



## RECONCILIAÇÃO DE DADOS APLICADA A UM PROCESSO DESCONTÍNUO DE POLIMERIZAÇÃO EM SUSPENSÃO

Jamille Coelho Coimbra

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  
Março de 2015

RECONCILIAÇÃO DE DADOS APLICADA A UM PROCESSO  
DESCONTÍNUO DE POLIMERIZAÇÃO EM SUSPENSÃO

Jamille Coelho Coimbra

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.

---

Prof. Diego Martinez Prata, D.Sc.

---

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

---

Marcelo do Amaral Martins, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ – BRASIL

MARÇO DE 2015

Coimbra, Jamille Coelho

Reconciliação de dados aplicada a um processo descontínuo de polimerização em suspensão/Jamille Coelho Coimbra. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2015. XX, 146 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. 139 – 146.

1. Reconciliação de Dados.            2. Estimação de Parâmetros.            3. Otimização Dinâmica 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.

*"E esta é a vitória que vence o mundo: a nossa fé."(1 João 5:4)*

# Agradecimentos

Ao Pai celeste, autor e consumidor da minha fé, por toda provisão, cuidado, força e amparo. Ele colocou pessoas tão especiais ao meu lado, sem as quais certamente eu não teria dado conta.

Aos pais e familiares, pelo amor incondicional e pelo incentivo. À minha irmã e cunhado pelo carinho, amizade e por todo suporte.

Aos grandes amigos, Dorival e Mariana, por compartilharem momentos únicos neste percurso, pela convivência e por fazerem valer o nosso lema: "um por todos e todos por um". Vocês são demais!!! E aos amigos Gobério, Mariana K., Amanda, Bruno O., Jimena, Simoní, Héctor, Vinícius, Orsini, Felipe, Maíra, Izaq, Rafael e sua grande ajuda no Latex... Enfim, toda a turma do PEQ, muito unida e divertida.

Às amigas da UFV Isabelle, Fernanda, Samira e Hiani; espero revê-las em breve. Aos professores de lá, Márcio Aredes e Eduardo Basílio, profissionais que me inspiram.

Ao amigo Diego Prata, por me encorajar neste tema de pesquisa e por colaborar com o trabalho, compartilhando o seu conhecimento.

Ao amigo Matheus, pela ajuda incansável sobre aquisição de dados e pelos ensinamentos que foram de grande valia.

Ao Roberto, Bruno, Ronie, Larissa, Rhana, Nathalie, Ricardo, Eric e Daniel pela colaboração. Em especial, ao Jorge pelo suporte e proatividade no atendimento às solicitações. À galera do Engepol, por me ajudarem nas reações e análises, na condição de comer doce de leite, pão de queijo, torresmo de Minas... Estou em falta com vocês: podem colocar na minha conta.

Ao professor Argimiro Secchi, pelas contribuições prestadas durante os seminários de acompanhamento.

Ao meu orientador Príamo pela amizade, pelos conselhos e por corrigir-me em todas as falhas.

Ao meu orientador José Carlos Pinto, pela competência, amizade, por contribuir com ensinamentos, difíceis de serem encontrados na literatura, pelo otimismo, pelos conselhos. Enfim, pela parceria.

Ao CNPQ, pelo apoio financeiro, e a todos que contribuíram com este trabalho.

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

## RECONCILIAÇÃO DE DADOS APLICADA A UM PROCESSO DESCONTÍNUO DE POLIMERIZAÇÃO EM SUSPENSÃO

Jamille Coelho Coimbra

Março/2015

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

Programa: Engenharia Química

Neste trabalho foi desenvolvido um modelo fenomenológico para o processo de polimerização do metacrilato de metila em suspensão que permitiu descrever a evolução da temperatura, da pressão, das concentrações das espécies e das propriedades moleculares do polímero formado. A partir do modelo, foi elaborado um procedimento de reconciliação de dados dinâmica e não linear com estimação simultânea dos parâmetros e dos estados, para aplicações em linha. O programa desenvolvido foi implementado no sistema de aquisição de dados de uma planta piloto de polimerização e usado para validar o procedimento proposto. O problema de otimização foi resolvido de forma sequencial em janelas de tempo de amostragem incrementais (expansíveis) e móveis, adaptando-se os parâmetros, os estados e as variáveis de saída no processo em função das medidas obtidas. Em seguida, o desempenho do método foi avaliado em diferentes situações com o objetivo de analisar a eficiência, a sensibilidade e a robustez da abordagem proposta. Dessa forma, foram obtidas estimativas confiáveis das variáveis, confirmadas por análises de laboratório. Os resultados das simulações apontaram que essa ferramenta pode ser aplicada em linha e em tempo real para fins de monitoramento e controle do processo, melhorando as estratégias de operação da planta.

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

DATA RECONCILIATION IN A BATCH SUSPENSION TO  
POLYMERIZATION PROCESS

Jamille Coelho Coimbra

March/2015

Advisors: José Carlos Costa da Silva Pinto

Príamo Albuquerque Melo Jr.

Department: Chemical Engineering

A phenomenological model was developed to describe the dynamic evolution of the suspension polymerization of methyl methacrylate in terms of reactor temperature, pressure, concentrations and molecular properties of the final polymer. Based on the model, a dynamic and nonlinear data reconciliation procedure with the simultaneous estimation of parameters and states was developed and implemented for online applications. The resulting software was linked to the data acquisition board of a pilot plant polymerization process. The optimization problem was solved sequentially adopting incremental (expandable) and moving time windows, adapting the model parameters, states and output variables to available process measurements. The performance of the method was evaluated in different situations in order to analyze the efficiency, sensitivity and robustness of the proposed approach. As shown in the present document, reliable estimates of process variables can be obtained, as confirmed by laboratory analyses. Therefore it can be concluded that the proposed tool can be applied online and in real time for monitoring and control of the analyzed process, allowing for improvement of the process operation.

# Sumário

<b>Lista de Figuras</b>	<b>xi</b>
<b>Lista de Tabelas</b>	<b>xvi</b>
<b>Lista de Símbolos</b>	<b>xvii</b>
<b>Lista de Abreviaturas</b>	<b>xx</b>
<b>1 Introdução</b>	<b>1</b>
1.1 Motivação . . . . .	2
1.2 Objetivos . . . . .	3
1.3 Estrutura . . . . .	3
<b>2 Revisão Bibliográfica</b>	<b>5</b>
2.1 A técnica de reconciliação de dados . . . . .	5
2.2 Erros de medição . . . . .	6
2.3 Formulação do problema de reconciliação de dados . . . . .	7
2.4 Classificação das variáveis . . . . .	9
2.5 Detecção de erros grosseiros . . . . .	10
2.6 Reconciliação de dados . . . . .	12
2.7 Reconciliação de dados do tipo estacionária . . . . .	13
2.8 Reconciliação de dados do tipo dinâmica . . . . .	15
2.9 Reconciliação de dados e detecção de erros grosseiros . . . . .	18
2.10 Tratamento dos dados . . . . .	20
2.11 Trabalhos recentes de monitoramento de processos . . . . .	23
2.12 Comentários finais . . . . .	26
<b>3 O sistema de polimerização em suspensão</b>	<b>27</b>
3.1 Vantagens . . . . .	28
3.2 Tipos de polimerização em suspensão . . . . .	28
3.3 Considerações . . . . .	29
3.3.1 Do processo . . . . .	29



3.3.2	Da operação em batelada . . . . .	31
3.3.3	Do monômero . . . . .	32
3.3.4	Dos agentes estabilizantes . . . . .	32
3.3.5	Dos agentes iniciadores . . . . .	32
3.3.6	Do polímero . . . . .	33
3.4	Cinética da reação . . . . .	34
3.4.1	Iniciação . . . . .	34
3.4.2	Inibição . . . . .	35
3.4.3	Propagação . . . . .	35
3.4.4	Transferência de cadeia para o monômero . . . . .	35
3.4.5	Terminação . . . . .	36
3.4.6	Efeito Gel . . . . .	36
3.4.7	Efeito Vítreo . . . . .	37
3.4.8	Comentários finais . . . . .	38
<b>4</b>	<b>Modelagem Matemática</b>	<b>39</b>
4.1	Hipóteses . . . . .	39
4.2	Balanco de massa dos componentes . . . . .	40
4.2.1	Modelos constitutivos . . . . .	43
4.2.2	Balanco de energia . . . . .	46
4.3	Validação do modelo com os dados da literatura . . . . .	48
4.4	Testes de consistência numérica do modelo matemático . . . . .	49
4.5	Comentários finais . . . . .	53
<b>5</b>	<b>Procedimentos</b>	<b>54</b>
5.1	Objetivos . . . . .	54
5.2	Procedimento experimental . . . . .	54
5.2.1	Reação de polimerização . . . . .	54
5.2.2	Materiais . . . . .	55
5.2.3	Determinação do monômero residual por cromatografia gasosa . . . . .	56
5.2.4	Calibração do instrumento . . . . .	57
5.2.5	Cromatografia de Permeação em Gel . . . . .	58
5.3	Monitoramento do processo . . . . .	59
5.3.1	O sistema de aquisição de dados . . . . .	59
5.3.2	Método de resolução do problema de reconciliação de dados . . . . .	60
5.3.3	Especificações do procedimento da REDESP . . . . .	61
5.3.4	Método de otimização: o enxame de partículas . . . . .	63
5.3.5	Descrição da Instrumentação . . . . .	66
5.4	Comentários finais . . . . .	67

<b>6</b>	<b>Resultados e Discussão</b>	<b>68</b>
6.1	Validação do procedimento . . . . .	68
6.2	Testes de sensibilidade . . . . .	71
6.2.1	Influência da receita . . . . .	71
6.2.2	Influência da eficiência de iniciador . . . . .	72
6.2.3	Influência do efeito gel . . . . .	72
6.2.4	Influência da medida de temperatura do reator . . . . .	81
6.2.5	Influência da medida de pressão do reator . . . . .	82
6.2.6	Influência da troca térmica com o ambiente (UAa) . . . . .	83
6.2.7	Avaliação da existência de redundância nas medições . . . . .	83
6.2.8	Comentários finais . . . . .	103
6.3	Reconciliação de dados e estimação simultânea dos parâmetros em linha	104
6.4	Adaptação da modelagem matemática . . . . .	105
6.4.1	Estimando a vazão de água da camisa . . . . .	107
6.4.2	Incertezas associadas à medida de temperatura . . . . .	108
6.4.3	Adaptação no balanço de energia . . . . .	109
6.4.4	Abordagem da janela móvel . . . . .	110
6.4.5	Solução proposta . . . . .	127
6.4.6	Estudos independentes de validação . . . . .	132
<b>7</b>	<b>Conclusões</b>	<b>136</b>
7.1	Sugestões . . . . .	137
	<b>Referências Bibliográficas</b>	<b>139</b>

# Lista de Figuras

2.1	Estimador dos mínimos quadrados ponderados e sua função de influência (FI). . . . .	22
2.2	Estimador de <i>Welsch</i> e sua função de influência (FI). . . . .	22
3.1	Estrutura molecular do metacrilato de metila. . . . .	32
3.2	Estrutura molecular do acetato de vinila. . . . .	32
3.3	Estrutura molecular do BPO. . . . .	33
3.4	Esquema simplificado da reação de polimerização do MMA. . . . .	34
4.1	Comparação entre os dados de conversão previstos pelo modelo proposto e os dados apresentados por SANTOS JR (2012). . . . .	48
4.2	Perfis de variação da pressão com a variação da quantidade de iniciador, na condição de referência. . . . .	51
4.3	Perfis de variação da pressão com a variação do coeficiente global de troca térmica, na condição de referência. . . . .	51
4.4	Perfis de variação da temperatura com a variação do coeficiente global de troca térmica, na condição de referência. . . . .	51
4.5	Perfis de variação da conversão com a variação de quantidade de iniciador, na condição de referência. . . . .	51
4.6	Perfis de variação de IP com a variação de quantidade de iniciador, na condição de referência. . . . .	52
4.7	Perfis de variação de IP com conversão com a variação de UA, na condição de referência. . . . .	52
4.8	Perfis da variação de Mw com a variação da quantidade de iniciador, na condição de referência. . . . .	52
4.9	Perfis de variação de Mw com a variação de UA, nas condições de referência. . . . .	52
5.1	Reator utilizado no processo de polimerização em suspensão do MMA. . . . .	55
5.2	Curva de calibração usada para a determinação do monômero residual. . . . .	58
5.3	Fluxograma do algoritmo usado para implementação do método do enxame de partículas (Fonte: SCHWAAB e PINTO, 2007). . . . .	65

5.4	Diagrama <i>P&amp;I</i> da unidade piloto de polimerização. . . . .	66
6.1	Perfis dinâmicos calculados e pseudo-experimentais das variáveis de saída, dos estados e dos parâmetros no exemplo de validação do procedimento de REDESP. . . . .	70
6.2	Perfis dinâmicos das variáveis de saída e dos parâmetros para o estimador de MQP (à esquerda) e de <i>Welsch</i> (à direita) com a perturbação do monômero. . . . .	73
6.3	Perfis dinâmicos das variáveis de estado para o estimador de MQP (à esquerda) e de <i>Welsch</i> (à direita) com a perturbação do monômero. . . . .	74
6.4	Perfis dinâmicos das variáveis de saída e dos parâmetros para o estimador de MQP (à esquerda) e de <i>Welsch</i> (à direita) com a perturbação do iniciador. . . . .	75
6.5	Perfis dinâmicos das variáveis de estado para o estimador de MQP (à esquerda) e de <i>Welsch</i> (à direita) com a perturbação do iniciador. . . . .	76
6.6	Perfis dinâmicos das variáveis de saída e dos parâmetros para o estimador de MQP (à esquerda) e de <i>Welsch</i> (à direita) com a perturbação da eficiência do iniciador. . . . .	77
6.7	Perfis dinâmicos das variáveis de estado para o estimador de MQP (à esquerda) e de <i>Welsch</i> (à direita) com a perturbação da eficiência do iniciador. . . . .	78
6.8	Perfis dinâmicos das variáveis de saída e dos parâmetros para o estimador de MQP (à esquerda) e de <i>Welsch</i> (à direita) com a perturbação do efeito gel. . . . .	79
6.9	Perfis dinâmicos das variáveis de estado para o estimador de MQP (à esquerda) e de <i>Welsch</i> (à direita) com a perturbação do efeito gel. . . . .	80
6.10	Perfis dinâmicos das variáveis de saída e dos parâmetros para o estimador de MQP (à esquerda) e de <i>Welsch</i> (à direita) com a presença de <i>bias</i> negativo na medida de temperatura do reator. . . . .	85
6.11	Perfis dinâmicos das variáveis de estado para o estimador de MQP (à esquerda) e de <i>Welsch</i> (à direita) com a presença de <i>bias</i> negativo na medida de temperatura do reator. . . . .	86
6.12	Perfis dinâmicos das variáveis de saída e dos parâmetros para o estimador de MQP (à esquerda) e de <i>Welsch</i> (à direita) com a presença de <i>bias</i> positivo na medida de temperatura do reator. . . . .	87
6.13	Perfis dinâmicos das variáveis de estado para o estimador de MQP (à esquerda) e de <i>Welsch</i> (à direita) com a presença de <i>bias</i> positivo na medida de temperatura do reator. . . . .	88

6.14	Perfis dinâmicos das variáveis de saída e dos parâmetros para o estimador de MQP (à esquerda) e de <i>Welsch</i> (à direita) com a presença de <i>bias</i> negativo na medida de pressão do reator. . . . .	89
6.15	Perfis dinâmicos das variáveis de estado para o estimador de MQP (à esquerda) e de <i>Welsch</i> (à direita) com a presença de <i>bias</i> negativo na medida de pressão do reator. . . . .	90
6.16	Perfis dinâmicos das variáveis de saída e dos parâmetros para o estimador de MQP (à esquerda) e de <i>Welsch</i> (à direita) com a presença de <i>bias</i> positivo na medida de pressão do reator. . . . .	91
6.17	Perfis dinâmicos das variáveis de estado para o estimador de MQP (à esquerda) e de <i>Welsch</i> (à direita) com a presença de <i>bias</i> positivo na medida de pressão do reator. . . . .	92
6.18	Perfis dinâmicos das variáveis de saída e dos parâmetros para o estimador de MQP (à esquerda) e de <i>Welsch</i> (à direita) com perturbação no coeficiente de troca térmica com o ambiente. . . . .	93
6.19	Perfis dinâmicos das variáveis de estado para o estimador de MQP (à esquerda) e de <i>Welsch</i> (à direita) com a presença de <i>bias</i> positivo com perturbação no coeficiente de troca térmica com o ambiente. . .	94
6.20	Perfis dinâmicos das variáveis de saída e dos parâmetros para o estimador de MQP (à esquerda) e de <i>Welsch</i> (à direita) na presença de redundância na medida de temperatura do reator ( <i>bias</i> negativo). . .	95
6.21	Perfis dinâmicos das variáveis de estado para o estimador de MQP (à esquerda) e de <i>Welsch</i> (à direita) na presença de redundância na medida de temperatura do reator ( <i>bias</i> negativo). . . . .	96
6.22	Perfis dinâmicos das variáveis de saída e dos parâmetros para o estimador de MQP (à esquerda) e de <i>Welsch</i> (à direita) na presença de redundância na medida de temperatura do reator ( <i>bias</i> positivo). . .	97
6.23	Perfis dinâmicos das variáveis de estado para o estimador de MQP (à esquerda) e de <i>Welsch</i> (à direita) na presença de redundância na medida de temperatura do reator ( <i>bias</i> positivo). . . . .	98
6.24	Perfis dinâmicos das variáveis de saída e dos parâmetros para o estimador de MQP (à esquerda) e de <i>Welsch</i> (à direita) na presença de redundância na medida de pressão do reator ( <i>bias</i> negativo). . . . .	99
6.25	Perfis dinâmicos das variáveis de estado para o estimador de MQP (à esquerda) e de <i>Welsch</i> (à direita) na presença de redundância na medida de pressão do reator ( <i>bias</i> negativo). . . . .	100
6.26	Perfis dinâmicos das variáveis de saída e dos parâmetros para o estimador de MQP (à esquerda) e de <i>Welsch</i> (à direita) na presença de redundância na medida de pressão do reator ( <i>bias</i> positivo). . . . .	101

