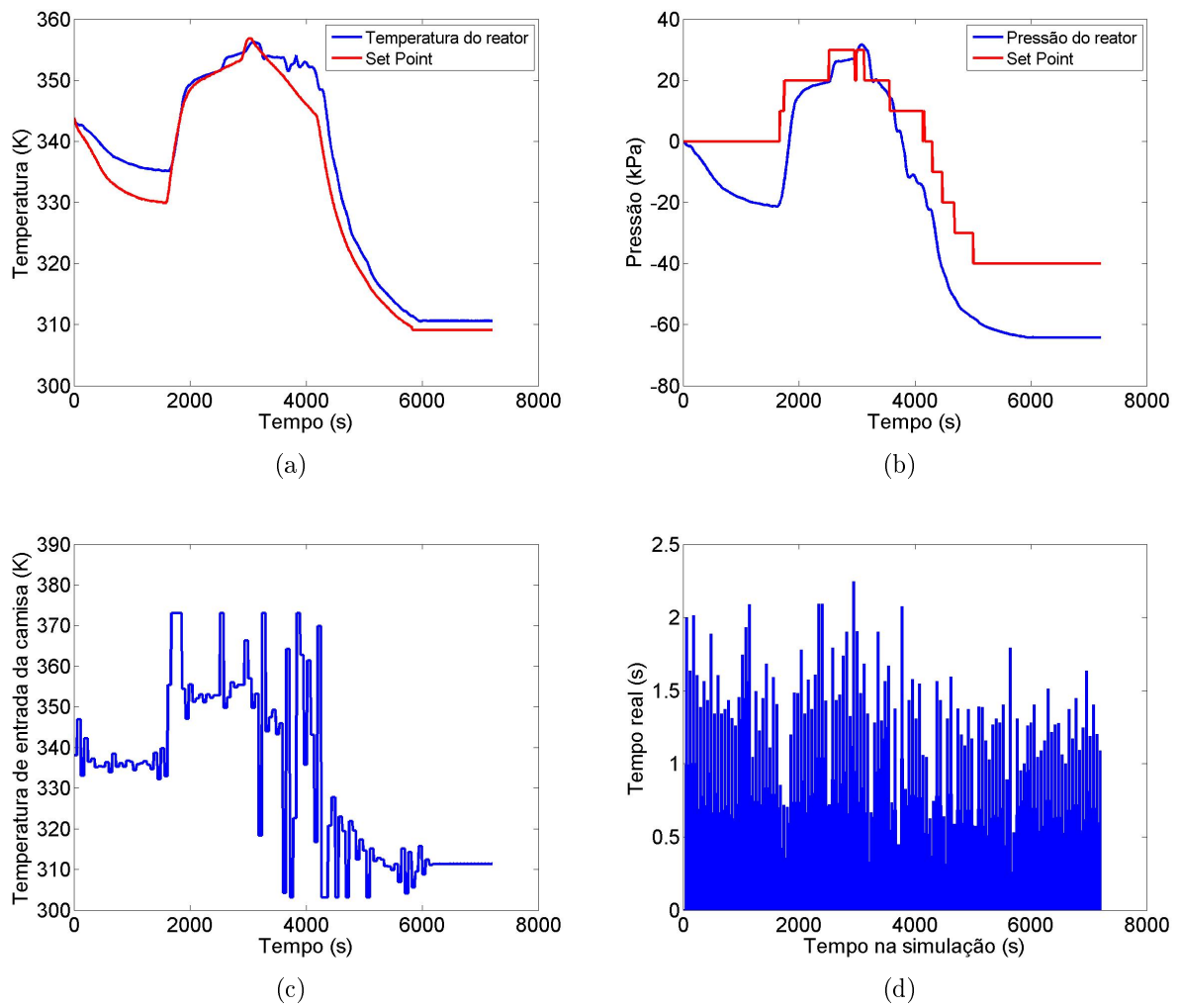


Figura 5.54: Resposta das variáveis operacionais com  $w_T = 0,9$  e  $w_P = 0,1$  e controle simultâneo de pressão e temperatura, manipulando a temperatura de entrada de fluido na camisa.