6.27	Perfis dinâmicos das variáveis de estado para o estimador de MQP (à esquerda) e de <i>Welsch</i> (à direita) na presença de redundância na medida de pressão do reator ( <i>bias</i> positivo). . . . .	102
6.28	Esquema ilustrativo do horizonte móvel. . . . .	104
6.29	Perfis dinâmicos das variáveis de saída, dos parâmetros e dos estados para a primeira reação (R1). . . . .	113
6.30	Perfis dinâmicos das variáveis de saída, dos parâmetros e dos estados para a segunda reação (R2). . . . .	114
6.31	Perfis dinâmicos das variáveis de saída, dos parâmetros e dos estados para a primeira reação (R1), sem o termo de Flory no modelo matemático. . . . .	115
6.32	Perfis dinâmicos das variáveis de saída, dos parâmetros e dos estados para a segunda reação (R2), sem o termo de Flory no modelo matemático . . . . .	116
6.33	Perfis dinâmicos das variáveis de saída, dos parâmetros e dos estados para a primeira reação (R1), com estimação de $F_c$ . . . . .	117
6.34	Perfis dinâmicos das variáveis de saída, dos parâmetros e dos estados para a segunda reação (R2), com estimação de $F_c$ . . . . .	118
6.35	Perfis dinâmicos das variáveis de saída, dos parâmetros e dos estados para a primeira reação (R1), com estimação de temperatura inicial. . . . .	119
6.36	Perfis dinâmicos das variáveis de saída, dos parâmetros e dos estados para a segunda reação (R2), com estimação de temperatura inicial. . . . .	120
6.37	Perfis dinâmicos das variáveis de saída, dos parâmetros e dos estados para a primeira reação (R1), sem o balanço de energia da camisa. . . . .	121
6.38	Perfis dinâmicos das variáveis de saída, dos parâmetros e dos estados para a segunda reação (R2), sem o balanço de energia da camisa. . . . .	122
6.39	Perfis dinâmicos das variáveis de saída e dos parâmetros para a primeira reação (R1), com janela móvel e balanço de energia na camisa. . . . .	123
6.40	Perfis dinâmicos das variáveis de saída e dos parâmetros para a segunda reação (R2), com janela móvel e balanço de energia na camisa. . . . .	124
6.41	Perfis das variáveis de saída, dos parâmetros e dos estados para a primeira reação (R1), com janela móvel e sem balanço de energia na camisa. . . . .	125
6.42	Perfis das variáveis de saída, dos parâmetros e dos estados para a segunda reação (R2), com janela móvel e sem balanço de energia na camisa. . . . .	126
6.43	Incrustação do reator após a reação de polimerização (R3), vista lateral (a) e superior (b). . . . .	128

6.44	Perfis dinâmicos das variáveis de saída, dos parâmetros e dos estados para a primeira reação (R1), com a janela móvel e sem inibidor. . . .	129
6.45	Perfis dinâmicos das variáveis de saída, dos parâmetros e dos estados para a segunda reação (R2), com a janela móvel e sem inibidor. . . .	130
6.46	Perfis dinâmicos das variáveis de saída, dos parâmetros e dos estados para a terceira reação (R3), com a janela móvel e sem inibidor. . . .	131
6.47	Perfil dinâmico da temperatura do reator para o teste com água pura.	134
6.48	Perfil dinâmico da temperatura da camisa para o teste com água pura.	134
6.49	Perfil dinâmico do parâmetro UA para o teste com água pura. . . .	134
6.50	Perfil dinâmico da temperatura do reator para o teste com água e polímero. . . . .	135
6.51	Perfil dinâmico da temperatura da camisa para o teste com água e polímero. . . . .	135
6.52	Perfil dinâmico do parâmetro UA para o teste com água e polímero. .	135

# Lista de Tabelas

4.1	Variáveis e parâmetros do modelo matemático. . . . .	47
4.2	Valores de Mw e IP previstos pelo modelo e apresentados por SANTOS JR (2012). . . . .	49
4.3	Condições padrão para as simulações relativas ao teste de consistência numérica do modelo matemático. . . . .	49
5.1	Receita padrão . . . . .	56
5.2	Valores dos parâmetros estimados e respectivos limites. . . . .	61
5.3	Tolerâncias usadas no método numérico de integração. . . . .	62
5.4	Variância dos dados de processo. . . . .	62
5.5	Valores de referência das variáveis de entrada. . . . .	63
5.6	Especificação das velocidades de agitação nos experimentos conduzidos na planta piloto. . . . .	63
5.7	Parâmetros de sintonia recomendados para o enxame de partículas. . . . .	64
5.8	Parâmetros do enxame de partículas utilizados neste trabalho. . . . .	64
6.1	Condições padrão para as simulações implementadas na Seção 6.2. . . . .	68
6.2	Condições de simulação da implementação da REDESP em linha. . . . .	105
6.3	Condições de simulação com modelo sem o termo de Flory. . . . .	106
6.4	Condições de simulação com estimação de $F_c$ . . . . .	107
6.5	Condições de simulação com estimação de temperatura inicial. . . . .	109
6.6	Condições de simulação sem o balanço de energia da camisa. . . . .	110
6.7	Condições de simulação com janela móvel e balanço de energia na camisa . . . . .	111
6.8	Condições de simulação com janela móvel e sem balanço de energia na camisa. . . . .	112
6.9	Condições de simulação com a janela móvel e sem inibidor. . . . .	127
6.10	Validação das propriedades de interesse do PMMA . . . . .	132



# Lista de Símbolos

$-\Delta H_p$	Entalpia da reação [KJ/mol], p. 46
$A_i, B_i, C_i$	Constantes de Antoine, p. 45
$C_{pA}$	Capacidade calorífica da água [cal/g.K], p. 46
$C_{pP}$	Capacidade calorífica do polímero [cal/g.K], p. 46
$C_{pc}$	Capacidade calorífica do fluido da camisa [cal/g.K], p. 47
$C_{pi}$	Capacidade calorífica da espécie $i$ [cal/g.K], p. 46
$C_{pm}$	Capacidade calorífica do monômero [cal/g.K], p. 46
$D_i$	Polímero morto com tamanho de cadeia $i$ [mol], p. 42
$F_c$	Vazão da camisa [g/s], p. 47
$I$	Quantidade de iniciador [mol], p. 40
$IP$	Índice de polidispersão, p. 43
$Inib$	Quantidade de inibidor [mol], p. 41
$M$	Quantidade de monômero [mol], p. 40
$MM_m$	Massa molar do monômero [g/mol], p. 42
$Mn$	Massa molar média numérica [g/mol], p. 42
$Mw$	Massa molar média ponderal [g/mol], p. 43
$P_{Ag}^{sat}$	Pressão de saturação da água [KPa], p. 45
$P_{mma}^{sat}$	Pressão de saturação do monômero [KPa], p. 45
$P_0$	Pressão atmosférica [KPa], p. 45
$P_i$	Polímero vivo com tamanho de cadeia $i$ [mol], p. 41

$P_{inerte}$	Pressão parcial de inerte [KPa], p. 45
$P_{isat}$	Pressão de saturação do componente $i$ [KPa], p. 45
$Pp_i$	Pressão parcial da substância $i$ no meio reacional [KPa], p. 45
$R$	Constante universal dos gases [J/mol.K], p. 45
$R\cdot$	Radical livre genérico [mol], p. 40
$R_p$	Taxa da reação da propagação [mol/s], p. 46
$T$	Temperatura do reator [K], p. 43
$T_A$	Temperatura ambiente [K], p. 46
$T_c$	Temperatura da camisa [K], p. 47
$Te_c$	Temperatura de entrada da camisa [K], p. 47
$Tg_m$	Temperatura de transição vítrea do monômero [K], p. 43
$Tg_p$	Temperatura de transição vítrea do polímero [K], p. 43
$UA$	Coefficiente global de troca térmica com o reator [cal/s.K], p. 46
$UA_A$	Coefficiente global de troca térmica com o ambiente [cal/s.K], p. 46
$V_A$	Volume de água [L], p. 45
$V_L$	Volume total da fase líquida [L], p. 45
$V_R$	Volume total do reator [L], p. 45
$V_c$	Volume da camisa [L], p. 47
$V_f$	Volume livre total da fase orgânica [mL], p. 43
$V_fm$	Contribuição do monômero para o volume livre [mL], p. 43
$V_fp$	Contribuição do polímero para o volume livre [mL], p. 43
$V_fpc$	Volume crítico na propagação [mL], p. 44
$V_ftc$	Volume crítico na terminação [mL], p. 44
$V_m$	Volume total do monômero [mL], p. 43

$V_o$	Volume total da fase orgânica [mL], p. 40
$V_p$	Volume total do polímero [mL], p. 43
$X$	Conversão de monômero [%], p. 43
$\alpha_m$	Coefficiente da expansão térmica do monômero, p. 43
$\alpha_p$	Coefficiente da expansão térmica do polímero, p. 43
$\chi$	Parâmetro de Flory-Huggins, p. 45
$\lambda_k$	Momento de ordem k da cadeia dos polímeros vivos [mol], p. 41
$\mu_k$	Momento de ordem k da cadeia dos polímeros mortos [mol], p. 42
$\phi_v^i$	Fração volumétrica do componente $i$ , p. 45
$\phi_v^p$	Fração volumétrica do polímero, p. 45
$\rho_A$	Massa específica da água [ $g/cm^3$ ], p. 46
$\rho_P$	Massa específica do polímero [ $g/cm^3$ ], p. 46
$\rho_c$	Massa específica do fluido da camisa [ $g/cm^3$ ], p. 47
$\rho_i$	Massa específica da espécie $i$ [ $g/cm^3$ ], p. 46
$\rho_m$	Massa específica do monômero [ $g/cm^3$ ], p. 43, 46
$\rho_p$	Massa específica do polímero [ $g/cm^3$ ], p. 43
$\xi_i$	Resíduo padronizado, p. 21
$f$	Eficiência do iniciador, p. 40
$g_p$	Contribuição do efeito vítreo na propagação, p. 44
$g_t$	Contribuição do efeito gel na terminação, p. 44
$n_{inerte0}$	Quantidade de inerte no início da reação [mol], p. 45
$n_{inerte}$	Quantidade de inerte no término da reação [mol], p. 45
$t$	Tempo[s], p. 40

# Lista de Abreviaturas

BPO	Peróxido de Benzoíla, p. 34, 55
CLP	Controlador Lógico Programável, p. 66
DEG	Deteção de Erros Grosseiros, p. 12
EG	Erros Grosseiros, p. 12
EKF	Filtro de Kalman Extendido, p. 16
EPS	Poli(estireno) expandido, p. 27
EP	Enxame de Partículas, p. 64
FI	Função de Influência, p. 21
MMA	Metacrilato de Metila, p. 34
MQP	Mínimos Quadrados Ponderados, p. 21
PID	Proporcional Integral Derivativo, p. 59
PMMA	Poli(metacrilato de Metila), p. 56
PNLR	Problema Não Linear Restrito, p. 16
PVA	Poli(álcool vinílico), p. 56
PVC	Poli(cloreto) de vinila, p. 27
RD	Reconciliação de Dados, p. 6
REDESP	Reconciliação de Dados e Estimação Simultânea dos Parâmetros, p. 2, 16
RTO	Otimização em Tempo Real, p. 25
SD	Secure Digital Card, p. 67
SLHE	Linearização Sucessiva de Horizonte, p. 16
USB	Universal Serial Bus, p. 67

# Capítulo 1

## Introdução

O problema de monitoramento de processos de polimerização em linha e em tempo real encontra-se inserido em um contexto desafiador. Primeiramente, existem dificuldades de medição e algumas limitações na amostragem, incluindo baixa reprodutibilidade, frequência incorreta de coleta e atrasos das análises (HIROTA, 2009). Em segunda instância, existe uma grande carência de sensores capazes de medir as variáveis que caracterizam o produto final (geralmente relacionadas com a composição e a concentração das espécies do meio) (ALMEIDA, 1997). Adicionalmente, os sensores de uma unidade industrial estão alocados em pontos distantes do processo por causa das restrições físicas, o que é prejudicial para o monitoramento *online* (HIROTA, 2009).

Por outro lado, os sistemas automatizados solucionaram o aspecto relacionado à obtenção, armazenamento e encaminhamento dos dados, transformando-os em informações. Além disso, o processamento digital tem evoluído em ampla escala, aumentando a velocidade de processamento. Por isso, sistemas digitais de controle distribuído (SDCD), sistemas de aquisição de dados e sistemas supervisórios têm sido instalados de forma eficaz para o controle e o monitoramento de processos da indústria química (BOYER, 1999).

A técnica de reconciliação de dados com a estimação dos parâmetros e dos estados do processo é uma tentativa de tornar realizável esse novo paradigma, recuperando informações das variáveis não medidas ou de difícil mensuração, a partir das variáveis facilmente monitoradas, geralmente temperatura e pressão. Além disso, a técnica pode conferir confiabilidade ao vultoso volume de informações operacionais que a tecnologia avançada permite obter (BENQLILOU, 2004).

Associa-se boa parte da inconsistência dos dados obtidos à calibração inadequada nos processos dos instrumentos, à frequência incorreta de amostragem, a erros de transmissão dos sinais e às variabilidades naturais da operação (PRATA, 2005; OLIVEIRA, 2006 e BAI *et al.*, 2007). Nesta direção, o estudo de reconciliação de dados visa à redução dos erros dos instrumentos físicos e das rotinas de medição, confe-

rindo um tratamento estatístico mais rigoroso aos dados. Por exemplo, os valores medidos podem ser ajustados em termos de um conjunto de dados reconciliados que obedecem às leis de conservação e às restrições físicas do sistema (PRATA, 2005).

## 1.1 Motivação

Os materiais poliméricos são produtos de processo; ou seja, existe uma relação direta entre as propriedades finais da resina e as condições de operação do processo (LATADO *et al.*, 2001). Contudo, os processos de polimerização apresentam inerente complexidade, com a presença usual de fortes não linearidades e a existência de muitos parâmetros cinéticos e físico-químicos desconhecidos (PRATA, 2009). Neste contexto, a área de modelagem e controle de processos de polimerização mostra-se desafiadora, já que os modelos matemáticos responsáveis pela tarefa de predição apresentam caráter usualmente complexo e quase sempre apresentam caráter de natureza empírica, conforme foi observado por LATADO *et al.*(2001).

Aliadas às já relatadas dificuldades de medição, esse cenário incentiva a implementação de procedimentos que sejam capazes de adaptar o desempenho dos modelos aos dados disponíveis e à realidade local de operação.

Neste contexto, o procedimento de reconciliação de dados e de estimação simultânea dos parâmetros (REDESP) pode oferecer uma série de vantagens para o monitoramento das operações das unidades industriais, especialmente na indústria de polimerização. Com a implementação de um procedimento de REDESP, pode ser possível medir ou inferir o estado atual do sistema e as propriedades de interesse muitas vezes sem necessidade das demoradas análises laboratoriais (PRATA, 2005).

Além disso, uma ferramenta de REDESP pode ser usada para propor melhoria no plano de medição, redução dos erros de medidas e aprimorar a calibração dos instrumentos, tornando o monitoramento mais fidedigno à realidade. Portanto, métodos de REDESP capazes de diagnosticar e avaliar os dados do processo podem ser de grande interesse, evitando a circulação de informações equivocadas e a propagação de erros.

Os modelos matemáticos configuram a base do procedimento de REDESP, uma vez que desempenham um papel crucial na predição de propriedades do material e o acompanhamento das variáveis de segurança do processo. Mesmo diante destes benefícios, ainda existem muitos obstáculos para a implementação em linha do procedimento de reconciliação de dados baseado em um modelo fenomenológico do processo para fins de monitoramento, otimização e controle.

Particularmente, existem limitadas informações disponíveis acerca do uso de técnicas de REDESP para o acompanhamento de processos de polimerização em batelada, como os processos de polimerização do metacrilato de metila (MMA) em

suspensão. No entanto, como esses processos apresentam todas as características já relatadas, é possível concluir que tais processos possam se beneficiar da implementação de um sistema de REDESP.

## 1.2 Objetivos

O objetivo principal deste trabalho foi desenvolver um sistema de reconciliação de dados com estimação simultânea dos parâmetros e dos estados, para fins de monitoramento das variáveis de segurança (temperatura e pressão) e das propriedades de interesse (massa molar média e conversão) da resina de poli(metacrilato) de metila, PMMA, produzida em um reator batelada de polimerização em suspensão. A obtenção mais precisa e mais ampla das variáveis de operação pode agregar valor ao processo e tornar o mecanismo de tomada de decisão mais acertado, pelo fato de ser respaldado em relatórios de dados mais confiáveis.

Dessa forma, por meio do conjunto de medidas disponíveis em uma planta piloto de polimerização em suspensão de MMA e obtido em linha, deseja-se caracterizar a operação de produção do PMMA com auxílio de ferramentas de REDESP para determinar as propriedades de qualidade da resina e avaliar a evolução de troca térmica deste processo, estimando os parâmetros necessários para conduzir a análise.