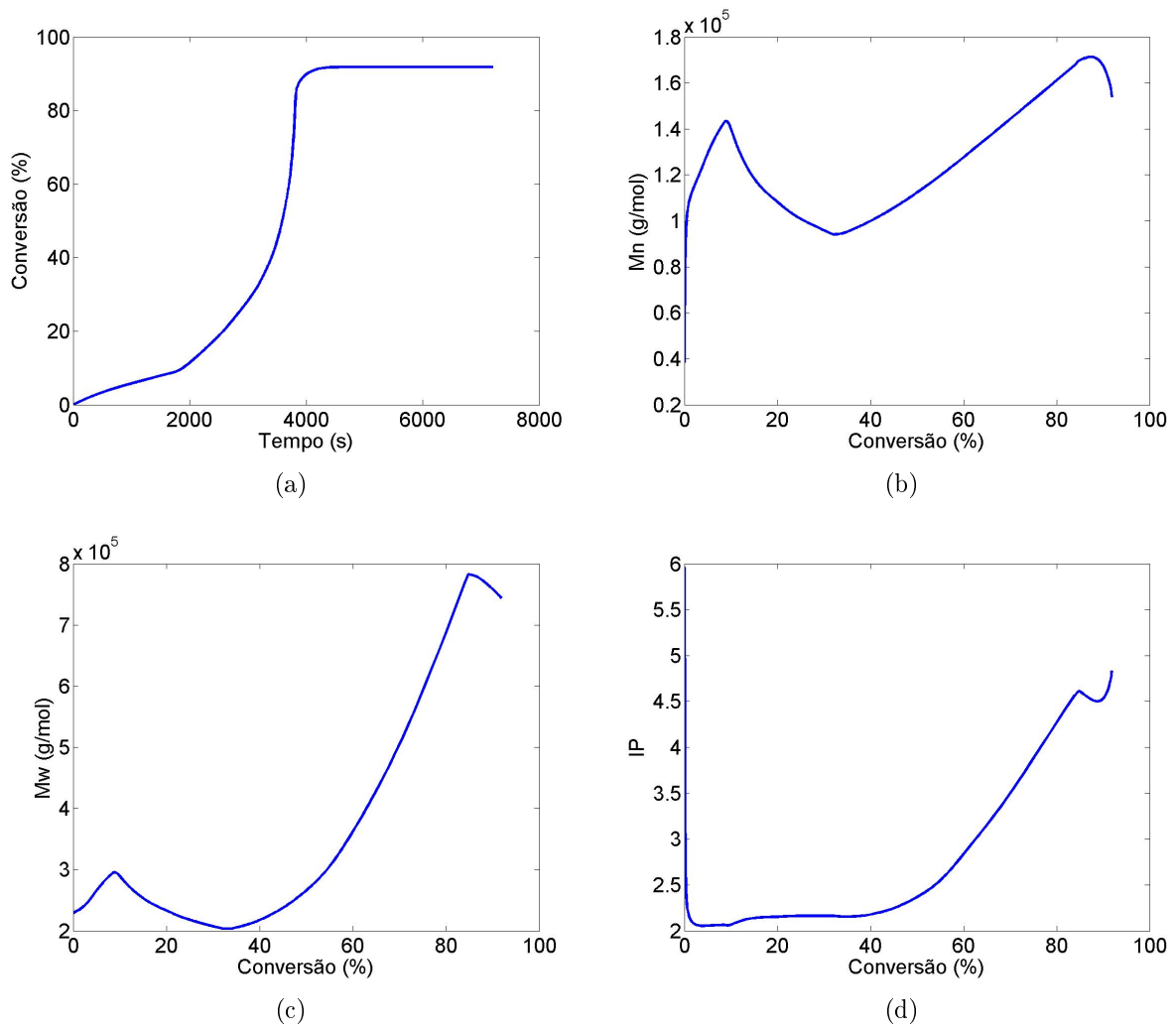
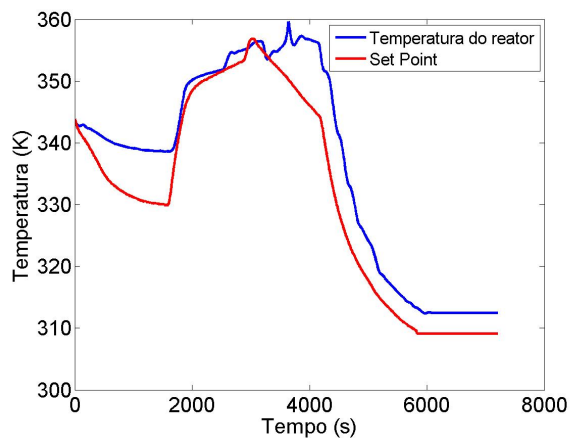
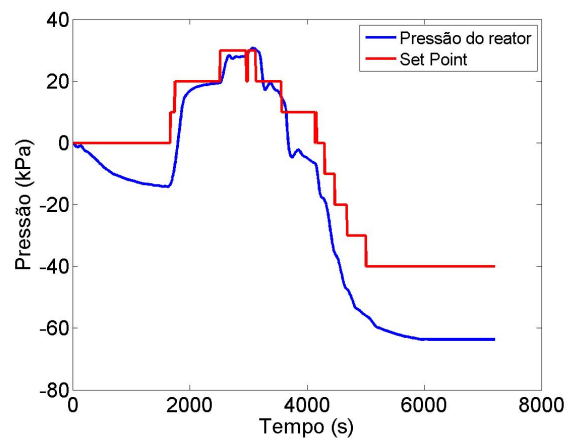


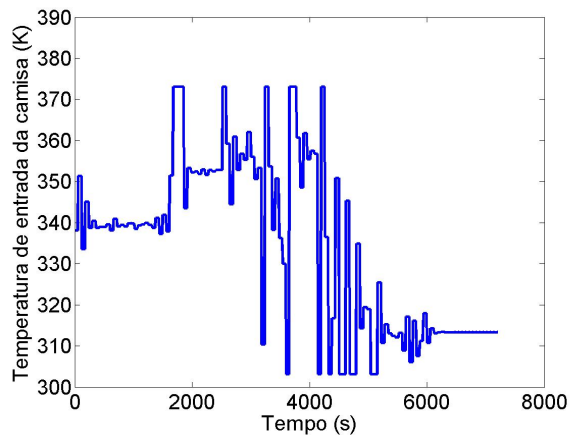
Figura 5.55: Resposta das variáveis não medidas com  $w_T = 0,9$  e  $w_P = 0,1$  e controle simultâneo de pressão e temperatura, manipulando a temperatura de entrada de fluido na camisa.



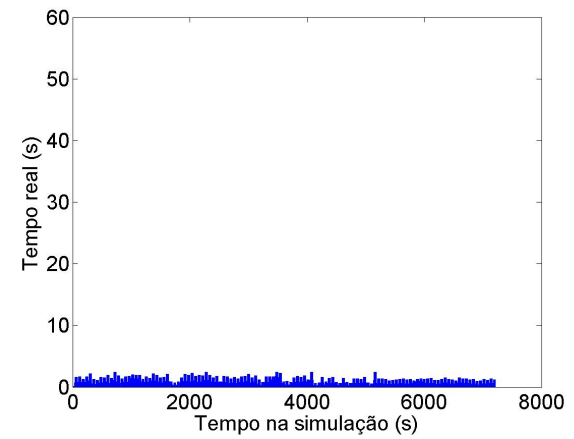
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 5.56: Resposta das variáveis operacionais com  $w_T = 0,8$  e  $w_P = 0,2$  e controle simultâneo de pressão e temperatura, manipulando a temperatura de entrada de fluido na camisa.