Os objetivos apresentados estão inseridos em um contexto ainda mais desafiador pelo modo de operação em batelada, que impõe limites exíguos de tempo para treinamento e convergência dos procedimentos numéricos. Além disso, as condições do processo no início da reação são completamente diferentes das condições finais, que exibe um comportamento fortemente não linear e dinâmico. Portanto, é de suma importância monitorar as propriedades do material formado e ser capaz de controlar as condições de operação ao longo de toda a extensão da batelada.

## 1.3 Estrutura

Esta dissertação está estruturada em sete capítulos, incluindo esta breve introdução. No capítulo 2, realiza-se uma breve revisão bibliográfica sobre o problema geral de reconciliação de dados e estimação dos parâmetros. São abordados problemas relacionados ao tratamento dos dados, incluindo a classificação das variáveis, o procedimento de REDESP e a detecção de erros grosseiros. São apresentadas também as principais estratégias de cálculo usadas para a resolução do problema de otimização associado ao problema de REDESP e as suas aplicações reais. É dada ênfase à otimização dinâmica e não linear, especialmente em sistemas de polimerização, fazendo-se uma revisão da bibliografia recente dos trabalhos de reconciliação em tempo real.

No capítulo 3, são abordadas as principais características do sistema de polimerização em suspensão. As informações relevantes a respeito do processo e do polímero obtido são destacadas neste capítulo. Finalmente, o embasamento teórico necessário para a formulação do modelo matemático é apresentado, sendo descritos os principais fenômenos que ocorrem durante a polimerização.

No capítulo 4, apresenta-se a formulação matemática do modelo fenomenológico, incluindo os balanços de massa dos componentes, o balanço de energia e alguns modelos constitutivos, com as respectivas hipóteses simplificadoras. São retratados os resultados da validação das variáveis de qualidade do modelo teórico com base em dados disponíveis na literatura. São descritos também os principais testes de consistência realizados com o modelo, bem como os resultados obtidos.

No capítulo 5, descreve-se o procedimento experimental e o procedimento proposto para o monitoramento do processo em linha. Especificamente, é apresentado o procedimento utilizado para aquisição de dados e o método de solução baseado na aplicação desenvolvida.

No capítulo 6, os resultados adquiridos são apresentados e discutidos. Mostra-se, em particular, que o modelo fenomenológico proposto pode ser inserido com sucesso em um esquema de REDESP para permitir o monitoramento dos estados e parâmetros do processo.

No capítulo 7, as conclusões obtidas a partir da análise crítica dos resultados são destacadas e sugestões para melhorias futuras são propostas.

Este trabalho insere-se nas linhas gerais de modelagem, simulação, controle e otimização de processos e foi desenvolvido no ENGEPOL no PEQ/COPPE/UFRJ.



# Capítulo 2

## Revisão Bibliográfica

### 2.1 A técnica de reconciliação de dados

As medições dos processos nem sempre refletem os valores verdadeiros das variáveis. A fim de obter sucesso e precisão no monitoramento das operações, é necessário garantir a acurácia dos valores medidos. Por exemplo, os dados obtidos devem obedecer às leis de conservação e às restrições físicas do sistema, o que pode ser conseguido com a implementação de técnica de reconciliação de dados. Por isso, a qualidade dos dados de processo pode ser melhorada com o uso de técnica de RD. Neste caso, deve-se garantir que o sistema apresente redundâncias espaciais (quando existem mais dados que os necessários para definir completamente os estados do modelo do processo) e redundâncias temporais (quando existem dados passados que podem ser usados para reconstruir o futuro com o modelo do processo) (LIEBMAN *et al.*, 1992; PRATA, 2005), esta última especificamente para problemas dinâmicos.

Muitas incertezas de medida são inerentes à operação dos processos reais e à inevitável flutuação das condições operacionais, tornando necessário o tratamento dos erros de medição. Neste sentido, muitas vezes admite-se que estes erros apresentam comportamento aleatório, com variância conhecida e média igual a zero. No entanto, esta expectativa nem sempre se verifica, uma vez que podem existir erros tendenciosos, com média diferente de zero (PRATA, 2009).

A técnica de reconciliação de dados pode ser definida como um ajustamento das medições do processo, a fim de aproximá-las dos valores verdadeiros desconhecidos por meio da redução dos erros de medição quando o sistema apresenta redundâncias. Para que isso seja possível, admite-se que os dados medidos devem satisfazer determinadas restrições matemáticas, definidas pelo modelo do processo (KUHEN & DAVIDSON, 1961; CROWE, 1996 e NARASIMHAN & JORDACHE, 2000).

Este texto não tem o propósito de revisar com detalhes todos os aspectos relaci-

onados ao problema de reconciliação de dados, mas apenas de apresentar e revisar conceitos importantes para as implementações propostas nos capítulos seguintes. Por isso, o leitor interessado pode consultar revisões mais extensas e completas sobre o tema, apresentadas por ALBUQUERQUE & BIEGLER (1996), CROWE (1996), NARASIMHAN & JORDACHE (2000), SANCHES & RAMAGNOLI (1996) e PRATA (2009).

## 2.2 Erros de medição

Os erros de medida inerentes aos processos reais podem ser normalmente classificados de três formas (LIEBMAN *et al.*, 1992):

- ☞ Erros aleatórios que resultam da dificuldade de reprodução das medições e que estão diretamente relacionados com a precisão dos instrumentos utilizados. Considera-se de forma usual que esses erros são independentes (não correlacionados), apresentam média nula, variância conhecida e distribuição normal.
- ☞ Erros sistemáticos (ou *bias*) que resultam de medições com valores superiores ou inferiores ao valor verdadeiro com média não nula. A instalação incorreta dos sensores e a deficiência na calibração dos instrumentos são causas comuns que originam esse tipo de erro.
- ☞ Erros grosseiros, cujos valores medidos apresentam pouca ou nenhuma relação com os valores verdadeiros. Erros grosseiros, podem resultar do mau funcionamento dos sensores, de vazamentos ou de medidas não representativas, causadas pelos distúrbios do processo.

Alguns autores costumam classificar os erros de medição em apenas dois grupos: erros aleatórios e erros grosseiros, sendo os erros sistemáticos incluídos neste último grupo (RAMAMURTHI *et al.*; 1993, NARASIMHAN & JORDACHE, 2000).

Os erros de medida podem ser admitidos como de natureza empírica apenas aleatória, quando os equipamentos e sensores estão bem calibrados e instalados. Esta é uma forma simples e direta de tratar o problema de RD, uma vez que apenas pequenos ajustes são esperados para satisfazer as restrições do processo. Entretanto, erros grosseiros e sistemáticos estão, muitas vezes, presentes em processos reais, de maneira que os ajustes podem se tornar expressivos. Tais ajustes podem afetar em várias outras medições do sistema, tornando crucial em muitos casos o tratamento especial dos erros grosseiros nos sistemas de RD (PRATA *et al.*, 2010).

## 2.3 Formulação do problema de reconciliação de dados

A formulação geral do problema de reconciliação de dados pode ser representada da seguinte forma (PRATA, 2005; FELDMAN, 2007 e PRATA, 2009):

$$\min F_{\mathbf{x}, \mathbf{u}, \mathbf{p}}(\mathbf{x}^{\mathbf{M}}, \mathbf{x}) \quad (2.1)$$

sujeito a:

Restrições

$$h(\mathbf{x}, \mathbf{u}, \mathbf{p}) = 0 \quad (2.2)$$

$$g(\mathbf{x}, \mathbf{u}, \mathbf{p}) \leq 0 \quad (2.3)$$

Valores reconciliados

$$\mathbf{x}^{\mathbf{I}} \leq \mathbf{x} \leq \mathbf{x}^{\mathbf{S}} \quad (2.4)$$

Parâmetros

$$\mathbf{p}^{\mathbf{I}} \leq \mathbf{p} \leq \mathbf{p}^{\mathbf{S}} \quad (2.5)$$

Variáveis não preditas

$$\mathbf{u}^{\mathbf{I}} \leq \mathbf{u} \leq \mathbf{u}^{\mathbf{S}} \quad (2.6)$$

Nas Equações (2.1 a 2.5),  $F$  é a função objetivo,  $\mathbf{x}^{\mathbf{M}}$  é o vetor das variáveis medidas no processo,  $\mathbf{x}$  é o vetor dos valores reconciliados das medições, o índice  $\mathbf{I}$  denota o limite inferior e o índice  $\mathbf{S}$  representa o limite superior. As variáveis não medidas (vetor  $\mathbf{u}$ ) e os parâmetros ( $\mathbf{p}$ ) são estimados. As restrições podem ser descritas na forma de equações ( $h$ ) ou de inequações ( $g$ ).

Nas Equações (2.1 a 2.6), as variáveis e parâmetros podem variar com o tempo, que usualmente faz parte do conjunto de variáveis medidas do processo. Nesse caso, restrições podem ser também impostas às derivadas temporais das variáveis do problema.

Na abordagem tradicional, geralmente emprega-se a função objetivo do tipo soma dos quadrados ponderados, apresentada na Equação 2.7:

$$F = \sum_{i=1}^n \frac{(x_i^{\mathbf{M}} - x_i)^2}{s_i^2} \quad (2.7)$$

Em que  $n$  é o número de variáveis medidas e  $s_i^2$  representa a variância da  $i$ -ésima medição. O caso mais geral também considera a covariância das medidas, resultando em um estimador baseado no princípio da máxima verossimilhança, cuja

função objetivo pode ser representada da seguinte forma:

$$F = (\mathbf{x}^M - \mathbf{x})^T \mathbf{V}^{-1} (\mathbf{x}^M - \mathbf{x}) \quad (2.8)$$

Em que  $\mathbf{V}$  representa a matriz de variâncias e covariâncias das medições. Quando as medidas são independentes, a matriz das covariâncias torna-se diagonal, na forma  $\mathbf{V} = \text{diag}(s^2)$ , em que  $s$  é o vetor dos desvios padrões dos erros de medida. Esta formulação apresenta parte do princípio de que os erros aleatórios das medidas seguem a distribuição normal multivariada com média zero, na forma da Equação 2.9:

$$f(\mathbf{x}^M) = \frac{1}{(2\pi)^{n/2} (\det \mathbf{M})^{n/2}} \exp\left(-\frac{1}{2} (\mathbf{x}^M - \boldsymbol{\mu})^T \mathbf{M}^{-1} (\mathbf{x}^M - \boldsymbol{\mu})\right) \quad (2.9)$$

Em que  $f$  é a função densidade de probabilidade,  $\mathbf{M}$  é a matriz de covariâncias real e desconhecida do processo e  $\boldsymbol{\mu}$  representa o vetor das médias reais e desconhecidas das variáveis. A máxima probabilidade da equação normal multivariável  $\mathbf{x}$  é obtida quando se minimiza o conteúdo da exponencial, ou seja:

$$(\mathbf{x} - \boldsymbol{\mu})^T \mathbf{M}^{-1} (\mathbf{x} - \boldsymbol{\mu}) \quad (2.10)$$

Portanto, colocando dessa forma, o procedimento de RD pretende estimar o valor médio real da medição  $(\mathbf{x}, \boldsymbol{\mu})$  a partir de uma estimativa de variabilidades  $(\mathbf{V}, \mathbf{M})$  fornecida e de restrições definidas por um modelo de processo.

Do ponto de vista matemático, o problema de reconciliação de dados é de fato um problema de otimização. Segundo LIEBMAN *et al.* (1992), a otimização das estimativas pode ser definida como o resultado da minimização de uma certa função objetivo, sujeita a restrições. Portanto, a estratégia numérica mais adequada para tratar o problema de RD depende da natureza do sistema de equações do modelo (dinâmica, linear, não linear, *etc*).

Diferentes funções objetivo já foram empregadas em problemas de reconciliação de dados. Particular atenção tem sido dada a funções objetivo capazes de adicionar menos peso para medições remotas, impedindo que outras medidas sejam corrompidas pela necessidade de fazer grandes ajustes em uma medida particular do processo (PRATA, 2009). Esses estimadores são ditos robustos, por serem pouco sensíveis à presença de erros grosseiros. De acordo com ALBUQUERQUE & BIEGLER (1996) os estimadores robustos são também pouco sensíveis aos desvios do comportamento estatístico normal.

## 2.4 Classificação das variáveis

As plantas industriais modernas são automatizadas e contam com a geração de uma vasta gama de relatório de dados de processo, facilmente disponíveis (ROMAGNOLI & SÁNCHEZ, 2000). No entanto, a farta disponibilidade de dados não significa necessariamente que um procedimento de reconciliação de dados pode ser implementado a contento. Por exemplo, é possível que algumas medidas fundamentais para a resolução dos modelos não estejam disponíveis. Por isso, é necessário definir se as medidas disponíveis conferem a redundância necessária ao modelo para que o problema de otimização possa ser resolvido (LIEBMAN *et al.*, 1992).

De forma geral, em um sistema de dados, é possível propor a seguinte classificação das variáveis (CROWE, 1989):

- ∞ Variável redundante é aquela que pode ser medida e também calculada pelo modelo matemático, de maneira que o sistema permanece observável mesmo após a sua exclusão;
- ∞ Variável não redundante é a variável medida que não pode ser calculada com o modelo matemático se a sua medição for removida, de maneira que o sistema não apresenta redundância;
- ∞ Variável observável é a variável não medida que pode ser estimada a partir de outras variáveis medidas do processo e das restrições;
- ∞ Variável não observável é a variável que não pode ser obtida a partir de outras medidas do processo nem de suas restrições.

Definições mais detalhadas e matematicamente embasadas para redundância e observabilidade podem ser encontradas nos trabalhos de STANLEY & MAH (1981) e CROWE (1989). No entanto, a necessidade de classificar as variáveis foi atribuída pela primeira vez por VACLAVECK (1969) em sistemas lineares com o intuito de reduzir a dimensão do problema analisado. Muitas abordagens foram propostas para classificação das variáveis, sendo boa parte delas baseada na matriz de incidência das variáveis do modelo matemático. Grosseiramente, a matriz de ocorrência pode ser definida como um mapa ou grafo que indica quais variáveis aparecem em que equações do modelo. Por sua vez, a matriz de incidência é um grafo similar, mas que indica a influência das variáveis sobre a equação (por exemplo, por meio da derivada parcial).

CROWE *et al.* (1983) propuseram a fatoração da matriz de incidência, originando uma matriz de projeção. A partir desta matriz, é possível separar as variáveis reconciliáveis, observáveis e não observáveis. Adaptando a metodologia de CROWE *et al.* (1983), SANCHES & ROMAGNOLI (1996) utilizaram uma transformação

ortogonal da matriz de projeção, ampliando o uso da técnica para restrições lineares e bilineares. Diferente da abordagem tradicional, os autores ALBUQUERQUE & BIEGLER (1996) utilizaram o procedimento de classificar as variáveis posteriormente à linearização do modelo. A estratégia se mostrou aplicável para problema de RD dinâmicos.

A fim de validar o procedimento de classificação de variáveis utilizando dados industriais reais, MARQUES (2006) propôs um algoritmo para identificar o balanço hídrico de uma unidade. Foi possível otimizar a quantidade e a localização dos sensores na instalação operando em estado estacionário. Independente da natureza das restrições, os resultados foram considerados satisfatórios. Paralelamente, OLIVEIRA (2006) desenvolveu uma metodologia para classificar as variáveis em sistemas dinâmicos não lineares. O método foi baseado na matriz de ocorrência e foi testado no sistema estudado por MARQUES (2006) e por PRATA *et al.* (2006) em uma unidade de produção de polipropileno.

## 2.5 Detecção de erros grosseiros

As possíveis falhas de processo, de instrumentação e as deficiências na formulação do modelo matemático que o descreve induzem a erros nos valores das variáveis reconciliadas, desviando-as do valor verdadeiro desconhecido. No entanto, muitos destes problemas se devem à presença de erros grosseiros (EG), que não são detectados na técnica de RD tradicional, fundamentada usualmente no princípio de que apenas os erros aleatórios estão inseridos nas variáveis medidas.

Os erros grosseiros podem ser classificados como sendo do tipo I, quando podem ser identificados, não sendo de fato um erro grosseiro para fins de reconciliação, já que pode ser removido do problema. Por outro lado, o erro do tipo II ocorre quando o erro grosseiro existe, mas não pode ser identificado (BAGAJEWICZ, 2000). No geral, o procedimento de DEG baseado em testes estatísticos deve ser realizado antes da etapa de reconciliação de dados (LIEBMAN, *et al.* 1992). Contudo, em sistemas complexos e multivariados, a técnica de DEG é implementada simultaneamente com a técnica de RD, já que o processo de otimização é capaz de indicar que correções são necessárias e quais são as magnitudes das correções sugeridas.

As primeiras metodologias empregadas para detecção de erros grosseiros basearam-se no tratamento estatístico aplicável apenas a processos estacionários. Neste caso, destaca-se o teste global, um dos pioneiros para a DEG, publicado por ALMASY & SZTANO (1975). O teste global utiliza um teste do tipo chi-quadrado com as variáveis medidas para identificar dados suspeitos (ou pouco prováveis). A partir do resultado da função objetivo quadrática, é possível compará-lo com o valor tabelado, para determinado nível de confiança. Assim, se o valor encontrado escapa

da faixa definida pelo teste, pode-se inferir a presença de erros grosseiros nos dados.