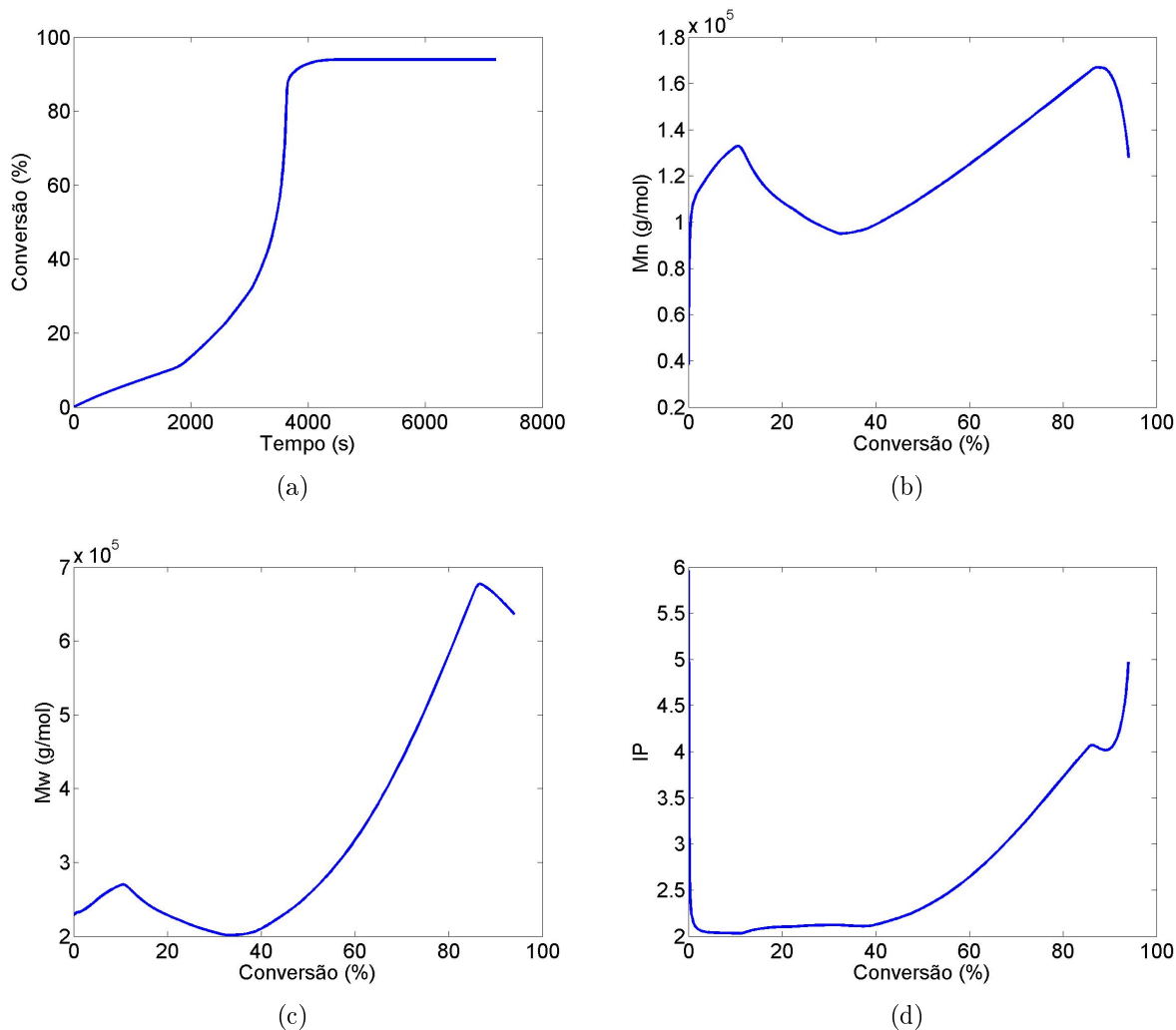


Figura 5.57: Resposta das variáveis não medidas com  $w_T = 0,8$  e  $w_P = 0,2$  e controle simultâneo de pressão e temperatura, manipulando a temperatura de entrada de fluido na camisa.

Avaliando as Figuras que mostram os resultados dos diferentes pesos empregados, é possível ver que a diminuição do peso da temperatura, e conseqüentemente aumento do peso da pressão, faz com que o controle da temperatura se torne menos rígido enquanto o da pressão segue em sentido contrário. O comportamento da temperatura e da pressão podem ser vistos nas Figuras 5.52, 5.54 e 5.56 (a) e (b), respectivamente. É claro que é difícil controlar temperatura e pressão de maneira rígida e simultaneamente apenas manipulando a temperatura de entrada de fluido na camisa. Entretanto, pode não haver a necessidade de um controle muito rígido da pressão, uma vez que, se o sistema não extrapolar o limite seguro de operação, pode não haver qualquer consequência negativa para o processo. Já a temperatura interfere em diversas propriedades do produto final, além de ser, junto com a pressão, uma variável de segurança. A despeito disso, a pressão mede a atividade de monô-

mero no meio e, indiretamente, a taxa de reação. Como visto na seção 5.4, a planta é pouco robusta a flutuações de taxa de reação provocadas por agentes externos (como iniciador e inibidor), sendo conveniente inferir esses efeitos na planta.

## 5.7 Controle utilizando um perfil de UA

Nesta etapa da pesquisa foi realizado o controle da temperatura utilizando um perfil de UA previamente estimado. A trajetória de referência usada é a trajetória da temperatura do mesmo experimento utilizado por COIMBRA (2015) para estimar o perfil de UA. A utilização de um perfil para UA é a forma mais correta de realizar o controle, uma vez que este parâmetro varia no decorrer da reação, influenciado principalmente pelo efeito gel. O perfil de UA é apresentado na Figura 5.58.