MAH *et al.* (1976) propuseram o chamado Teste Nodal (NT) ou teste de restrição. Define-se o grau de variação da restrição dividindo o resíduo de cada restrição pelo desvio padrão correspondente daquele resíduo. Ancorado na hipótese de que as medidas estão normalmente distribuídas, este valor pode ser comparado com o valor tabelado dessa distribuição, considerando o número de graus de liberdade do sistema.

ROMAGNOLI & STEPHANOPOULOS (1981) descreveram um método de detectar e retificar EG por meio da eliminação de uma série de medidas dentre aquelas observadas. Essa é uma ferramenta útil para eliminação de múltiplos erros grosseiros, não sendo eficaz para detecção de erros sistemáticos (*bias*). A detecção e remoção do erro do tipo *bias* requer uma análise mais acurada e tem sido alvo de pesquisa da área de estatística robusta.

NARASIMHAN & MAH (1987) desenvolveram o teste da Razão Probabilística Generalizada (GLR) para identificar e estimar EG. Este método é vantajoso pela capacidade de diferenciar os tipos de erros.

ROLLINS & DAVIS (1992, 1993) e KELLER, DAROUACH & KRZAKALA (1994) utilizaram estratégias de DEG em sistemas lineares. ROLLINS & DAVIS (1992) sugeriram uma estratégia de identificação de erros sistemáticos válida para o estado estacionário e conhecida como Técnica de Estimação Não Desviada (UBET). O objetivo era obter medidas não tendenciosas para as variáveis de processo na presença de erros grosseiros nas medições, utilizando um teste de componentes principais e a construção de intervalos de confiança. O UBET pode ser aplicado posteriormente com a finalidade de detectar o número e a localização dos erros grosseiros, por tentativa e erro. ROLLINS & DAVIS (1993) aprofundaram a análise para o caso em que as variâncias e covariância das medidas são desconhecidas.

A reconciliação de dados dinâmica e não linear tem sido aplicada em plantas industriais, quando se observam mudanças temporais nas variáveis manipuladas. As respostas dinâmicas, na maioria das vezes, são representadas por equações algébrico-diferenciais com restrições não lineares. No entanto, a detecção de erros grosseiros nestes sistemas é desafiadora e pouco frequente, estando normalmente atrelada aos estudos de detecção de falhas (NARASIMHAN & JORDACHE, 2000).

Cientes destes desafios, MCBRAYER & EDGAR (1995) desenvolveram um método para detectar e estimar EG em sistemas dinâmicos e não lineares. O método foi desenvolvido por LIEBMAN *et al.* (1992), baseado na análise entre a diferença dos valores medidos e reconciliados no processo. BAGAJEWICZ & JIANG (1997) propuseram uma estratégia de DEG para sistemas dinâmicos lineares. SANCHEZ, ROMAGNOLI, JIANG & BAGAJEWICZ (1999) propuseram uma técnica de DEG do tipo *bias* e *outliers* simultaneamente. No entanto, o estudo foi aplicado apenas

para o processo em estado estacionário.

Algumas revisões sobre as técnicas de DEG são apresentadas nos trabalhos de CROWE (1996), NARASIMHAN & JORDACHE (2000), BAGAJEWICZ (2000), ROMAGNOLI & SÁNCHEZ (2000) e PRATA (2009). O leitor interessado deve consultar essas referências para obter maiores detalhes.

## 2.6 Reconciliação de dados

As aplicações das técnicas de reconciliação de dados e de detecção de erros grosseiros têm ganhado particular importância nos últimos anos. A necessidade crescente de aumentar a precisão dos dados de processo não se deve apenas ao aumento da capacidade de processamento, mas também dos complexos processos de tomada de decisão na presença de uma enorme quantidade de informação (LAWRENCE, 1989).

O problema de RD pode ser tratado como o ajuste entre o valor medido e o valor calculado por um modelo matemático, de forma a minimizar uma função objetivo como já exposto. O processo pode ser classificado como dinâmico ou estacionário, linear ou não linear. Correntemente os termos linear e não linear referem-se essencialmente à natureza das restrições do processo.

As técnicas utilizadas para executar a tarefa de RD variam de acordo com o tipo de restrição e a relação temporal estabelecida no modelo matemático.

As técnicas de otimização incluem a solução analítica do problema de RD de mínimos quadrados sem restrições e técnicas numéricas mais sofisticadas como Filtro de Kalman Estendidos, Estimadores de Horizonte Móvel, Filtros Particulados e otimização com *Wavelets*. Na estrutura clássica, o problema de RD é resolvido separadamente da DEG. Contudo, o problema da RD pode ser tratado simultaneamente com o problema de DEG, fazendo uso inclusive de uma função objetivo que rejeita a presença de EG (reconciliação robusta) (PRATA, 2009).

É importante ressaltar que a solução do problema de RD pode ser resolvido basicamente de acordo com três classes de algoritmos (KONG *et al.*, 2000, DOVI & BORGI, 2001):

- Filtros de Kalman Estendidos, em que o modelo dinâmico é linearizado e o problema de RD é formulado de forma sequencial e iterativa;
- Redes Neurais, que independe da natureza do modelo, mas que requer o treinamento a partir de uma grande disponibilidade de dados, etapa que deve ser possivelmente repetida a cada mudança de processo;
- Problema não linear restrito (PNLR), em que o modelo não linear deve ser satisfeito ao final do processo de otimização, usualmente realizado com auxílio de algoritmos de minimização.



De acordo com ALICI & EDGAR (2002), o problema dinâmico não linear restrito é comumente resolvido de três formas:

- ☞ Linearização sucessiva, que aproxima a formulação do problema de RD não linear para uma forma que admite solução analítica, a partir da linearização do modelo em torno de um ponto. Dessa forma, a solução torna-se equivalente à de um problema linearmente restrito, que apresenta solução analítica e pode ser implementado de forma iterativa;
- ☞ Busca direta, em que uma regra heurística propõe a exploração da função objetivo em torno de um ponto de referência e propõe a solução iterativa do problema de minimização por meio de buscas sucessivas ao redor das melhores soluções identificadas;
- ☞ Algoritmos estocásticos, em que candidatos a ótimo são gerados em acordo com alguma regra aleatória de busca e são avaliados em relação aos demais candidatos.

Os algoritmos estocásticos tem ganhado enorme utilização no meio porque convergem sempre e são de fácil implementação, qualidades fundamentais para aplicações em tempo real (SCHWAAB, 2008).

Além disso, as restrições do modelo podem ser inseridas na função objetivo de formas distintas. As duas formas convencionais usadas para a formulação de problemas de RD são:

- ☞ Sequencial, em que as condições iniciais e os valores dos parâmetros são usados para resolver as restrições do modelo antes da avaliação da função objetivo;
- ☞ Simultânea, em que as restrições do modelo são inseridas diretamente na função objetivo, por meio de multiplicadores de Lagrange, funções penalidades ou outro procedimento similar.

A técnica sequencial é normalmente preferível, pois garante a satisfação das restrições e mantém a dimensão do problema pequena, parâmetro importante para aplicações em tempo real.

## 2.7 Reconciliação de dados do tipo estacionária

O trabalho de KUEHN & DAVIDSON (1961) pode ser considerado o precursor na área de RD. A técnica de programação linear foi utilizada neste trabalho para resolver o problema de otimização constituído apenas por variáveis medidas em um sistema de destilação. A resolução das equações de balanço de massa e energia

sujeitas às restrições de igualdade usou a técnica de multiplicadores de Lagrange, com a seguinte formulação:

$$\min[F = (\mathbf{x}^M - \mathbf{x})^T \mathbf{V}^{-1}(\mathbf{x}^M - \mathbf{x})] \quad (2.11)$$

sujeita a:

$$\mathbf{A}\mathbf{x} = 0 \quad (2.12)$$

Em que  $\mathbf{A}$  uma matriz que representa o modelo estacionário, composto por  $n$  variáveis e  $m$  equações. O procedimento utilizado tornou viável a solução analítica para o caso analisado.

MAH *et al.* (1976) utilizou a solução analítica de KUEHN e DAVIDSON (1961) para minimizar uma função objetivo de mínimos quadrados, sujeita a restrições de igualdade lineares, estendendo o procedimento de reconciliação para um conjunto incompleto de medidas. Neste caso, as variáveis não medidas no processo foram estimadas.

Posteriormente, os estudos na área de reconciliação de dados foram aprimorados para sistemas não lineares, com uso de técnicas de linearizações sucessivas por KNEPPER e GORMAN (1980) e CROWE *et al.* (1986 e 1989). O problema de RD para o caso não linear foi resolvido a partir da Equação (2.11), na forma:

$$\min(\mathbf{x}^M - \mathbf{x})^T \mathbf{V}^{-1}(\mathbf{x}^M - \mathbf{x}) \quad (2.13)$$

sujeita a:

$$h(\mathbf{x}) = 0 \quad (2.14)$$

$$g(\mathbf{x}) \leq 0 \quad (2.15)$$

Em que  $h(\mathbf{x})$  e  $g(\mathbf{x})$  são restrições não lineares do problema.

PAI e FISCHER (1988) aperfeiçoaram a RD para sistemas não lineares, a partir de um sistema iterativo que utiliza a matriz de projeção de CROWE *et al.* (1986), a fim de eliminar as variáveis não medidas das restrições lineares, combinada aos métodos de Quasi-Newton e Gauss-Newton, de linearizações sucessivas. A partir do desenvolvimento do método iterativo de CROWE *et al.* (1986), os autores sugerem que o procedimento pode ser estendido para os casos que requerem restrições nas derivadas.

Os autores LIEBMAN & EDGAR (1988) aprofundaram o estudo de RD com restrições não lineares em estado estacionário, mas incluindo limites nas variáveis, permitindo um melhor desempenho da técnica de programação não linear. A abor-

dagem proposta permitiu explicitar o erro em todas as variáveis (dependentes e independentes) do processo, tornando-a vantajosa em relação às abordagens tradicionais.

De forma geral, o problema de RD estacionária tem sido resolvido por meio de variações desses trabalhos clássicos, como discutido recentemente por MORO *et al.* (2008). Revisões sobre a RD em estado estacionário podem ser encontradas nos trabalhos de CROWE (1996), NARASIMHAN & JORDACHE (2000) e BAGAJEWICZ (2000). Um problema relevante, no entanto, e ainda em aberto na área diz respeito à detecção dos estados estacionários a partir de dados dinâmicos para RD's estacionárias (BAGAJEWICZ *et al.*, 2003). O leitor interessado deve consultar essas referências para maiores detalhes.

## 2.8 Reconciliação de dados do tipo dinâmica

O modelo do processo pode apresentar alguns termos de acúmulo, de tempo morto, dentre outros, devendo ser tratado como um problema de RD dinâmico, cuja formulação é similar à apresentada na Equação 2.13. A única distinção a ser feita se refere à natureza dinâmica das restrições, que variam de acordo com cada processo (FELDMAN, 2007).

TJOA & BIEGLER (1991a) lançaram mão da ferramenta de colocação ortogonal em elementos finitos para discretizar equações diferenciais em um novo procedimento de programação quadrática sucessiva. Os autores ressaltaram a obtenção de respostas mais rápidas e a possibilidade de realizar a estimação de parâmetros. A fim de lidar com problemas mais robustos, TJOA & BIEGLER (1991b) propuseram a minimização da função objetivo de máxima verossimilhança que considera tanto os erros aleatórios quanto os erros grosseiros, conhecida como função normal contaminada. A vantagem deste procedimento é obter estimativas mais consistentes, livres de erros grosseiros.

KIM *et al.* (1991) utilizou o método sequencial de otimização dinâmica não linear, minimizando a função objetivo do tipo mínimos quadrados. A abordagem de janela móvel foi empregada, a fim de subdividir o problema e tornar viável a aplicação da estimação de parâmetros em linha para um sistema reacional de primeira ordem em um processo contínuo de operação. A estratégia de janela móvel é muito usada em problemas dinâmicos e consiste em atualizar os dados usados para a RD sempre que novos dados amostrais são disponibilizados pelo processo. Nesse caso, os novos dados são inseridos no novo conjunto amostral, enquanto os respectivos dados mais antigos são descartados.

LIEBMAN *et al.* (1992) propôs que as variáveis de estado também estivessem sujeitas a restrições, diferentemente de KIM (1991). A nova abordagem proposta foi

capaz de resolver eficientemente os problemas de REDESP, lidando com restrições de desigualdade e limites de viabilidade nas variáveis. Os autores procederam a discretização das equações diferenciais com o método da colocação ortogonal em elementos finitos, a fim de resolver de forma simultânea o problema de otimização dinâmica, incorporando a técnica de janela móvel ao algoritmo.

RAMAMURTHI *et al.* (1993) estudaram uma nova técnica de estimação de estados e parâmetros baseado na linearização sucessiva de horizonte móvel (SLHE). Propuseram uma estratégia em duas etapas para estimar separadamente as variáveis de entrada das variáveis de saída e dos parâmetros. As equações diferenciais foram linearizadas e discretizadas a cada tempo de amostragem no horizonte móvel da estimação, tornando-se equações restritivas da função objetivo de mínimos quadrados ponderados. Mesmo com a inserção de erros de medição em todas as variáveis, o método pode ser considerado eficiente, apresentando redução no tempo computacional, quando comparado com os métodos de programação não linear. Constatou-se que a técnica SLHE não foi capaz de lidar com os limites nas restrições de igualdade e desigualdade de forma explícita. Por outro lado, quando se utilizou o EKF, este problema foi superado. No entanto, neste caso foi considerado que a determinação da matriz de covariância dos erros de medição e dos parâmetros de sintonia do algoritmo era difícil, sem o conhecimento prévio.

Uma nova abordagem foi proposta por KARJALA *et al.* (1992) para reconciliação de dados dinâmicos, utilizando redes neurais. Analisou-se o exemplo de um tanque com descarga no fundo, sendo a vazão de saída dada em função do nível e de alguns parâmetros, descrito por uma equação diferencial não linear de primeira ordem. A partir deste sistema, comumente encontrado nos processos industriais, obtiveram simulações das medidas, acrescentando-se erros aleatórios aos dados verdadeiros, que foram empregadas para o treinamento da rede. Este primeiro estudo incentivou KARJALA & HIMMELBLAU (1994) a aplicarem abordagem similar para resolver o exemplo motivador de LIEBMAN *et al.* (1992), comparando-a com o KF e com o método de LIEBMAN *et al.* (1992) na reconciliação de dados dinâmicos e não lineares.

É importante perceber neste momento que as técnicas determinísticas, em particular aquelas baseadas em linearizações sucessivas, podem ser extremamente ineficientes para resolver os problemas de otimização propostos pelas funções robustas, já que essas funções são frequentemente descontínuas e não quadráticas.

A rede neural se mostrou vantajosa em relação às demais por não requerer o modelo fenomenológico do processo nem a matriz de covariância dos erros de medida. No entanto, a rede precisa ser treinada a cada mudança do processo, tornando difícil a implementação em tempo real e em sistemas que processam diferentes produtos.

Muitas outras estratégias foram desenvolvidas para aprimorar a eficiência mate-

mática e computacional dos algoritmos de otimização. Alguns autores, como ALBUQUERQUE & BIGLER (1995), VACHHANI *et al.* (2001) e ABU-EL-ZEET *et al.* (2002), propuseram modificações da abordagem de LIEBMAN *et al.* (1992). Os autores utilizaram o método de colocação ortogonal para converterem as equações diferenciais em algébricas, melhorando a eficiência dos cálculos. Ao optarem pela estratégia de solução simultânea estes autores empregaram o método de Runge-Kutta implícito, de colocação ortogonal em elementos finitos e de Runge-Kutta de quarta ordem, respectivamente, para discretizar as equações diferenciais.

Diferentemente dos trabalhos anteriores, que utilizaram métodos determinísticos para resolver o problema de otimização não linear restrito, VACHANI *et al.* (2001) enfatizaram que neste tipo de problema é comum o surgimento de mínimos locais, resultando em problemas numéricos. Neste caso, o uso de algoritmos não determinísticos pode ser promissor por causa do caráter de busca global dos métodos estocásticos.

WONGRAT *et al.* (2005) foram os pioneiros na resolução de problemas PNLR utilizando métodos não determinísticos. Os autores utilizaram o algoritmo genético para analisar os problemas de descontinuidade e não convexidade das funções robustas. Os autores concluíram que o algoritmo genético reduziu a complexidade dos cálculos mesmo se o problema fosse considerado de pequena dimensão e operando em estado estacionário. No entanto, observou-se que o tempo computacional aumentou e que novas estratégias precisavam ser desenvolvidas para melhorar este ponto.

SAVAFI *et al.* (1997) apresentaram uma técnica de estimação dos estados e da solução do problema de RD conhecida como *wavelent*<sup>1</sup>. Recentemente, KORBEL *et al.* (2014) avaliaram uma técnica de estimação e detecção do estado estacionário em linha através de uma metodologia híbrida que combina a abordagem *wavelent* com técnicas estatísticas. Neste trabalho, analisou-se inicialmente o histórico de dados do processo a fim de selecionar uma escala de corte *wavelent*, com o objetivo de que os ruídos aleatórios e anormalidades fossem eliminados (*wavelent* com resolução ou frequência elevada). A seguir, o estado do processo foi avaliado, de forma que o ponto de partida do estado estacionário fosse detectado, utilizando a transformada *wavelent*. Em seguida, a duração do estado estacionário foi aproximada pelo acoplamento de um teste de hipótese com a filtragem destes estados. Finalmente, o ponto final do período foi identificado através das características desta transformada. Assim, concluiu-se que o método foi capaz de reduzir os erros do tipo I e II relacionados com a identificação dos períodos das variáveis do estado estacionário, por meio desses três passos de processamento de sinais. Além disso, a metodologia apresentou um grande potencial de aplicação em linha na otimização em tempo real

---

<sup>1</sup> *Wavelent* é um termo derivado de *Wavelet* que é usado pelo autor para descrever uma técnica baseada em *Wavelet* para a reconciliação de dados

e na análise do custo de produção de diferentes regimes de funcionamento.

## 2.9 Reconciliação de dados e detecção de erros grosseiros

Conforme já discutido, existem diferentes estratégias para resolver o problema de RD e DEG. A seguir será apresentado um breve panorama sobre os procedimentos abordados na literatura para resolver os dois problemas em conjunto.

TONG & CROWE (1996) propuseram um procedimento simultâneo de reconciliação de dados e DEG baseado em Análise dos Componentes Principais (PCA). Segundo os autores, o teste PCA é capaz de detectar erros grosseiros assim que estes são gerados, a partir de poucas medidas. A solução da RD do modelo no estado estacionário fornece valores das medições ajustados e uma estimativa da matriz de covariâncias. A técnica de PCA transforma um conjunto de dados correlacionados em um novo conjunto de dados não correlacionado: os componentes principais. Em seguida, pode ser feita uma análise estatística convencional e sequencial para cada componente, a fim de detectar os erros grosseiros.

Uma nova abordagem para detectar erros grosseiros e realizar a reconciliação de dados dinâmica simultaneamente foi proposta por CHEN & ROMAGNOLI (1998). O método se baseia na análise de grupamentos (*clusters*) e propõe que o conjunto de dados seja dividido em diferentes grupos, definindo como pontos espúrios aqueles que não seguem a distribuição estatística particular do grupo. Além disso, os dados de um mesmo grupo podem ser considerados similares, mas grupos isolados são candidatos a valores espúrios.

Neste trabalho, utilizou-se a janela móvel como parâmetro de ajuste para identificação dos grupamentos. Se a janela for muito grande, a identificação dos erros torna-se lenta; se for muito pequena, alguns dados espúrios não são detectados. Os autores verificaram que um bom critério para a identificação dos grupos e de um valor espúrio é a distância entre as medidas da janela móvel.

VACHHANI *et al.* (2001) apresentaram uma inovadora estratégia para detecção de erros grosseiros por meio das redes neurais. Os autores reiteram a necessidade de treinamento da rede, a fim de detectarem desvios nos valores dos parâmetros de maneira eficiente. Outro pré-requisito para utilização dessa técnica é a classificação antecipada da ocorrência de erros grosseiros no conjunto de variáveis. Portanto, as técnicas já conhecidas de DEG devem ser utilizadas em uma etapa preliminar, mas a grande vantagem das redes neurais é a redução de esforço computacional que envolve a resolução de problemas de RD de grande porte, ou seja, que utilizam muitas variáveis e parâmetros. Neste caso, é possível a implementação deste método

para fins de monitoramento do sistema em tempo real.

A fim de estudar mais profundamente os erros grosseiros do tipo *bias*, ABU-EL-ZEET *et al.* (2002) propuseram uma estratégia para detecção e identificação desses desvios em um sistema dinâmico. Os autores adaptaram a estratégia de grupamentos proposta por CHEN & ROMAGNOLI (1998), com a modificação da definição da distância de uma medida em relação à média das demais medidas da janela. Assim, a detecção do *bias* ocorre em duas etapas. Inicialmente, realiza-se um teste para estimar a magnitude deste erro, em seguida, este valor é comparado com o desvio padrão das medidas do processo dinâmico e não linear. Uma vez detectada a magnitude associada ao erro sistemático de uma determinada variável, este valor passa a ser tratado como um parâmetro do modelo matemático.

A utilização de procedimentos simultâneos de RD e DEG é efetiva nas aplicações em tempo real por usualmente requererem menor esforço computacional. ÖZYURT & PIKE (2004) utilizaram a estratégia simultânea, com o uso de estimadores robustos que reduzem ou eliminam a presença de erros grosseiros em processos industriais, operando em estado estacionário. O trabalho se destacou por apresentar o desempenho na DEG de diferentes estimadores robustos de máxima verossimilhança: Normal Contaminada, Cauchy, Fair, Lorenziana, Logística e Hampel. Esse estudo estimulou outros trabalhos, como o apresentado por PRATA *et al.* (2008), para avaliação destes estimadores em modelos dinâmicos.

Os problemas não lineares de otimização já tratados apresentam uma dificuldade matemática inerente, principalmente quando se leva em conta a presença de funções multimodais. WONGRAT *et al.* (2005) estudaram este problema de RD, sendo a programação não linear inteira mista resolvida utilizando o algoritmo genético. Verificou-se que a função objetivo era descontínua e não convexa, apresentando um comportamento típico dos estimadores *redescending* (Hampel), sendo o algoritmo estocástico proposto apto para resolver o problema, exigindo menor complexidade matemática. No entanto, o tempo requerido foi maior, o que inviabiliza a aplicação deste procedimento em tempo real.

Em oposição ao esforço computacional intenso, que aumenta o tempo de resolução dos problemas de otimização de modelos dinâmicos e não lineares, PRATA *et al.* (2009) propuseram a resolução do problema da REDESP em tempo real utilizando a solução sequencial e o método não determinístico do enxame de partículas para o estimador que segue a distribuição normal. Os autores apresentaram uma estratégia avançada para resolução do problema de otimização em linha de um sistema industrial de produção de polipropileno.

Em um estudo posterior, PRATA *et al.* (2010) inseriram o estimador robusto de máxima verossimilhança de *Welsch*, tornando possível a DEG ser conduzida simultaneamente com a RD. O procedimento foi testado e validado em linha. A estratégia

iterativa de otimização dinâmica utilizando janela móvel foi repetida, permitindo capturar o comportamento mais recente do processo. Os resultados se mostraram promissores, devido à robustez e eficiência do procedimento numérico empregado.

## 2.10 Tratamento dos dados

Com base nos conceitos apresentados anteriormente, é possível afirmar que o tratamento estatístico dos dados envolve efetivamente três etapas: a classificação das variáveis, a reconciliação dos dados (ou o procedimento de reconciliação de dados e estimação simultânea de parâmetros, no caso mais geral) e a detecção de erros grosseiros, compondo a estrutura genérica do problema de retificação de dados.

Como já discutido, duas abordagens podem ser associadas à segunda e terceira etapas da retificação de dados. A primeira é a abordagem clássica, em que o problema de DEG é tratado separadamente do problema de RD. A segunda é a abordagem simultânea, em que o problema de otimização da RD é resolvido iterativamente ou simultaneamente com a DEG. Neste último caso, o procedimento pode ser executado com o uso das funções robustas, designação técnica dada às funções que apresentam pequena sensibilidade aos efeitos negativos dos erros grosseiros sobre as variáveis.

Neste sentido, estimadores de máxima verossimilhança tipo *redescending* são pouco sensíveis a valores espúrios suficientemente grandes (HOAGLIN *et al.*, 1983), o que foi comprovado por ARORA e BIEGLER (2001), ÖZYURT e PIKE (2004) e PRATA *et al.* (2008). Nestes estudos, os estimadores do tipo *redescending* apresentaram melhores resultados nas análises comparativas realizadas. Neste trabalho, destaca-se o estimador de *Welsch* utilizado em diversas simulações (Equação 2.16). Estimadores do tipo *redescending* são aqueles em que a função objetivo são não convexas e sua derivada decresce para zero, à medida que o resíduo padronizado aumenta.

$$F = \sum_{i=1}^{Nv} c_w^2 \left[ 1 - \exp\left(-\frac{\xi_i^2}{c_w}\right) \right] \quad (2.16)$$

Na Equação (2.16)  $c_w$  é um parâmetro de sintonia relacionado à eficiência relativa do estimador e  $Nv$  é o número de variáveis medidas. Para este estudo foi considerada uma eficiência relativa de 95%, sendo o valor correspondente da constante de sintonia equivalente a  $c_w = 2,9846$  (PRATA *et al.*, 2008; 2010). A eficiência relativa de um estimador pode ser definida de forma simples como a variabilidade a que os parâmetros estão sujeitos quando estimados com o estimador avaliado, em relação a variabilidade obtida com o estimador quadrático usual. A partir do resíduo padronizado  $\xi_i$ , pode-se ter uma previsão da variabilidade dos dados, a partir dos dados



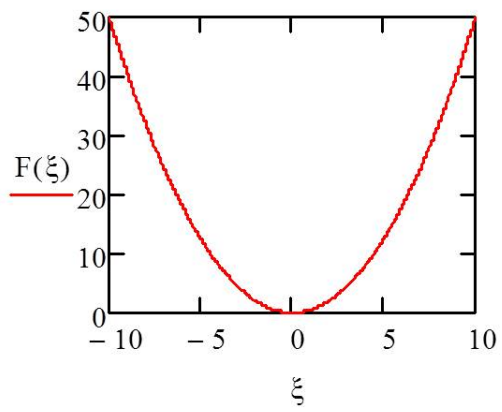
medidos  $x_i^M$ , estimados  $x_i$  e pelo desvio padrão  $s_i$ , relacionados como definido pela Equação 2.17.

$$\xi_i = \frac{x_i^M - x_i}{s_i} \quad (2.17)$$

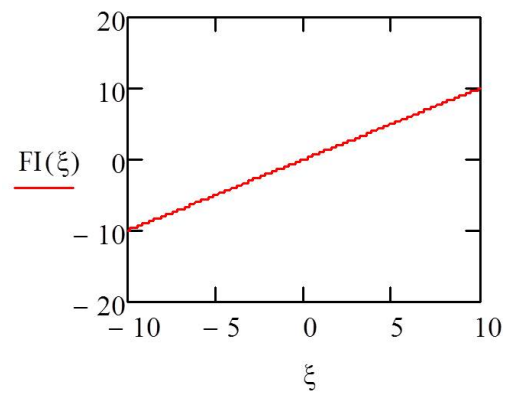
Um método usado para mensurar a robustez de um estimador envolve a chamada função de influência (FI). Para os estimadores de máxima verossimilhança, a FI corresponde à derivada da função objetivo em relação ao resíduo padronizado ( $\xi_i$ ) e, de maneira simplificada, corresponde ao efeito da magnitude de um erro grosseiro sobre as estimativas obtidas (Equação 2.18).

$$FI = \frac{dF}{d\xi_i} \quad (2.18)$$

O estimador dos Mínimos Quadrados Ponderados não é robusto, pois sua função de influência é  $FI=\xi_i$  ; ou seja, a influência de erros grosseiros nas estimativas é ilimitada (falta de robustez) e aumenta proporcionalmente com o aumento da magnitude do erro grosseiro (Figura 2.1). Entretanto, o estimador de *Welsh* possui FI que cresce de forma limitada suavemente, tendendo a zero, anulando o efeito negativo de erros grosseiros sobre as estimativas, mesmo com o aumento de sua magnitude (Figura 2.2).

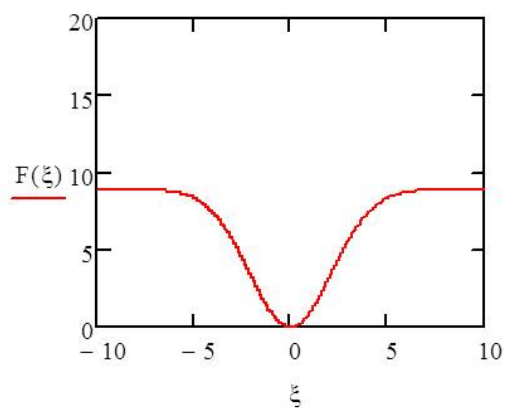


(a)

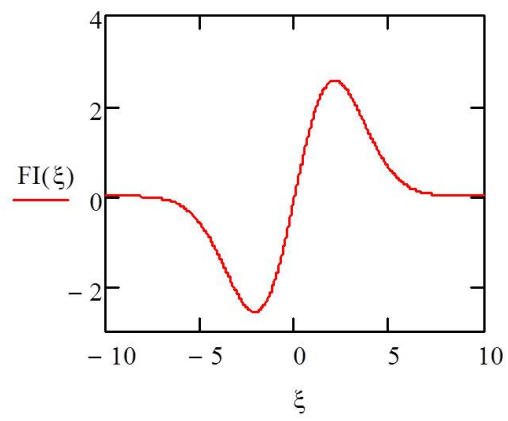


(b)

Figura 2.1: Estimador dos mínimos quadrados ponderados e sua função de influência (FI).



(a)



(b)

Figura 2.2: Estimador de *Welsh* e sua função de influência (FI).

## 2.11 Trabalhos recentes de monitoramento de processos

A implementação de técnicas de reconciliação de dados em tempo real pode trazer muitos benefícios para o monitoramento de um processo, uma vez que as medições podem ser ajustadas continuamente, impedindo que os erros de operação se propaguem e permitindo que o processo de tomada de decisão seja conduzido de forma mais segura. Neste sentido, a tecnologia tem estimulado e sido favorecida pelo avanço dos recursos computacionais na área de automação industrial, de forma que o processamento da informação e a execução mais rápida de algoritmos tem viabilizado implementações em tempo real cada vez mais complexas (QUELHAS *et al.*, 2013).

O conceito de tempo real pode ser subjetivo, uma vez que diferentes processos físicos podem exigir diferentes requisitos para um bom desempenho em tempo real. Vale ressaltar no entanto, que sempre existe um tempo de execução mínimo para que um determinado processo de análise de dados seja executado e um tempo máximo disponível para que o processo seja implementado na planta real. Portanto, o conceito de tempo real pode ser definido como a execução do processamento de dados no tempo adequado, caracterizado pela duração do processo físico (BOYER, 1999).

PRATA *et al.* (2009) apresentaram um procedimento robusto para resolver o problema de reconciliação de dados e estimação de estados e parâmetros em um processo polimerização. A escassez de informações relativas à aplicação da reconciliação de dados em sistemas dinâmicos e não lineares, para fins de monitoramento em linha de sistemas reais, reforça a importância deste estudo. Os autores foram capazes de estimar os estados não medidos do processo em tempo real com base na informação disponível, usando modelos fenomenológicos dinâmicos.

SOUZA *et al.* (2011) desenvolveram um sistema para monitoramento e controle da taxa de polimerização e das propriedades do látex de butadieno e estireno carboxilado (XSBR). O *softsensor* (ou estimador do processo) manteve o controlador preditivo atualizado, possibilitando a otimização do processo em tempo real. A implementação do *softsensor* foi bem sucedida em termos de tempo computacional e reprodutibilidade na planta real. No entanto, seria necessário acrescentar novas restrições ao controlador para o melhor controle das trocas de calor.

SOARES *et al.* (2011) aplicaram o procedimento de otimização sequencial baseado em procedimento estocástico de Monte Carlo para exercer o monitoramento em tempo real da temperatura, da pressão e da carga de alimentação para a produção do látex XSBR. O modelo proposto e a estratégia de monitoramento foram satisfatoriamente validados em uma planta piloto de polimerização. Os autores observaram

que o coeficiente global de troca térmica (UA) pode mudar significativamente em cada batelada, devido à modificação do volume do reator e ao acúmulo de material nas paredes. Esta informação é particularmente relevante para avaliar as estratégias de controle mais eficientes.

JESUS (2011) utilizou a técnica estocástica do enxame de partículas para otimização em tempo real dos lucros de produção nos fornos de pirólise em uma planta industrial de produção de etileno. Dessa forma, as condições operacionais foram conduzidas para garantir o maior retorno financeiro. A espessura de coque, variável difícil de ser monitorada, foi estimada a partir do coeficiente global de troca térmica. Percebeu-se que a estimação concomitante deste coeficiente e da espessura de coque tornou-se desnecessária, uma vez que o coque não afetou significativamente o desempenho do forno de pirólise. Realizou-se uma otimização dinâmica da taxa de transferência de calor e do perfil dos produtos efluentes do forno; no entanto, sugeriu-se considerar o caráter estacionário de desempenho do processo.

RINCÓN *et al.* (2013) utilizaram técnicas de filtragem para estimar a conversão, a perda de calor da reação e o coeficiente global de troca térmica durante a polimerização em emulsão do acetato de vinila. Perceberam que o desempenho do filtro de Kalman *unscented* (UKF) foi superior em relação ao filtro estendido de Kalman (EFK), apesar de não ser muito utilizado nas indústrias de polimerização. Apesar disso, as técnicas de filtragem apresentam desvantagens para a estimação das variáveis, quando restrições de um modelo são adicionadas a sua formulação. No entanto, demonstrou-se que o monitoramento simultâneo das variáveis de processo (conversão, temperatura do reator e da camisa, transferência global de calor) foi bem sucedido, sendo mais acurado quando se utilizou a técnica do filtro de Kalman *unscented*.

BAHAKIM *et al.* (2014) propuseram uma estrutura de otimização com o objetivo de alcançar condições estáveis e viáveis de projeto na presença de distúrbios estocásticos. Os autores traçaram uma estratégia para determinar a variabilidade dinâmica por meio de um índice baseado na variabilidade estocástica do processo. Assim, foi possível definir a viabilidade dinâmica e o desempenho do processo a partir da distribuição de probabilidade das variáveis em um sistema de tratamento de esgoto industrial. Percebeu-se que a estratégia foi considerada satisfatória em termos de custos computacionais, sendo ideal para sistemas de larga escala com vários núcleos disponíveis para a simulação. Assim, a abordagem estocástica obteve êxito na integração do projeto e do controle do processo.