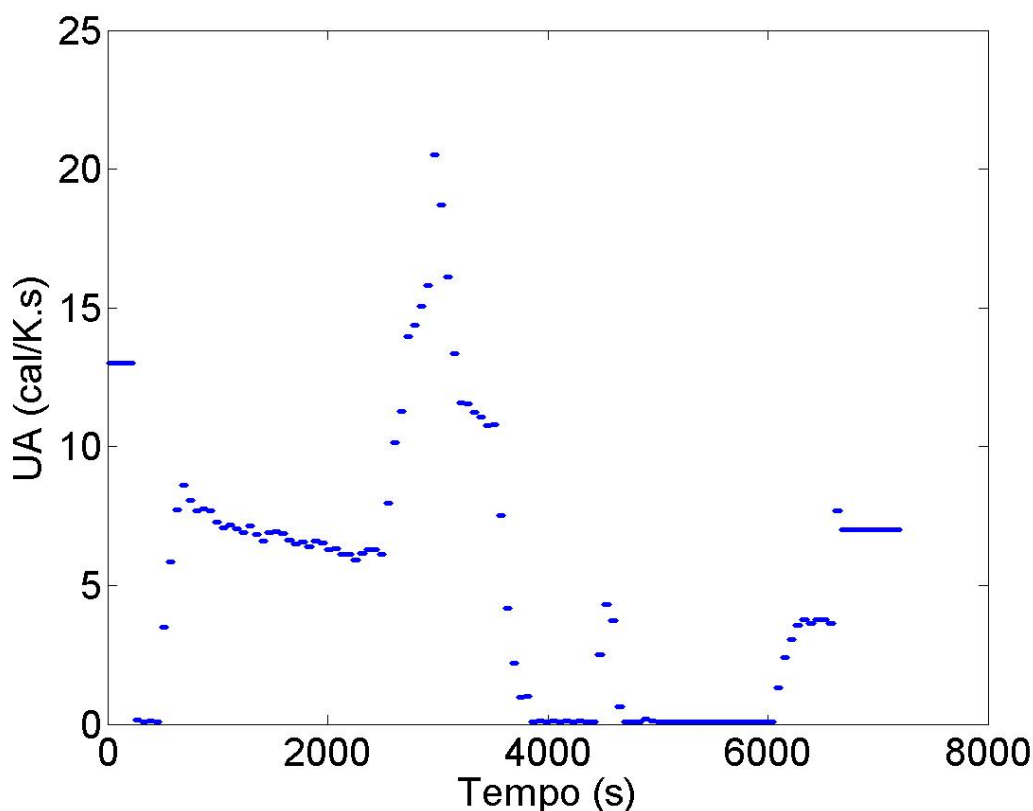


Figura 5.58: Perfil de UA estimado na condição normal da planta.

Durante a ocorrência do efeito gel é observado um aumento abrupto da viscosidade do meio, ocorrendo perda na eficiência da troca térmica entre a camisa e o reator. O aumento da viscosidade exerce influência direta na troca térmica entre a camisa e o reator, pois com o aumento da viscosidade a agitação do meio reacional se torna menos eficiente, reduzindo assim a troca térmica. O período em que ocorre o efeito gel pode ser visto na Figura 5.58 no instante 3845 s, quando o valor de UA

se reduz a quase zero. Nesse momento, pode ser formada na parede do reator uma fina película de polímero que dificulta a troca térmica.

Utilizando o perfil de UA já apresentado, foi realizado o controle da temperatura do meio com auxílio da trajetória de referência obtida experimentalmente. A resposta do sistema à estratégia de controle implementada está disposta nas Figuras 5.59 e 5.60.

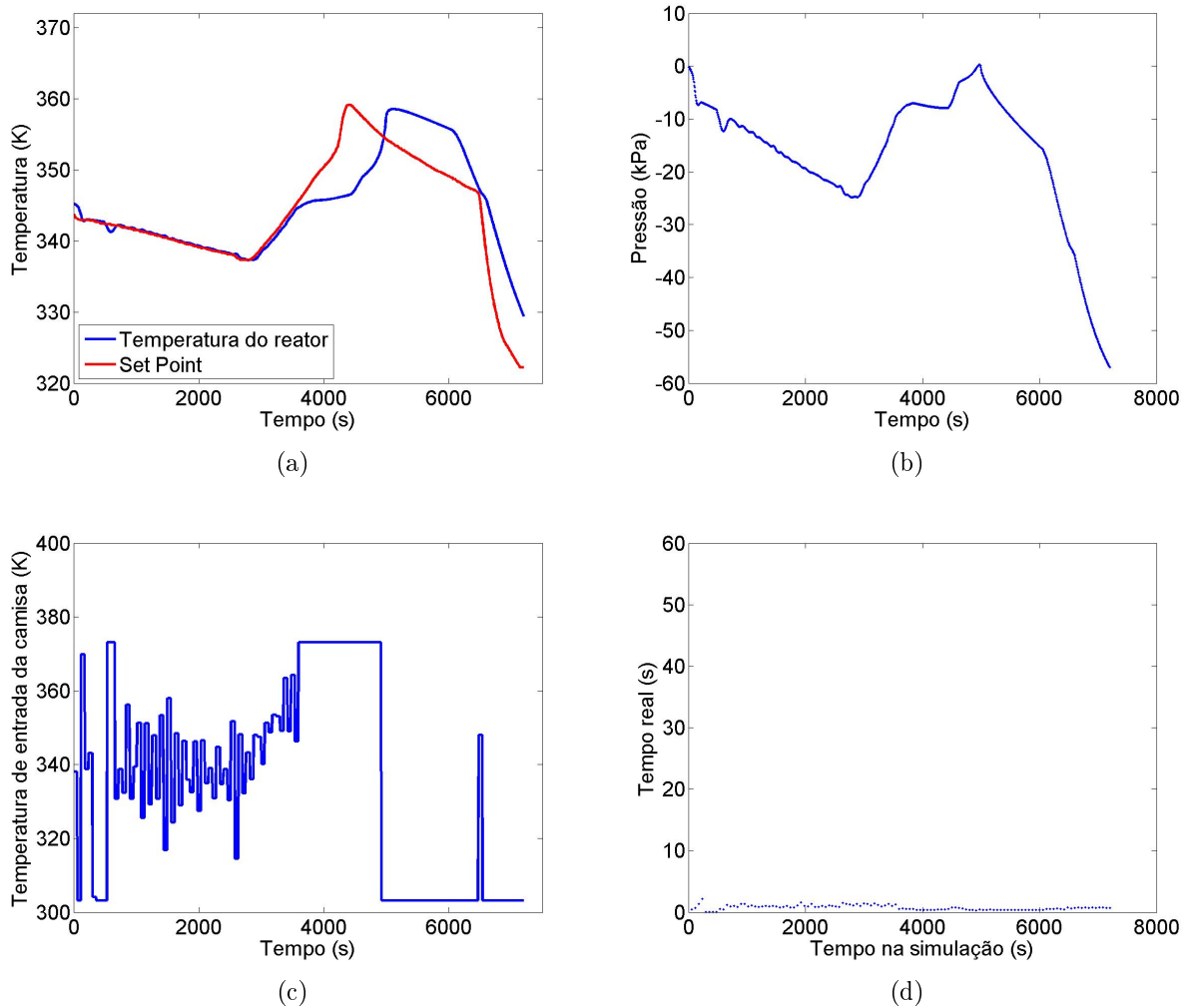


Figura 5.59: Resposta das variáveis operacionais quando se utiliza o perfil de UA da Figura 5.58, manipulando a temperatura de entrada de fluido na camisa.