Os dados dos sistemas de automação são às vezes marcados por interrupções e eventos característicos de produção, típico dos processos descontínuos, devendo ser mapeados e monitorados. Neste contexto, LUCIA *et al.* (2013) investigaram a solução eficiente do problema de otimização do processo descontínuo de polimerização

em emulsão. Para isso, analisaram várias fases do controle preditivo de um modelo não linear (NMPC). A abordagem não conservadora de um controle robusto, que leva em conta as futuras adaptações nas variáveis de entrada, foi considerada satisfatória. A abordagem estudada ofereceu grandes vantagens nos casos em que apenas medições ruidosas são disponíveis e incertezas na estimação estão presentes. Os resultados mostraram que em várias fases do NMPC as limitações de temperatura foram satisfeitas para todos os cenários analisados de incerteza.

Nesta mesma linha, RINCÓN *et al.* (2014) apresentaram um estudo sobre o monitoramento da reação de polimerização em emulsão em um reator do tipo batelada. Para tanto, utilizou-se o procedimento de janela móvel para a estimação da conversão e do coeficiente global de troca térmica (UA). As matrizes de covariância foram determinadas com auxílio da técnica dos mínimos quadrados. A estimação foi bem sucedida para todas as reações estudadas, apontando que, mesmo com valores iniciais pouco acurados de UA, o desempenho da estimação foi considerado satisfatório.

Recentemente, CHU & YOU (2013) propuseram um método de programação integrada e otimização dinâmica não linear para processos em batelada sequenciais. O problema foi integrado em uma grande escala inteira mista de programação. Assim, a receita operacional e as decisões de agendamento foram otimizadas e aplicadas a um modelo genérico de reação química. Acerca das melhorias, discutiu-se sobre a necessidade de reduzir a complexidade do problema integrado, uma vez que a aplicação em linha pode ser dificultada.

Os trabalhos de monitoramento em processos reais são desafiadores, uma vez atrelam a complexidade numérica dos procedimentos iterativos de otimização com a eficiência computacional, sendo necessário garantir a obtenção de respostas rápidas e acuradas. Neste sentido, QUELHAS *et al.* (2013) discutiram alguns desafios da otimização em tempo real (RTO) nos sistemas industriais. A tríade composta por informações incompletas, corrompidas (obtidas pelos instrumentos) e modelo matemático incompatível inviabiliza, muitas vezes, a implementação da RTO em processos químicos reais. Em concordância com esses desafios numéricos, JANG *et al.* (2014) afirmaram que a resolução de um sistema de equações diferenciais parciais exige grande esforço computacional, por requererem aproximações para o conjunto de equações por meio de discretizações, resultando em um problema de alta dimensão.

Dessa forma, os autores trataram esta questão propondo um método de estimação por horizonte móvel dos estados em um sistema com parâmetros distribuídos, a fim de obter a estimativa espacial da concentração de um nanomaterial. Concluiu-se que o tempo requerido para a estimação dos parâmetros foi considerado satisfatório para a aplicação desta abordagem em linha.

Algumas questões acerca RD em tempo real ainda são muito pouco discutidas na literatura tais como:

- Critérios para o pré-tratamento dos dados industriais e para o tratamento das informações incorretas fornecidas pelo sistema de automação e aquisição de dados em um determinado instante;
- Dimensionamento da janela de tempo e do período de amostragem, compatível com a dinâmica do processo e da operação, para definir a quantidade correta de dados e o período de tempo sob análise (janela), para que os resultados sejam obtidos de forma eficiente e reprodutível;
- A variância das medições pode se alterar com o tempo, requerendo eventualmente atualização de covariâncias.

## 2.12 Comentários finais

Por tudo o que foi descrito, pode-se afirmar que o interesse pelas técnicas de reconciliação de dados é crescente e que os benefícios trazidos para o monitoramento do processo são expressivos. Contudo, muito pouco tem sido feito a esse respeito para o tratamento de sistemas dinâmicos. Dentre esses poucos estudos, destacam-se os trabalhos de PRATA *et al.* (2009, 2010) e SOARES *et al.* (2011), aplicados a sistemas de polimerização. Contudo, uma característica que caracteriza esses processos são os longos tempos de operação, que favorecem as aplicações em tempo real. Nos processos típicos de polimerização conduzidos em batelada, os tempos disponíveis para inicialização e realização dos procedimentos numéricos pode ser inferior a 1 hora, impondo severas limitações ao problema, como a escassez de dados e a necessidade de adaptação dos procedimentos de amostragem. Por isso, parece claro que o problema proposto, a despeito da sua importância merece estudo técnico cuidadoso.

## Capítulo 3

# O sistema de polimerização em suspensão

Muitos polímeros importantes comercialmente são fabricados pelo processo em suspensão. Dentre eles, estão incluídos o poli(cloreto de vinila) (PVC), o poli(metacrilato de metila) (PMMA), o poli(estireno) expandido (EPS) e uma variada gama de resinas de troca iônica e materiais especiais. Todos eles são produzidos por mecanismos de reação radicalares. Existem dois requisitos importantes para a comercialização dos polímeros produzidos por suspensão via radicais livres: a taxa de polimerização deve ser razoavelmente alta e a distribuição de massa molar deve atender a uma determinada especificação (MEYER & KEURENTJES, 2005). Essas condições são necessárias para atender as metas de produção, os requisitos da aplicação e tornar viável economicamente o processo.

Genericamente, a polimerização em suspensão é caracterizada pela dispersão do monômero e do iniciador, solúveis na fase orgânica, numa fase aquosa. Devido à instabilidade termodinâmica inerente a estes sistemas dispersos, emprega-se um conjunto de medidas para evitar a separação das fases, tais como aplicar uma agitação vigorosa e adicionar estabilizantes ou agentes de suspensão ao meio (ODIAN, 2004).

Após executar a dispersão das gotículas de monômero, que constitui uma solução de elevada mobilidade, a viscosidade do meio aumenta e a solução torna-se espessa. Por fim, ao término da polimerização, a partícula de polímero torna a aparência de um sólido resistente. Dessa forma, durante o processo de polimerização o tamanho da gota de monômero dispersa no meio pode variar, em função das mudanças das propriedades físicas das duas fases presentes no meio reacional, da natureza da suspensão e das propriedades na interface.

A adsorção de estabilizantes na interface entre a fase monomérica e a fase contínua reduz a tensão interfacial e, conseqüentemente, a energia necessária para a formação das gotas. Ressalta-se que a estabilidade da gota depende fortemente da

formação de uma fina camada de um filme protetor na interface, que confere à gota melhores propriedades elásticas (MEYER & KEURENTJES, 2005).

### 3.1 Vantagens

As partículas formadas no processo de polimerização em suspensão são relativamente grandes (20 a 500  $\mu\text{m}$ ), de forma que a separação do produto final é feita por sedimentação, não sendo necessário acrescentar nenhuma substância nesta etapa. Por isso, os níveis de impureza no produto final são usualmente muito baixos, quando comparados com a polimerização em emulsão (MEYER & KEURENTJES, 2005).

O tamanho médio das partículas pode ser facilmente controlado em uma faixa relativamente estreita, manipulando-se a velocidade de agitação e a quantidade de agente de suspensão. Além disso, é possível obter suspensões bastante homogêneas devido à baixa viscosidade aparente do meio mesmo com altas conversões da fase dispersa, contribuindo para a remoção eficiente do calor produzido pela reação. Adicionalmente, a fase aquosa absorve parte do calor de reação de forma que o controle da temperatura pode ser mais eficiente neste processo (MACHADO *et al.*, 2007).

### 3.2 Tipos de polimerização em suspensão

Os principais processos de polimerização em suspensão podem ser classificados em sete tipos (MACHADO *et al.*, 2007), na forma:

- ☞ Polimerização em suspensão do tipo pérola, em que o monômero funciona como solvente do polímero produzido. As gotas de monômero dispersas no meio no estado líquido se transformam em um sólido cristalino na forma de pequenas esferas (YUAN *et al.*, 1991).
- ☞ Polimerização em suspensão do tipo granular, em que a polimerização ocorre em cada gota de monômero, mas este não se encontra dissolvido no polímero, uma vez que o polímero formado precipita ao longo da polimerização. Ao final do processo, são obtidos pós ou grãos opacos e irregulares, constituindo aglomerados de grãos primários (MACHADO *et al.*, 2007).
- ☞ Polimerização em massa suspensão ou semi-suspensão, em que o processo é conduzido em duas etapas. Na primeira etapa realiza-se a polimerização em massa. Ao atingir determinado valor de conversão, a mistura reacional viscosa é transferida para um reator alimentado com água e estabilizante. Neste local,



a polimerização prossegue até que a conversão desejada seja atingida. Tal operação permite que distribuições mais estreitas de tamanho de partícula sejam obtidas (MACHADO *et al.*, 2007).

- ∞ Polimerização inversa, em que o monômero é solúvel em água e encontra-se disperso em uma fase orgânica contínua. A adição de estabilizante e contínua agitação é imprescindível para estabilização do sistema termodinamicamente instável. Dessa forma, a polimerização ocorre na fase aquosa dispersa.
- ∞ Polimerização em suspensão-emulsão, em que explora as vantagens da polimerização em suspensão e em emulsão, a fim de produzir partículas com morfologia casca-núcleo e/ou distribuição de massas molares bimodais (MACHADO *et al.*, 2007).
- ∞ Polimerização em dispersão, em que o sistema de polimerização inicialmente homogêneo se transforma em um sistema heterogêneo com o avanço da reação, devido à precipitação do polímero na solução. Processos de polimerização em dispersão geralmente conduzem a partículas com tamanhos intermediários entre aqueles obtidos via processos em emulsão e suspensão clássicos, na faixa de 1 a 10  $\mu m$  de diâmetro (ODIAN, 2004).
- ∞ Polimerização em microssuspensão, em que as gotas de monômero são estabilizadas por agentes polares, embora o iniciador encontre-se solúvel na fase orgânica. Devido à baixa tensão interfacial, o diâmetro das gotas de monômero pode ser reduzido (0,1 a 10  $\mu m$ ) por meio da homogeneização mecânica, submetido a elevadas taxas de cisalhamento (MACHADO *et al.*, 2007).

A polimerização do MMA é do tipo pérola, de forma que o sistema heterogêneo é formado por uma fase aquosa que contém um agente tensoativo e por uma fase orgânica formada pelo monômero e pelo iniciador. Pode-se dizer que as gotas de monômero são, portanto, o local da reação, podendo cada uma ser considerada como um micro-reator em batelada, operando como um sistema de polimerização em massa (ODIAN, 2004).

## 3.3 Considerações

### 3.3.1 Do processo

Na polimerização em suspensão as gotas de monômero são dispersas em uma fase líquida contínua, conforme discutido anteriormente. Neste processo, a solubilidade do monômero na fase contínua é baixa e o polímero é produzido dentro da gota. A viscosidade da gota aumenta com o avanço da conversão do monômero. Apesar

disso, a viscosidade efetiva da suspensão se mantém baixa, favorecendo a agitação e contribuindo para uma boa transferência de calor local do processo. Segundo KIPARISSIDES (1996), pode-se constatar a presença de três estágios durante a polimerização em suspensão, a saber:

1. Estágio inicial – verifica-se a dispersão de um líquido em outro líquido, implicando no aparecimento de uma estreita distribuição do tamanho das gotas;
2. Estágio intermediário – forma-se uma mistura pegajosa, causada pela aceleração da viscosidade da fase dispersa juntamente com a redução da velocidade de quebra das gotas/partículas. A distribuição do tamanho das partículas é larga e a aglomeração torna-se um ponto crítico de controle. O equilíbrio que se estabelece entre a taxa de quebra e de coalescência define o grau de estabilidade da suspensão;
3. Estágio final – é a fase crucial do processo, uma vez que o aparecimento da instabilidade na suspensão provoca uma coalescência descontrolada. Caso a suspensão seja estabilizada, as taxas de quebra e coalescência decrescem a zero e a partícula adquire a sua forma rígida final. O limite crítico que separa o segundo estágio do terceiro é chamado de ponto de identificação da partícula (PIP), porque neste ponto deixa de ser possível o controle da distribuição de tamanhos de partícula. O PIP depende das condições de operação, mas corresponde quase sempre a uma conversão na faixa de 65 a 80% do monômero (MACHADO *et al.*, 2007).

A estabilidade cinética da suspensão pode ser obtida por meio da combinação de boa agitação e de adição de estabilizantes. No entanto, manter a uniformidade da suspensão e o controle da temperatura durante a polimerização pode não constituir tarefa fácil, tendo em vista o alto calor de polimerização liberado, bem como a alta viscosidade da fase orgânica. Devido à limitada condutividade térmica dos polímeros, a transferência de calor em ampla gama de reatores pode não ser efetiva.

Na polimerização em suspensão, caso o monômero e o iniciador sejam realmente insolúveis na fase contínua, a taxa de polimerização, a distribuição de massas molares e a composição do copolímero podem ser preditas pela cinética convencional de um processo em massa conduzido em batelada. No entanto, é possível que a gota de estabilizante reaja com outras espécies presentes na gota de monômero, podendo inclusive copolimerizar (MEYER & KEURENTJES, 2005). A hipótese do monômero ser parcialmente solúvel na fase contínua não é muito empregada pelo fato da termodinâmica do processo ser pouco conhecida. Se o iniciador for parcialmente solúvel em água e o estabilizante permanecer disponível na fase contínua, pode ser

que ocorra a polimerização simultânea por emulsão na fase aquosa (MEYER & KEURENTJES, 2005).

Na polimerização em suspensão a coagulação eventual do polímero pode ocorrer, prejudicando a operação. Se for desejado que o polímero final apresente a forma particulada, a polimerização em suspensão é quase sempre adequada para produzir o material em função do bom controle do tamanho das gotas (MEYER & KEURENTJES, 2005).

### 3.3.2 Da operação em batelada

Nesta operação, os reagentes são adicionados previamente no reator para dar início à polimerização. Apesar de simples, o controle do processo de polimerização em batelada costuma ser ineficiente. No caso em que se emprega mais de um monômero, a taxa de consumo dos diferentes monômeros é governada pelas respectivas reatividades, resultando em uma larga distribuição de composições dos copolímeros (MEYER & KEURENTJES, 2005).

Outra característica da produção em batelada é a concentração dos reagentes, que se alteram durante a polimerização. Assim, algumas características que determinam a qualidade do produto final pode apresentar desvios padrões acrescentados, por variarem do início ao fim do processo. É comum, por exemplo, ser encontrada uma distribuição de massas molares muito larga ao término da batelada (MEYER & KEURENTJES, 2005).

Economicamente, os atrasos gerados durante o descarregamento do produto e a alimentação do reator, entre bateladas, podem gerar custos significativos. A automação do processo pode ser útil para reduzir estes intervalos, além de aumentar a reprodutibilidade das reações e da qualidade do produto obtido. Por outro lado, a escolha do processo em batelada é totalmente pertinente em operações que apresentem mudanças frequentes na formulação ou nas condições da polimerização, devido à flexibilidade e fácil adaptação do processo descontínuo (MEYER & KEURENTJES, 2005).

No entanto, o fato do reator batelada ser o mais frequentemente usado em escala industrial para conduzir a polimerização em suspensão é que é muito difícil manter a dispersão em reatores tubulares e do tipo tanque agitado, operando em regime contínuo. Nessas condições ocorre a coalescência das gotas, tornando difícil controlar seus tamanhos. Além disso, ocorre incrustação pronunciada de polímero nas paredes do reator, o que compromete a qualidade da troca de calor e impõe a intervenção frequente no processo para limpezas dos vasos de reação (MEYER & KEURENTJES, 2005). Dessa forma, geralmente a resina de PMMA produzida em suspensão em escala comercial é fabricada no regime batelada

### 3.3.3 Do monômero

O Metacrilato de Metila (MMA) é um éster do ácido metacrílico, descrito na Figura 3.1, substância intensivamente estudada no começo do século XX. O MMA é líquido nas condições ambiente, apresenta um odor forte e irritante e representa uma parcela importante da classe dos metacrilatos, concentrando cerca de 90% do volume de produção desses materiais (ODIAN, 2004).

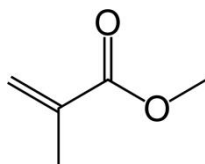


Figura 3.1: Estrutura molecular do metacrilato de metila.

### 3.3.4 Dos agentes estabilizantes

Os estabilizantes são frequentemente chamados de colóides protetores. Dentre os estabilizantes mais usados comercialmente, estão as substâncias de ocorrência natural, como pectinas e gelatinas, e uma ampla variedade de materiais parcialmente hidrolizados, como o poli(álcool vinílico) (PVA). Grande parte destes materiais é solúvel em água e a extensão da hidrólise exerce um grande efeito sobre a eficiência do PVA. Geralmente, quando o grau de hidrólise varia entre 70 a 80%, as gotas podem ser mais bem estabilizadas em solução aquosa. No entanto, quando este índice é inferior a 60%, as gotas podem perder a integridade quando a agitação é reduzida (MEYER & KEURENTJES, 2005). A estrutura molecular do PVA está apresentada na Figura 3.2.

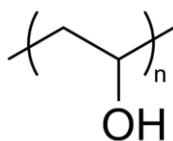


Figura 3.2: Estrutura molecular do acetato de vinila.

Polímeros polares e óxidos inorgânicos são também usados com frequência como estabilizantes de suspensões poliméricas.