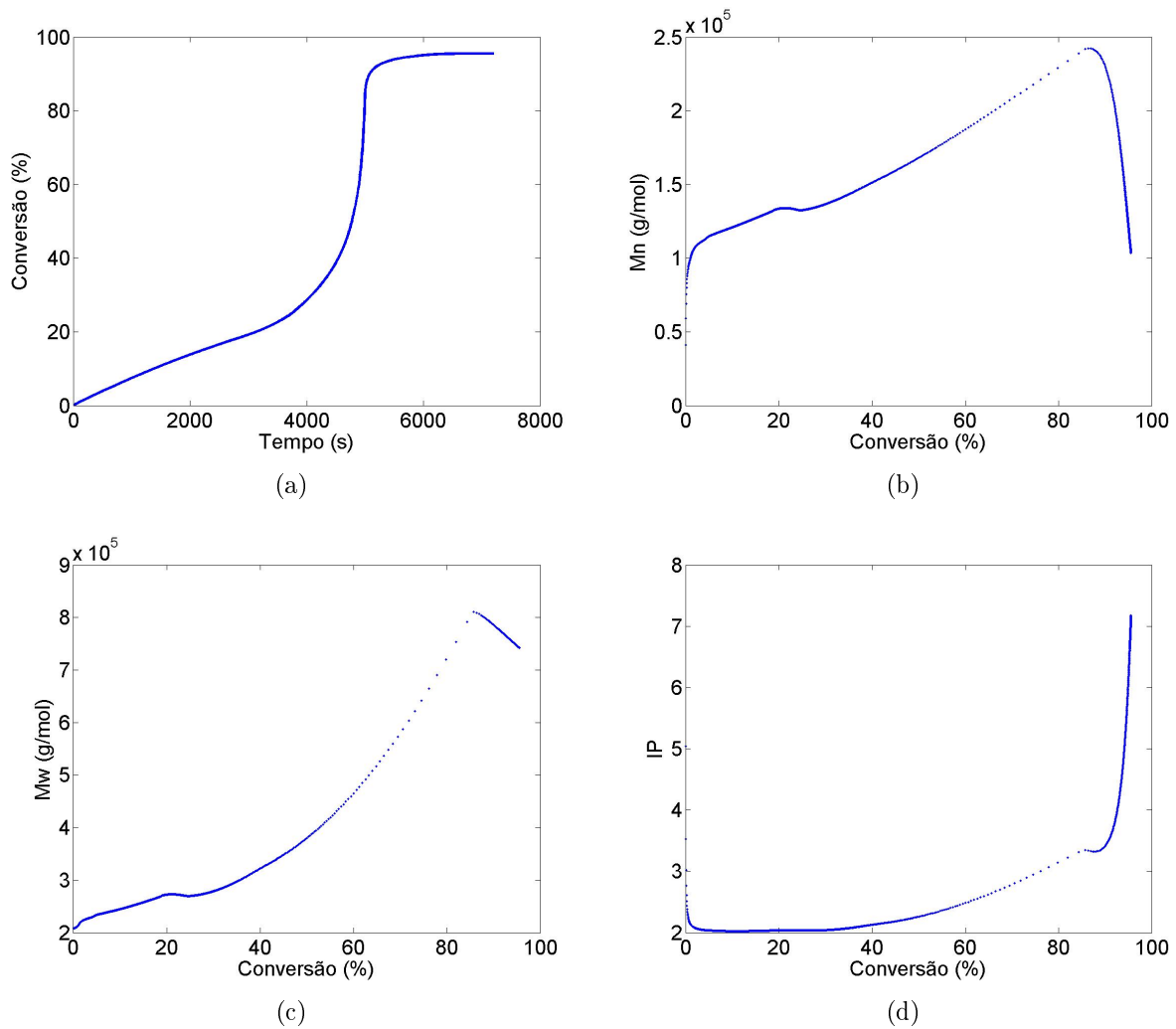


Figura 5.60: Resposta das variáveis não medidas quando se utiliza o perfil de UA da Figura 5.58, manipulando a temperatura de entrada de fluido na camisa.

Esse estudo mostra que o controle é eficiente até a queda da eficiência da troca de calor entre a camisa e o reator. Uma possível explicação para a falha do controlador em manter a temperatura na trajetória determinada é o fato do perfil de UA ter sido estimado sob condições diferentes das simuladas, uma vez que a estimação de UA ocorreu com variação da vazão do fluido na camisa, enquanto que no modelo a vazão foi considerada constante.

Essa estratégia apresentaria melhor resultado caso a estimação de UA fosse realizada nas mesmas condições em que ocorre o controle do processo. Estando a estimação de parâmetros e a rotina de controle bem alinhados, estes podem rodar simultaneamente em linha, garantindo um controle mais eficaz do processo de polimerização de MMA em suspensão.

## 5.8 Comentários finais

Parece claro que o problema principal para o controle da operação de reatores de polimerização em suspensão do MMA é a ocorrência do efeito gel. Por isso, a operação isotérmica desses reatores é virtualmente impossível, a não ser que estratégias de alimentação de monômero sejam implementadas (para diluir o calor da reação) ou que estratégias de alimentação de iniciador sejam desenvolvidas (para reduzir as taxas de reação). Em ambos os casos, contudo, validação experimental é necessária, já que não é óbvio que essas estratégias permitam a distribuição homogênea dos reagentes nas gotas de produto e previnam a aglomeração.

Com base nesses feitos, podem ser utilizadas trajetórias de referência que embutem implicitamente as limitações da planta. Essas estratégias são robustas no que diz respeito ao controle, mas podem gerar produtos muito distintos quando as taxas de reação são perturbadas por modificações da eficiência do iniciador ou flutuação do teor de inibidor. O acoplamento do perfil de pressões ao problema de controle não resolve esse problema. Por isso, parece necessário estender o problema de controle para incluir as propriedades do produto final na função penalidade e para permitir a identificação em tempo real das taxas de reação, com a inclusão de um esquema de reconciliação de dados no sistema.



# Capítulo 6

## Conclusões

Neste trabalho foi estudada a implementação de estratégias de controle preditivo baseado no modelo de um processo de polimerização em suspensão de MMA via radicais livres. O controle de um processo de polimerização deve ser realizado com eficiência, a fim de obter um processo seguro, dentro das especificações legais e um produto com as propriedades finais desejadas pelo consumidor. Assim como toda reação de polimerização, esse processo apresenta não linearidades que tornam o controle da reação desafiador.

O primeiro passo para a idealização do controle foi o desenvolvimento de um modelo matemático que descrevesse de maneira fidedigna o processo. O modelo foi validado com dados da literatura e teve sua consistência testada por meio da variação da quantidade de iniciador e do valor de UA.