### 3.3.5 Dos agentes iniciadores

Os iniciadores comerciais mais empregados para iniciar a polimerização radicalar livre incluem os compostos do tipo *azo* e peróxidos. A força motriz para a dissociação dos azocompostos é a formação de uma molécula de nitrogênio estável e capaz

de estabilizar por ressonância os radicais terciários presentes no meio (MEYER & KEURENTJES, 2005). De forma geral, a decomposição dos peróxidos produz um radical com o centro ativo no oxigênio primário ou no átomo de carbono. Esta espécie formada é adicionada à dupla ligação de carbono para a subsequente propagação da cadeia, embora possa também participar de outras reações secundárias (MEYER & KEURENTJES, 2005).

É importante ressaltar a utilização frequente do iniciador peróxido de benzoíla (BPO) na polimerização do estireno, da acrilonitrila, do cloreto de vinila, do acetato de vinila, do metacrilato de metila e de ésteres acrílicos. A estrutura química desse composto pode ser vista na Figura 3.3.

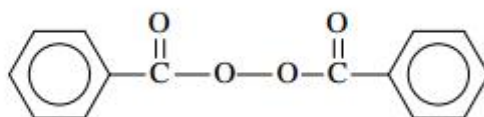


Figura 3.3: Estrutura molecular do BPO.

### 3.3.6 Do polímero

O poli(metacrilato de metila) (PMMA) é um polímero termoplástico com superfície de brilho intenso e transparente, podendo ser classificado como um material rígido, mas maleável. A elevada resistência mecânica (tração, compressão e flexão) e química (reagentes inorgânicos, hidrocarbonetos alifáticos, solventes não polares) do PMMA torna satisfatória muitas aplicações desse polímero (GROSS *et al.*, 2007).

A polimerização do MMA é versátil e pode ser realizada por meio de diversas técnicas, incluindo as polimerizações em massa, em suspensão, em solução e em emulsão. Algumas aplicações exigem um material rígido, como tubos, lentes de contato, materiais vítreos, próteses dentárias, dentre outras. Neste caso, a polimerização em massa e em suspensão é escolhida, pois permite a moldagem do material final obtido. Caso as aplicações não exijam a mesma rigidez do material, como no caso do preparo de aditivos com diferentes fins, as técnicas de polimerização em solução e em emulsão podem ser mais adequadas (ODIAN, 2004).

Recentemente, com o desenvolvimento de novos biomateriais, este polímero tem se tornado mais popular. Embora os componentes básicos do PMMA sejam os mesmos, pequenas alterações no meio reacional podem provocar alterações significativas nas suas propriedades. Devido à boa estabilidade e biocompatibilidade, o PMMA pode ser usado em várias aplicações médicas e farmacêuticas como no caso de veículo para liberação controlada de antibióticos. O PMMA é bem tolerado pelo organismo

e pode ser eliminado na forma de nanopartículas sem qualquer dano ao organismo (JAEBLON, 2010).

### 3.4 Cinética da reação

A polimerização do MMA ocorre com o crescimento da cadeia segundo o mecanismo clássico de poliadição. Esses processos são rápidos, obtendo-se polímeros de elevada massa molar e com conversões próximas a 100% (MANO & MENDES, 1999; ODIAN, 2004). Neste trabalho, foi estudada a polimerização vinílica via radicais livres, ativada por um iniciador (BPO), como representado pela reação de polimerização da Figura 3.4.

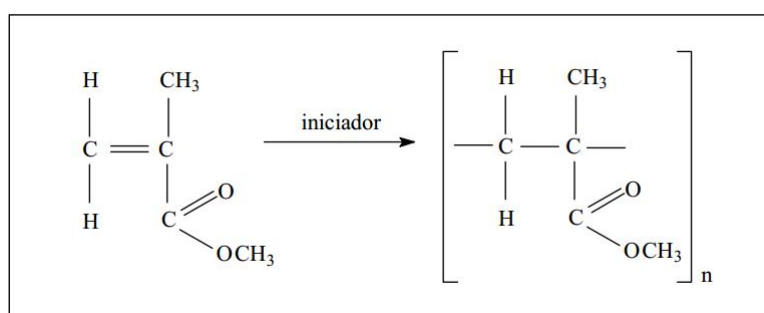


Figura 3.4: Esquema simplificado da reação de polimerização do MMA.

#### 3.4.1 Iniciação

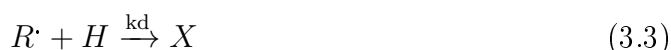
A etapa de iniciação envolve a adição sequencial de monômeros ( $M$ ) a um centro ativo. Na polimerização radicalar, os centros ativos da reação são os radicais livres. Os radicais ( $R^\cdot$ ) podem ser gerados a partir da clivagem térmica ou fotoquímica da ligação covalente do iniciador ( $I$ ). A eficiência da iniciação, geralmente na faixa compreendida entre 0,4 a 0,9 pode ser definida como a razão entre o número de cadeias poliméricas efetivamente geradas e o número de radicais originados da decomposição do iniciador. Valores muito baixos de eficiência indicam baixa atividade do iniciador e provável formação de produtos indesejáveis (MEYER & KEURENTJES, 2005). A etapa de iniciação é representada na forma das Equações (3.1) e (3.2).



em que  $kd$  é a constante cinética de decomposição do iniciador e  $k_i$  é a constante cinética de iniciação.

### 3.4.2 Inibição

Algumas substâncias retardam ou suprimem a reação de polimerização por reagirem com os radicais livres que são formados no processo de decomposição do iniciador. A redução da quantidade de espécies ativas no sistema provoca uma diminuição da taxa de reação ou até mesmo sua completa inibição. Os inibidores são adicionados aos monômeros para prevenir a polimerização durante o transporte ou a estocagem. Nestas condições, o inibidor (H) reage com os radicais livres, produzindo traços de compostos inativos  $X$ , que não possuem a capacidade de reagir com as demais espécies do meio. Inibidores típicos usados comercialmente são a hidroquinona e o p-terc-butil-catecol. A etapa de inibição pode ser representada de forma simplificada como mostrado na Equação 3.3.



### 3.4.3 Propagação

O crescimento ou propagação das espécies ativas consiste na produção de cadeias poliméricas de tamanho elevado pela reação com moléculas de monômero ( $P_i$ ). A propagação é a etapa mais rápida, quando comparada às demais etapas de reação, justificando o aumento da massa molar.

No mecanismo clássico, apresentado por BILLMEYER (1971), a reatividade do macroradical ( $P_i$ ) independe do tamanho “ $i$ ”, dependendo apenas da natureza química da última unidade mérica adicionada à cadeia de acordo com a hipótese da cadeia longa. Então, considera-se que a constante de propagação é a mesma para qualquer tamanho de cadeia “ $i$ ”, na forma descrita na Equação (3.4).



em que  $kp$  é a constante cinética de propagação.

### 3.4.4 Transferência de cadeia para o monômero

O crescimento das cadeias pode ser eventualmente interrompido por meio do mecanismo de transferência de cadeia para o monômero, quando os radicais em crescimento são transferidos por remoção do átomo de hidrogênio de uma molécula de monômero, na forma descrita na Equação 3.5.



em que  $ktm$  é a constante cinética de transferência para o monômero.

### 3.4.5 Terminação

A reação bimolecular entre duas cadeias em crescimento resulta na perda de dois radicais para o sistema e na formação de uma ou duas cadeias de polímero morto ( $D_i$  e  $D_j$ ), dependendo se a terminação ocorre por combinação ou por desproporcionamento. As cadeias de polímero morto formam o polímero final, que consiste de uma mistura de cadeias formadas em diferentes momentos da reação e condições do processo.

A etapa de terminação é a fase final de crescimento da cadeia polimérica numa reação de poliadição, resultante de reações com espécies ativas ou inertes. Dessa forma, a obtenção de polímeros com elevada massa molar é possível sem que haja excesso de centro ativo no meio reacional (MANO e MENDES, 1999). Quanto menor o número de cadeias formadas, maiores são as massas molares dos produtos obtidos.

No sistema estudado, ambos os mecanismos de terminação ocorrem. No entanto, o aumento de temperatura do meio favorece a terminação por desproporcionamento, podendo ser esta responsável por 80% dessa etapa a 80°C, por exemplo (BAMFORD *et al.*, 1969). Portanto, devido às altas temperaturas envolvidas neste processo, é razoável admitir a predominância da terminação por desproporcionamento, na forma da Equação (3.6).



em que  $k_{td}$  é a constante cinética de terminação por desproporcionamento.

### 3.4.6 Efeito Gel

Na polimerização por radicais livres espera-se que as concentrações de monômero e iniciador diminuam com o tempo, acarretando na queda da taxa de reação. O efeito gel é atribuído à redução da constante de terminação e, diferentemente do esperado, a taxa reacional aumenta com a conversão para muitas reações. Com o avanço da reação, observa-se um aumento significativo da taxa de polimerização, acarretando um maior consumo de monômero e aumento da massa molar do polímero (ODIAN, 2004).

De acordo com NORRISH & SMITH (1942) o efeito gel pode ser atribuído ao aumento da viscosidade do meio, que reduz a velocidade de difusão das cadeias, restringindo a reação de terminação. Este efeito provocaria aumento da concentração de radicais livres e a auto aceleração da taxa de polimerização. Isso causa um problema crítico de segurança, pois o risco de perda do controle da reação é elevado.

A primeira teoria para explicar o efeito gel propôs que o entrelaçamento das cadeias era o principal fator de redução da mobilidade. A segunda teoria propôs que



a terminação, em conversões intermediárias, é governada pela relação da taxa de reação entre cadeias ativas grandes (emaranhadas) e pequenas (não emaranhadas) (O'NEIL *et al.*, 1998). Finalmente, a terceira teoria (mais difundida) atribui a restrição da mobilidade da solução à redução do volume livre na gota de monômero, em decorrência da produção de polímero (O'NEIL *et al.*, 1998). A Teoria do Volume Livre admite que existam espaços intersticiais entre as moléculas que podem variar com a temperatura e a composição do meio. Esses vazios influenciam propriedades importantes do material e das espécies presentes no meio como a difusividade e a viscosidade, uma vez que o aumento da fração dos vazios provoca o aumento da difusividade de moléculas pequenas e a simultânea diminuição da viscosidade em líquidos. Como o polímero é mais denso, o aumento da conversão reduz os espaços vazios, aumentando as resistências difusionais do meio.

Na prática, a auto aceleração da taxa de reação devida ao efeito gel pode provocar acentuadas modificações nas propriedades finais do polímero, como o alargamento da distribuição de massas molares. Além disso, é relativamente comum o aumento descontrolado da temperatura durante o efeito gel por conta das dificuldades para remoção do calor liberado da reação, altamente exotérmica (O'NEIL *et al.*, 1996). Portanto, a ocorrência deste efeito é indesejável em muitas aplicações industriais. É particularmente importante enfatizar que as polimerizações do MMA estão sujeitas a um efeito gel muito forte (SANTOS JR., 2012).

### 3.4.7 Efeito Vítreo

O efeito vítreo está associado à diminuição da constante de propagação resultante da diminuição da mobilidade das moléculas de monômero em um meio altamente viscoso. O resultado deste fenômeno é a redução da taxa de reação e da massa molar das cadeias formadas (ACHILIAS *et al.*, 1992). Este fenômeno ocorre nas reações em que a temperatura de reação se encontra abaixo da temperatura de transição vítrea do polímero e quando a conversão atinge um valor superior a 90%. Como no caso anterior, o efeito vítreo causa um alargamento da distribuição da massa molar e afeta as propriedades finais dos polímeros produzidos (CHIU *et al.*, 1983). Além disso, a ocorrência do efeito vítreo impõe limitações às máximas conversões que podem ser alcançadas.

### 3.4.8 Comentários finais

O PMMA é um polímero muito versátil e que encontra muitas aplicações comerciais relevantes. Esse material é produzido de várias formas distintas, incluindo a polimerização em suspensão, em modo batelada e pelo mecanismo radicalar. Como essas reações são muito rápidas e sujeitas a muitas não linearidades, como aquelas associadas ao efeito gel, o processo pode se beneficiar da implementação de técnicas avançadas de monitoramento e controle, como as técnicas de reconciliação de dados.

# Capítulo 4

## Modelagem Matemática

A modelagem matemática proposta para representar o processo de polimerização em suspensão do MMA é apresentada neste capítulo, a fim de descrever a evolução das seguintes variáveis do processo: temperatura e pressão do reator, conversão, massa molar numérica média do polímero ( $M_n$ ), massa molar média ponderal do polímero ( $M_w$ ), índice de polidispersão (IP), quantidade de inibidor e coeficiente global de troca térmica. Foram realizados alguns experimentos para validar as previsões das variáveis do modelo proposto. O modelo cinético apresentado no capítulo anterior foi utilizado para descrever a reação de polimerização em suspensão do MMA. A partir do mecanismo proposto, é possível representar as equações do balanço de massa dos componentes do sistema. Além disso, modelos constitutivos foram implementados para permitir a simulação dos efeitos gel e vítreo (baseado na Teoria do Volume Livre), da pressão e de algumas propriedades físicas, tais como a densidade e a capacidade calorífica. O modelo matemático do processo está sujeito a algumas hipóteses que serão apresentadas a seguir.

### 4.1 Hipóteses

1. As reações são elementares e irreversíveis;
2. Estado quasi-estacionário para os radicais, pois se considera que o tempo de meia vida de um radical é bastante curto. Portanto, os termos de acúmulo dos radicais podem ser negligenciados, uma vez que a velocidade da formação e do consumo do radical são equivalentes.
3. Como se admite que as cadeias são suficientemente longas, todas as cadeias poliméricas apresentam as mesmas constantes cinéticas. Em função dessa hipótese, considera-se também que a maior parte de monômero é consumida durante a etapa de propagação.

4. Estado quasi-estacionários para os momentos estatísticos das cadeias vivas, já que não existe acúmulo das espécies radicalares no meio;
5. Considera-se a presença de ar no interior do reator designado inerte, que se comporta como gás ideal;
6. A geração de calor associada à agitação é desprezível;
7. Os volumes são aditivos, admitindo-se que o volume total ocupado no interior do reator pode ser obtido como uma soma dos volumes ocupados pelos componentes individuais nas condições de componente puro;
8. A dinâmica dos tubos e conexões é desprezível;
9. Os gradientes espaciais são desprezíveis para todas as variáveis de estado dentro do reator (modelo a parâmetros concentrados).

À medida que a reação avança, percebe-se o aumento da viscosidade do meio e a reação se torna limitada pela difusão, provocando uma queda nos valores das constantes de terminação (efeito gel). Dessa forma, deve-se fazer uma correção nas constantes cinéticas de propagação e terminação, uma vez que ambas podem mudar ao longo da reação, a fim de que a reação seja melhor representada pelo modelo. Considera-se também que parte dos radicais gerados pela decomposição do iniciador é consumida nas reações secundárias e não produz cadeias poliméricas, tornando necessário definir a eficiência da iniciação na primeira etapa da reação.

## 4.2 Balanço de massa dos componentes

O balanço de massa dos componentes da reação de polimerização do metacrilato de metila do processo em batelada é apresentado a seguir.

- Balanço material do iniciador ( $I$ )

$$\frac{dI}{dt} = -kd \frac{I}{V_o} V_o \quad (4.1)$$

- Balanço material do radical ( $R\cdot$ )

$$\frac{dR\cdot}{dt} = (2fk d \frac{I}{V_o} - k_i \frac{R\cdot}{V_o} \frac{M}{V_o}) V_o = 0 \quad (4.2)$$

Sendo  $f$  a eficiência de iniciador,  $V_o$  o volume da fase orgânica,  $I$  o número de moles de iniciador,  $M$  o número de moles de monômero e  $R\cdot$  o número de moles de radicais. Admite-se que o volume da fase orgânica contém apenas os hidrocarbonetos. O momento estatístico de ordem  $k$  da distribuição de massas molares das

cadeias vivas é definido por  $\lambda_k$ , em função do radical polimérico  $P_i$ , cujo tamanho de cadeia é  $i$ :

$$\lambda_k = \sum_{i=1}^{\infty} (i^k P_i) \quad (4.3)$$

- Balanço material do monômero ( $M$ )

$$\frac{dM}{dt} = \left( -k_i \frac{R \cdot M}{V_o V_o} - kp \frac{M \lambda_k}{V_o V_o} - ktm \frac{M \lambda_k}{V_o V_o} \right) V_o \quad (4.4)$$

- Balanço material do inibidor ( $Inib \geq 0$ )

$$\frac{dInib}{dt} = -2fkd \frac{I}{V_o} V_o \quad (4.5)$$

- Balanço molar dos radicais poliméricos vivos

$$\frac{dP_1}{dt} = \left( 2fkd \frac{I}{V_o} - kp \frac{M P_1}{V_o V_o} - ktd \frac{P_1}{V_o} \sum_{i=1}^{\infty} \frac{P_i}{V_o} - ktm \frac{M P_1}{V_o V_o} + ktm \frac{M}{V_o} \sum_{i=1}^{\infty} \frac{P_i}{V_o} \right) V_o \quad (4.6)$$

$$\frac{dP_i}{dt} = \left( kp \frac{M P_{i-1}}{V_o V_o} - kp \frac{M P_i}{V_o V_o} - ktd \frac{P_i}{V_o} \sum_{i=1}^{\infty} \frac{P_i}{V_o} - ktm \frac{M P_i}{V_o V_o} \right) V_o \quad (4.7)$$

Na Equação 4.5  $Inib$  é o número de moles de inibidor,  $P_1$  é o número de moles radical polimérico de um mero e  $P_i$  é o radical polimérico com tamanho de cadeia igual a  $i$ .