Após a confecção do modelo foram realizados testes para determinar qual seria a melhor variável manipulada para controlar a temperatura do reator, utilizando um *set point* fixo. A vazão de fluido na camisa e a temperatura do fluido na entrada da camisa foram as variáveis testadas. Apesar da vazão de fluido na camisa ser utilizada atualmente na planta piloto, a temperatura do fluido na entrada da camisa se mostrou mais eficiente para o controle da temperatura, uma vez que é possível adicionar ou retirar energia do meio, na forma de calor. Porém, a simples utilização da temperatura do fluido na entrada da camisa não foi suficiente para controlar a temperatura do meio. Por isso, foram realizadas simulações a fim de verificar qual seria o melhor horizonte de controle implementado e a resposta do sistema aos diferentes limites das variáveis manipuladas e ao controle por zona. O horizonte de controle que se mostrou mais eficaz para um *set point* fixo foi de 5 minutos. Já o controle por zona foi descartado, devido ao seu fraco desempenho.

A estratégia de utilizar um processo semi-batelada com alimentação de monômero, tendo a temperatura do fluido na entrada da camisa como variável manipulada, também não obteve êxito. Entretanto, com a alimentação de pequenas quantidades de inibidor durante a reação foi possível controlar a temperatura do

meio reacional. Porém, a implementação dessa estratégia requer mais estudos, uma vez que pode ser necessária a injeção de uma certa quantidade de iniciador nos problemas reais, o que pode influenciar as propriedades finais do polímero. Além disso, pode ser necessário validar a hipótese de que o inibidor se distribui homogeneamente no meio reacional, o que pode não ser verdade no cenário de alta viscosidade.

Tendo em vista o possível empecilho para adicionar inibidor no decorrer da reação, foi adotada a estratégia de utilizar o processo em batelada usando uma trajetória de referência obtida experimentalmente, ao invés do *set point* fixo. Ao adotar essa nova estratégia, algumas mudanças foram feitas no modelo do controlador. O valor de UA foi mudado com base em um valor estimado em uma corrida cujo reator continha apenas água e o horizonte de controle foi diminuído de 5 para 1 minuto. Em seguida foi testada a robustez dessa estratégia frente a diferentes perturbações e trajetórias oriundas da trajetória real. Essa estratégia foi considerada satisfatória, sendo usada a partir de então como base neste trabalho. Contudo, mostrou-se que a planta pode não ser robusta a mudanças de atividade da reação, já que flutuações de eficiência do iniciador e do teor de inibidor causam mudanças significativas das propriedades do produto final, apesar do bom desempenho do controlador.

Com o sucesso apresentado pelo controlador que utiliza uma trajetória de referência experimental da temperatura, foi adicionado ao programa uma trajetória de referência da pressão, a fim de controlar essa variável também, que indica a atividade de monômero no meio. O controle foi realizado utilizando pesos distintos nas trajetórias e manipulando apenas a temperatura do fluido na entrada da camisa. Essa estratégia não teve sucesso em controlar ambas as variáveis simultaneamente; entretanto, a pressão não ultrapassou o limite de segurança do reator, o que já garante a segurança do processo.

Por fim foi realizado o controle da temperatura utilizando a trajetória de referência e um perfil de UA previamente estimado na planta. Ao atingir a fase característica do efeito gel, o valor de UA permanece próximo de zero, dificultando o controle, uma vez que praticamente não há troca térmica. Como o perfil de UA utilizado não foi estimado nas mesmas condições impostas pelo controlador, essa estratégia também não foi capaz de controlar a temperatura do meio reacional.

Os resultados indicam a necessidade de acoplar ao sistema um esquema de identificação dos estados da planta, para adaptar o controlador a mudanças das taxas de reação. Nesse caso, pode ser necessário adaptar o perfil de temperatura de referência e encontrar outras variáveis operacionais que possam ser manipuladas e auxiliem o problema de controle.

## 6.1 Sugestões para trabalhos futuros

Algumas das estratégias adotadas, mesmo não atingindo o objetivo proposto, se mostraram promissoras. Vale a pena estudar a fundo a estratégia de adição de inibidor quando a temperatura se distanciar do *set point*. Como já foi dito, após a adição de inibidor pode ser necessário adicionar ao meio uma certa quantidade de iniciador para que a reação volte a ocorrer. É importante saber qual quantidade de iniciador deve ser adicionada sem que isso afete as propriedades finais do polímero. Pode-se ainda utilizar uma corrente de alimentação de iniciador para controlar as propriedades do produto final.

Ao utilizar uma trajetória de referência para efetuar o controle da temperatura, deve-se estimar os valores de UA de maneira simultânea ao controle. Isso evita que o perfil de UA seja estimado em condições distintas das previstas pelo controlador, assegurando melhores condições para efetuar o controle da temperatura.

Outra abordagem que vale a pena ser estudada é a mudança da receita, visando controlar as propriedades finais do polímero. Alterando a concentração do iniciador e adicionando outras substâncias, como agentes de transferência de cadeia, pode-se alterar de maneira significativa as propriedades do polímero. A mudança da receita, aliada ao bom controle da temperatura, pode trazer resultados interessantes quando se deseja controlar as propriedades finais do PMMA.

# Referências Bibliográficas

ABBASZADEH, M., 2011, “Nonlinear Multiple Model Predictive Control of Solution Polymerization of Methyl Methacrylate”, **Intelligent Control and Automation**, v.2, 226-232.

ABEL, O., HELBIG, A., MARQUARDT, W., ZWICK, H., DASZKOWSKI, T., 2000, “Productivity optimization of an industrial semi-batch polymerization reactor under safety constraints”, **Journal of Process Control**, v.10, pp. 351-362.

ACHENBACH, S., HASHEMI, M., MOAZED, B., KLYMYSHYN, D., 2012, “PMMA Polymer Membrane-Based Single Cylindrical Submicron Pores: Electrical Characterization and Investigation of Their Applicability in Resistive-Pulse Biomolecule Detection”, **American Journal of Analytical Chemistry**, v. 3, pp. 534-543.

AHN, S., PARK, M., RHEE, H., 1999, “Extended Kalman Filter-Based Nonlinear Model Predictive Control for a Continuous MMA Polymerization Reactor”, **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v.38, pp. 3942-3949.

ALHAMAD, B., ROMAGNOLI, J. A., GOMES, V. G., 2005, “Advanced modeling and optimal operating strategy in emulsion copolymerization: Application to styrene/MMA system”, **Chemical Engineering Science**, v. 60, n. 10, pp. 2795-2813.

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

APPLE, D.J., SIMS, J., 1996, “Harold Ridley and the Invention of the Intraocular Lens”, **Survey of Ophthalmology**, v. 40, pp. 279-292.

ASUA, J. M., 2007, **Polymer Reaction Engineering**, 1 ed., Oxford, Blackwell.

BEQUETTE, B W., 2002, **Process Control: Modeling, Design, and Simulation**, 1 ed., Prentice Hall.

BRANDRUP, J., IMMERGUT, E.H., GRULKE, E.A., *et al.*, 1999, **Polymer Handbook**, 4 ed., New York EUA, New Technical Books

BRENAN, K. E., CAMPBELL, S. L., PETZOLD, L. R., 1996, **Numerical solution of initial-value problems in differential-algebraic equations**, v. 14, Siam.

- CASTOR JR, C. A., 2010, **Incorporação in-situ de cargas poliméricas na polimerização em suspensão**, Dissertação de M.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- COIMBRA, J. C., 2015, **Reconciliação de dados aplicada a um processo descontínuo de polimerização em suspensão**, Dissertação de M.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- EMBIRUÇU, M., LIMA, E. L., PINTO, J. C., 1996, "A Survey of Advanced Control of Polymerization Reactors", **Polymer Engineering and Science**, v. 36, n. 4, pp. 433-447.
- FERNANDES, F.A.N., LONA, L.M.F., 2002, **Introdução à Modelagem de Sistemas de Polimerização**, 1 ed.
- FONSECA, L.B., NELE, M., VOLPATO, N.M., SEICEIRA, R.C., PINTO, J.C., 2003, "Production of PMMA Nanoparticles Loaded with Praziquantel Through 'In Situ' Miniemulsion Polymerization", **Macromol. React. Eng.**, v.7, pp. 54-63.
- FONTOURA, J. M. R., SANTOS, A. F., SILVA, F. M., LENZI, M. K., LIMA, E. L., PINTO, J. C., 2003, "Monitoring and Control of Styrene Solution Polymerization Using NIR Spectroscopy", **Journal of Applied Polymer Science**, v.90, pp. 1273-1289.
- GARCÍA, C. E., PRETT, D. M., MORARI, M., 1989, "Model Predictive Control : Theory and Practice a Survey ", **Automatica**, v.25, n. 3, pp. 335-348.
- GIUDICI, R., 2000, "Polymerization reaction engineering : a personal overview of the state-of-art", **Latin American Applied Research**, v.30, pp. 351-356.
- HENDRIKS, J.G., VAN HORN, J.R., VAN DER MEI, H.C., BUSSCHER, H.J., 2004, "Backgrounds of Antibiotic-Loaded Bone Cement and Prosthesis-Related Infection", **Biomaterials**, v. 25, n. 3, pp. 545-556.
- HUTCHINSON, R. A., PENLIDIS, A., 2007, "Free-Radical Polymerization: Homogeneous Systems", In: ASUA, J. M., (1 ed.), **Polymer Reaction Engineering**, Chapter 3, Oxford, Blackwell.
- KAMMEL, U., SCHLUTER, S., STEIFF, A., 1996, "Control of Runaway Polymerization Reactions by Injection of Inhibiting Agents - A Contribution to the Safety of Chemical Reactors", **Chemical Engineering Science**, v.51, n. 10, pp. 2253-2259.
- KANO, M., OGAWA, M., 2010, "The state of the art in chemical process control in Japan: Good practice and questionnaire survey", **Journal of Process Control**, v. 20, n. 9, pp. 969 – 982. ISSN: 0959-1524.
- KIPARISSIDES, C., 1996; "Polymerization Reactor Modeling: A Review of Recent Developments and Future Directions", **Chemical Engineering Science**, v. 51, n. 10, pp. 1637-1659.
- KOTOULAS, C., KIPARISSIDES, C., 2007, "Suspension Polymerization", In: ASUA, J. M., (1 ed.), **Polymer Reaction Engineering**, Chapter 5, Oxford,

Blackwell.

KURTZ, S.M., VILLARRAGA, M.L., ZHAO, K., EDIDIN, A.A., 2005, "Static and Fatigue Mechanical Behavior of Bone Cement With Elevated Barium Sulfate Content for Treatment of Vertebral Compression Fractures", **Biomaterials**, v. 26, n. 17, pp. 3699-3712.

LAMBERTUCCI, J. R., SERUFO, J. C., GERSPACHER-LARA, R., RAYES, A. A., TEIXEIRA, R., NOBRE, V., ANTUNES, C. M., 2000, "Schistosoma mansoni: assessment of morbidity before and after control", **Acta tropica**, v. 77, n. 1, pp. 101-109.

LEIZA, J. R., PINTO, J. C., 2007, "Control of Polymerization Reactors", In: ASUA, J. M., (1 ed.), **Polymer Reaction Engineering**, Chapter 8, Oxford, Blackwell.

LENZI, M. K., LIMA, E. L., PINTO, J. C., 2004, "Modelagem da polimerização simultânea de estireno em suspensão e emulsão", **Polim. Cienc. Tec**, v.14, n.2, p.112-121.

LIU, C.Z., GREEN, S.M., WATKINS, N.D., MCCASKIE, A.W., 2003, "On the Particle Size and Molecular Weight Distributions of Clinical Bone Cements", **Journal of Materials Science Letters**, v. 22, n. 9, pp. 1147-1150.

LORCA, B.S.S., BESSA, E.S., NELE, M., SANTOS, E.P., PINTO, J.C., 2012, "Preparation of PMMA Nanoparticles Loaded with Benzophenone-3 through Miniemulsion Polymerization", **Macromolecular Symposia**, v. 319, n. 1, pp. 246-250.

MACHADO, F., LIMA, E.L., PINTO, J.C., 2007, "Uma Revisão sobre os Processos de Polimerização em Suspensão", **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 17, n. 2, pp. 166-179.

NASCIMENTO, D. F. D., SILVA, A. C., MANSUR, C. R. E., PRESGRAVE, R. D. F., ALVES, E. N., SILVA, R. S., SANTOS, E. P. D., 2012, "Characterization and evaluation of poly ( $\epsilon$ -caprolactone) nanoparticles containing 2-ethylhexyl-p-methoxycinnamate, octocrylene, and benzophenone-3 in anti-solar preparations", **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, v. 12, n. 9, pp. 7155-7166.

ODIAN, G., 2004, **Principles of Polymerization**, 4 ed., New Jersey, John Wiley & Sons.

OGUNNAIKE, B. A., 1996, "A Contemporary Industrial Perspective on Process Control Theory and Practice", **A. Rev. Control**, v.20, pp. 1-8.

PASCUAL, B., VÁZQUEZ, B., GURRUCHAGA, M., GONI, I., GINEBRA, M.P., GIL, F.J., PLANELL, J.A., LEVENFELD, B., SAN ROMAN, J., 1996, "New Aspects of the Effect of Size and Size Distribution on the Setting Parameters and Mechanical Properties of Acrylic Bone Cements", **Biomaterials**, v. 17, pp. 509-518.

PEIXOTO, L.S., CORDEIRO, F.B., MELO, P.A., NELE, M., PINTO, J.C., 2011, "Synthesis of Spherical Core-Shell PVAc-co-PMMA/PVA Particles for Use in Vascular Embolization", **Macromol. Symp.**, v. 299-300, pp. 132-138.

- PERRY, R.H., GREEN, D.W., 1997, **Perry's Chemical Engineers' Handbook**, 7 ed. New York - EUA, McGraw-Hill.
- PETERSON, T., HERNANDEZ, E., ARKUM, Y., SCHORK, F. J., 1989, "Nonlinear predictive control of a semi batch polymerization reactor by an extended DMC", **American Control Conference**, pp. 1534-1539.
- PINTO, J.C., RAY, W.H., 1995, "The Dynamic Behavior of Continuous Solution Polymerization Reactors – VII. Experimental Study of a Copolymerization Reactor", **Chemical Engineering Science**, v. 50, n. 4, pp. 715-736.
- PINTO, M. C. C., 2013, **Influência de variáveis operacionais na morfologia de suportes enzimáticos preparados por polimerização em suspensão-emulsão**, Dissertação de M.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- POLLACO, G., SEMINO, D., PALLA, M., 1996, "Temperature Profiles in Batch Methyl Methacrylate Polymerization in Gelled Suspension", **Polymer Engineering and Science**, v. 36, n. 16, pp. 2088-2100.
- PRASAD, V., SCHLEY, M., RUSSO, L. P., BEQUETTE, B. W., 2002, "Product property and production rate control of styrene polymerization", **Journal of Process Control**, v. 12, pp. 353-372.
- QIN, S. J., BADGWELL, T. A., 2003, "A survey of industrial model predictive control technology", **Control Engineering Practice**, v. 11, pp. 733-764.
- RHO, H., HUH, Y., RHEE, H., 1998, "Application of adaptive model-predictive control to a batch MMA polymerization reactor", **Chemical Engineering Science**, v. 53, n. 21, pp. 3729-3739.
- RICHARDS, J. R., CONGALIDIS, J. P., 2006, "Measurement and control of polymerization reactors", **Computers & Chemical Engineering**, v.30, pp. 1447-1463.
- SANTOS JR, J. G. F., 2007, **Otimização de processo de obtenção de cimento ósseo à base de PMMA**, Dissertação de M.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- SANTOS JR., J. G. F., 2012, **Monitoramento e controle dos tamanhos de partículas em polimerização em suspensão do MMA usando NIRS**, Tese de D.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- SANTOS JR., J.G.F., PEIXOTO, L.S., NELE, M., MELO, P.A., PINTO, J.C. , 2006, "Theoretical and Experimental Investigation of the Production of PMMA-Based Bone Cement", **Macromol. Symp.**, v. 243, n. 1, pp. 1-12.
- SCHWAAB, M., BISCAIA JR., E. C., MONTEIRO, J. L., PINTO, J. C., 2008, "Nonlinear parameter estimation through particle swarm optimization", **Chemical Engineering Science**, v. 63, n. 6, pp. 1542-1552.
- SEBORG, D. E., EDGAR T. F., MELLICHAMP D. A., 2004, **Process Dynamics and Control**, 2 ed., Wiley & Sons.

- SEKI, H., OGAWA, M., OYAMA, S., AKAMATSU, K., OHSHIMA, M., YANG, W., 2001, "Industrial application of a nonlinear model predictive control to polymerization reactors", **Control Engineering Practice**, v. 9, pp. 819-828.
- SMITH, J. M., VAN NESS, H.C., ABBOTT, M.M., 2007, **Introdução a Termodinâmica da Engenharia Química**, 7 ed., LTC Editora S.A., Rio de Janeiro, Brasil.
- SOLGI, R., VOSOUGH, R., RAFIZADEH, M., 2004, "Adaptive Fuzzy Control of MMA Batch Polymerization Reactor Based on Fuzzy Trajectory Definition", **American Control Conference**, pp. 1097-1102.
- SOUZA JR, M. B., PINTO, J. C., LIMA, E. L., 1996, "Control of a Chaotic Polymerization Reactor : A Neural Network Based Model Predictive Approach", **Polymer Engineering and Science**, v. 36, n. 4, pp. 448-457.
- SOUZA P. N., 2010, **Modelagem e controle das polimerizações de sbr carboxilado em emulsão**, Dissertação de M.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- VAZQUEZ, B., DEB, S., BONFIELD, W., 1997, "Optimization of Benzoyl Peroxide Concentration in an Experimental Bone Cement Based on Poly(methyl methacrylate)", **Journal of Materials Science: Materials in Medicine**, v. 8, pp. 455-460.
- VICENTE, M., BENAMOR, S., GUGLIOTTA, L. M., LEIZA, J. R., ASUA, J. M., 2001, "Control of Molecular Weight Distribution in Emulsion Polymerization Using On-Line Reaction Calorimetry", **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 40, n. 3, pp. 218-227.
- VIEIRA, R. A. M., EMBIRUÇU, M., SAYER, C., PINTO, J. C., LIMA, E. L., 2003, "Control strategies for complex chemical processes. Applications in polymerization processes", **Computers & Chemical Engineering**, v. 27, pp. 1307-1327.
- VIVALDO-LIMA, E., WOOD, P. E., HAMIELEC, A. E., PENLIDIS, A., 1997, "An Updated Review on Suspension Polymerization", **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 36, n. 905, pp. 939-965.
- WOELFLE, M., SEERDEN, J. P., DE GOOIJER, J., POWWER, K., OLLIARO, P., TODD, M. H., 2011, "Resolution of praziquantel", **PLoS Neglected Tropical Diseases**, v. 5, n. 9, pp. 1-7.
- ZEAITER, J., GOMES, V. G., ROMAGNOLI, J. A., BARTON, G. W., 2002, "Inferential conversion monitoring and control in emulsion polymerisation through calorimetric measurements", **Chemical Engineering Journal**, v.89, pp. 37-45.