O método dos momentos é muito utilizado para resolver problemas de polimerização. Para problemas lineares de polimerização, o método dos momentos pode fornecer soluções exatas para as massas molares médias de um determinado polímero. Aplicando-se essa técnica, é possível obter as infinitas equações diferenciais para as cadeias de polímero em crescimento. Somando todas as equações definidas anteriormente para  $i > 2$ , chega-se a:

$$\sum_{i=2}^{\infty} i^k \frac{dP_i}{dt} = \left( -kp \frac{M}{V_o} \sum_{i=2}^{\infty} i^k \frac{P_i}{V_o} + kp \frac{M}{V_o} \sum_{i=2}^{\infty} i^k \frac{P_{i-1}}{V_o} - ktd \sum_{i=2}^{\infty} i^k \frac{P_i}{V_o} \sum_{j=1}^{\infty} \frac{P_j}{V_o} - ktm \frac{M}{V_o} \sum_{i=2}^{\infty} i^k \frac{P_i}{V_o} \right) V_o \quad (4.8)$$

A Equação 4.8, pode ser reescrita da seguinte forma, após a soma do termo

relativo a  $i - 1$ :

$$\frac{d\lambda_k}{dt} = \left( 2fkd \frac{I}{V_o} - kp \frac{M}{V_o} \frac{\lambda_k}{V_o} + kp \frac{M}{V_o} \sum_{i=1}^{\infty} (i+1)^k \frac{P_i}{V_o} - ktd \frac{\lambda_0}{V_o} \frac{\lambda_k}{V_o} - ktm \frac{M}{V_o} \frac{\lambda_k}{V_o} + ktm \frac{M}{V_o} \frac{\lambda_0}{V_o} \right) V_o \quad (4.9)$$

Aplicando a hipótese do estado quasi-estacionário para as espécies radicalares, chega-se a:

$$\lambda_0 = \sqrt{\frac{2fkdIV_o}{ktd}} \quad (4.10)$$

$$\lambda_1 = \frac{2fkd \frac{I}{V_o} + ktm \frac{M}{V_o} \frac{\lambda_0}{V_o}}{ktd \frac{\lambda_0}{V_o} + ktm \frac{M}{V_o}} V_o \quad (4.11)$$

$$\lambda_2 = \frac{2fkd \frac{I}{V_o} + ktm \frac{M}{V_o} \frac{\lambda_0}{V_o} + 2kp \frac{M}{V_o} \frac{\lambda_1}{V_o} + kp \frac{M}{V_o} \frac{\lambda_0}{V_o}}{ktd \frac{\lambda_0}{V_o} + ktm \frac{M}{V_o}} V_o \quad (4.12)$$

$$R = \frac{2fkdI}{k_i M} \quad (4.13)$$

Os momentos estatísticos de ordem 0, 1 e 2 são úteis para o cálculo das massas molares médias do polímero vivo produzido.

- Balanço material da cadeias poliméricas mortas ( $D_i$ )

$$\frac{dD_i}{dt} = \left( ktd \frac{P_i}{V_o} \sum_{j=1}^{\infty} \frac{P_j}{V_o} + ktm \frac{M}{V_o} \frac{P_i}{V_o} \right) V_o \quad (4.14)$$

Aplicando a técnica dos momentos, obtem-se:

$$\sum_{i=1}^{\infty} i^k \frac{dD_i}{dt} = \left( ktd \sum_{j=1}^{\infty} \frac{P_j}{V_o} \sum_{i=1}^{\infty} i^k \frac{P_i}{V_o} + ktm \frac{M}{V_o} \sum_{i=1}^{\infty} i^k \frac{P_i}{V_o} \right) V_o \quad (4.15)$$

Os momentos de cadeia morta ( $\mu_k$ ) podem ser obtidos a partir da Equação 4.15, fazendo  $k = 0, 1$  e  $2$ . A partir desses momentos e da massa molar do monômero ( $MM_m$ ) é possível obter a massa molar numérica média ( $Mn$ ) e a massa molar ponderal média ( $Mw$ ) do produto final.

$$\frac{d\mu_k}{dt} = \left( ktd \frac{\lambda_0}{V_o} \frac{\lambda_k}{V_o} + ktm \frac{M}{V_o} \frac{\lambda_k}{V_o} \right) V_o \quad (4.16)$$

$$Mn = \frac{\mu_1}{\mu_0} MM_m \quad (4.17)$$

De posse dos balanços de massa, é possível determinar os valores das massas molares médias  $Mn$  e  $Mw$ , do índice de polidispersão ( $IP$ ) e da conversão ( $X$ ).

Estas são variáveis de grande interesse, porque constituem requisitos de qualidade do produto final e de produtividade do processo, podendo ser conhecidas com auxílio de cálculos matemáticos feitos com as variáveis de estado, incluindo alguns momentos do polímero vivo e do polímero morto. Dessa forma, mesmo não sendo possível mensurar tais variáveis ao longo do processo, é possível determiná-las por meio do modelo matemático; portanto, são variáveis observáveis.

$$Mw = \frac{\mu_2}{\mu_1} MM_m \quad (4.18)$$

$$IP = \frac{Mw}{Mn} \quad (4.19)$$

$$X = \frac{\mu_1 + \lambda_1}{\mu_1 + \lambda_1 + M} \quad (4.20)$$

Como a reação de polimerização do MMA ocorre na gota de monômero, é necessário descrever o volume desta fase, dada por  $V_o$ :

$$V_o = \frac{M MM_m}{\rho_m} + \frac{MM_m(\lambda_1 + \mu_1)}{\rho_p} \quad (4.21)$$

sendo  $\rho_m$  a massa específica do monômero e  $\rho_p$  a massa específica do polímero.

Sabe-se que o processo de polimerização em suspensão é heterogêneo e o volume da fase orgânica  $V_o$  varia com o decorrer da reação por conta das diferentes densidades do monômero e do polímero.

### 4.2.1 Modelos constitutivos

Alguns modelos da literatura descrevem o efeito gel (GOLDFEDER & VOLPERT, 1998; O'NEIL *et al.* 1998). Especificamente neste trabalho, utilizou-se a modelagem matemática baseada na Teoria do Volume Livre descrita por PINTO & RAY (1995). Conforme já descrito, o volume livre na massa reacional facilita a movimentação e difusão das moléculas. O volume livre pode ser calculado de acordo com as Equações 4.22, 4.23 e 4.24.

$$V_fm = 0,025 + \alpha_m(T - Tg_m) \frac{Vm}{Vo} \quad (4.22)$$

$$V_fp = 0,025 + \alpha_p(T - Tg_p) \frac{Vp}{Vo} \quad (4.23)$$

$$V_f = V_fm + V_fp \quad (4.24)$$

Em que  $V_fm$  é a contribuição para o volume livre do monômero,  $V_fp$  é a contribuição para o volume livre do polímero,  $V_f$  é o volume livre total da fase orgânica,  $\alpha_m$  e  $\alpha_p$  são os coeficientes da expansão térmica do monômero e polímero, respectivamente.  $Tg_m$  e  $Tg_p$  são as temperaturas de transição vítrea do monômero e do polímero, respectivamente.

É preciso definir o volume livre crítico para a etapa de propagação,  $V_fpc$ , e o volume livre crítico para a etapa de terminação,  $V_ftc$ , de acordo com as Equações 4.25 e 4.26. Esses parâmetros definem os valores de volume livre de mistura, a partir dos quais os efeitos vítreo e gel se manifestam de forma mais significativa. Tais correlações foram utilizadas e validadas por PINTO & RAY (1995), para a polimerização em solução do MMA, sendo  $T$  a temperatura absoluta do meio reacional.

$$V_fpc = 0,1856 - 2,965 \cdot 10^{-4}(T - 273,15) \quad (4.25)$$

$$V_ftc = 0,05 \quad (4.26)$$

A equação do efeito gel pode ser descrita de acordo com a Equação 4.27:

$$g_t = \begin{cases} 0,1075 \exp(17,15V_f - 0,01715(T - 273,15)), & \text{se } V_f > V_ftc, \\ 2,3 \cdot 10^{-6} \exp(75V_f), & \text{se } V_f \leq V_ftc. \end{cases} \quad (4.27)$$

De forma semelhante, a equação do efeito vítreo pode ser descrita de acordo com a Equação 4.28.

$$g_p = \begin{cases} 1, & \text{se } V_f > V_fpc, \\ 7,1 \cdot 10^{-5} \exp(171,53V_f), & \text{se } V_f \leq V_fpc. \end{cases} \quad (4.28)$$

em que  $g_t$  e  $g_p$  são as contribuições do efeito gel e vítreo para as constantes cinéticas de terminação e propagação, respectivamente.

É necessário também descrever o equilíbrio gás-líquido para permitir o monitoramento adequado de pressão do sistema, uma vez que o calor gerado pela reação promove a vaporização parcial dos componentes mais voláteis, contribuindo para o aumento da temperatura e da pressão. A pressão total interna no reator pode ser descrita pela Equação 4.29:

$$P = \sum_{i=1}^n Pp_i + P_{Ag}^{sat} + P_{inerte} \quad (4.29)$$

em que  $Pp_i$  indica a pressão parcial das substâncias orgânicas voláteis no meio,  $P_{Ag}^{sat}$  é a pressão de saturação do diluente (água) e  $P_{inerte}$  é a pressão do ar (inerte)



no interior do reator, uma vez que a reação não é feita sob vácuo absoluto e o procedimento de partida retém ar no interior do reator.  $Pp_i$  pode ser expressa a partir da teoria clássica de Flory-Huggins (PINTO & RAY, 1995), em que:

$$\ln \frac{Pp_i}{P_{isat}} = \ln(\phi_v^i) + \phi_v^p + \chi(\phi_v^p)^2 \quad (4.30)$$

sendo  $\phi_v^i$  e  $\phi_v^p$  são as frações volumétricas do componente volátil  $i$  e do polímero na mistura reacional, respectivamente.  $\chi$  é o parâmetro de Flory-Huggins, que na maioria das vezes pode ser descrito por um valor próximo ou igual a 0,5 (CASTOR, 2010). O valor  $\chi = 0,5$  é o valor crítico, acima do qual o sistema orgânico pode apresentar duas fases líquidas distintas. Para o cálculo da pressão de saturação das substâncias voláteis no reator, utilizou-se a Equação de Antoine, na forma (CASTOR, 2010):

$$\ln P_{isat} = A_i - \frac{B_i}{T + C_i} \quad (4.31)$$

em que  $P_{isat}$  representa a pressão de saturação do componente  $i$  e  $A_i, B_i$  e  $C_i$  são as respectivas constantes de Antoine.

O balanço molar do componente inerte pode ser dado por:

$$n_{inerte} = n_{inerte_0} \quad (4.32)$$

em que  $n_{inerte_0}$  e  $n_{inerte}$  são as quantidades molares do componente inerte no início e no término da reação, respectivamente. É possível calcular  $n_{inerte_0}$  utilizando-se a quinta hipótese proposta na seção 4.1. Assim, considera-se a pressão  $P_0$  como sendo a pressão atmosférica do inerte, descontando-se a pressão de saturação da água ( $P_{Ag}^{sat}$ ) e do MMA ( $P_{mma}^{sat}$ ) quando o carregamento do monômero no reator é iniciado, para fins de caracterização do inerte.

$$n_{inerte_0} = \frac{(P_0 - P_{Ag}^{sat} - P_{mma}^{sat})(V_R - V_L)}{RT} \quad (4.33)$$

em que

$$V_L = V_o + V_A \quad (4.34)$$

$V_R$  é o volume total do reator e  $V_L$  é o volume total da fase líquida, constituído pela soma do volume da fase orgânica  $V_o$  e o volume do diluente  $V_A$ . Portanto, a pressão de inerte  $P_{inerte}$  é a pressão de ar que se acumula na fase gasosa do reator e varia de acordo com a temperatura do meio reacional.

$$P_{inerte} = \frac{n_{inerte}RT}{V_R - V_L} \quad (4.35)$$

A equação do gás ideal pode ser usada por causa das baixas pressões e temperaturas moderadas durante a reação.

## 4.2.2 Balanço de energia

Tendo em vista a importância da influência da temperatura sobre as propriedades (como densidade, constantes cinéticas e pressão parcial das espécies), deve-se determinar a temperatura a partir do balanço de energia. Sendo assim, pode-se equacionar o balanço de energia para o reator na forma da Equação 4.36.

$$\sum_{i=1}^n \rho_i C_{p_i} V_L \frac{dT}{dt} = Q_R + Q_A - Q_T - Q_P \quad (4.36)$$

em que  $Q_R$  é a taxa de energia liberada pela reação de polimerização,  $Q_A$  é a taxa de energia gerada pelo agitador,  $Q_T$  é a taxa de energia trocada pela camisa de resfriamento ou aquecimento,  $Q_P$  é taxa de energia perdida para as redondezas e  $\rho_i$  e  $C_{p_i}$  são a densidade e a capacidade calorífica das espécies presentes no meio, respectivamente. As taxas energéticas podem ser escritas na forma:

$$Q_R = R_p(-\Delta H_p) \quad (4.37)$$

$$Q_T = UA(T - T_C) \quad (4.38)$$

$$Q_P = UA_A(T - T_A) \quad (4.39)$$

em que  $UA$  é o coeficiente global de troca térmica com o reator e  $UA_A$  é o coeficiente global de troca de calor com o ambiente. A taxa da reação e a entalpia são dadas por  $R_p$  e por  $\Delta H_p$ , respectivamente. Além disso,  $T_C$  e  $T_A$  são as temperaturas de camisa e do ambiente.

A taxa de energia gerada pelo agitador  $Q_A$  é bem pequena e pode ser negligenciada sem a introdução de erros significativos. Neste caso, a Equação 4.36 pode ser reescrita da seguinte forma:

$$\sum_{i=1}^n \rho_i C_{p_i} V_i \frac{dT}{dt} = Q_R - Q_T - Q_P \quad (4.40)$$

$$\frac{dT}{dt} = \frac{Q_R - Q_T - Q_P}{\rho_m C_{p_m} V_L + \rho_P C_{p_P} V_L + \rho_A C_{p_A} V_L} \quad (4.41)$$

As espécies consideradas no balanço na Equação 4.36 são o monômero, o polímero e o diluente (água), uma vez que estas espécies estão presentes em muito maior quantidade que as demais.

Analogamente, é possível descrever o balanço energético da camisa de aquecimento do reator na forma da Equação 4.42.

$$\frac{dT_c}{dt} = \frac{F_c C p_c (T_{e_c} - T_c) + Q_T}{\rho_c C p_c V_c} \quad (4.42)$$

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

Os parâmetros cinéticos, termodinâmicos e físicos utilizados na modelagem matemática estão descritos na Tabela 4.1.

Tabela 4.1: Variáveis e parâmetros do modelo matemático.

Parâmetro	Referência
$kd = 1,7 \cdot 10^{14} \exp(-3000/RT) s^{-1}$	CASTOR(2010)
$kp = 7 \cdot 10^9 g_p \exp(-6300/RT) cm^3/mol.s$	PINTO & RAY(1995)
$ktd = 1,76 \cdot 10^{12} g_t \exp(-2300/RT) cm^3/mol.s$	PINTO & RAY(1995)
$ktm = kp \cdot \exp(-2,6 - 2888/T) cm^3/mol.s$	BRANDUP <i>et al.</i> (1999)
$f = 0,6$	PINTO & RAY(1995)
$\rho_P = \rho_{mma}(0,754 - 9 \cdot 10^{-4}(T - 343,15))^{-1} g/cm^3$	PINTO & RAY(1995)
$\rho_m = 0,9654 - 0,00109(T - 273,15) - 9,7 \cdot 10^{-7}(T - 273,15)^2 g/cm^3$	PINTO & RAY(1995)
$\rho_A = 1 g/cm^3$	PERRY & GREEN(1997)
$MM_m = 100,12 g/mol$	PERRY & GREEN(1997)
$MM_{inerte} = 28,0 g/mol$	SMITH <i>et al.</i> (2007)
$MM_A = 18 g/mol$	PERRY & GREEN(1997)
$MM_I = 242,3 g/mol$	PERRY & GREEN(1997)
$Cp_m = 0,49 cal/g.K$	PINTO & RAY(1995)
$Cp_A = 1,0 cal/g.K$	PERRY & GREEN(1997)
$Cp_P = 0,339 + 9,55 \cdot 10^{-4}(T - 298,15) cal/g.K$	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)
$\Delta H = 57,7 kJ/mol$	PINTO & RAY(1995)
$\alpha_m = 0,001$	PINTO & RAY(1995)
$Tg_m = 167 K$	PINTO & RAY(1995)
$\alpha_p = 0,00048$	PINTO & RAY(1995)
$Tg_p = 387 K$	PINTO & RAY(1995)
$\chi = 0,5$	PINTO & RAY(1995)
$V_c = 10 L$	Dado da planta piloto
$V_R = 15 L$	Dado da planta piloto

A partir das equações obtidas do balanço de energia e das equações constitutivas de pressão, o processo torna-se observável e determinável, uma vez que a temperatura do reator, da entrada e da saída da camisa podem ser continuamente monitoradas,

bem como a pressão do reator.

### 4.3 Validação do modelo com os dados da literatura

O modelo matemático proposto foi validado com dados apresentados por SANTOS JR (2012). O autor usou uma razão monômero/solução aquosa de 150/450 (p/p) e quantidades de iniciador e de PVA iguais, respectivamente a 4 g e 2 g/L. A reação foi conduzida em um banho isotérmico a 85 °C. Os dados de conversão da reação são apresentados na Figura 4.1. O grau de concordância entre as conversões do modelo e os dados disponíveis pode ser considerado satisfatório, com sucinta diferença na conversão final atingida possivelmente por conta de um pequeno desajuste na equação do efeito vítreo ou a erros de medição experimental.

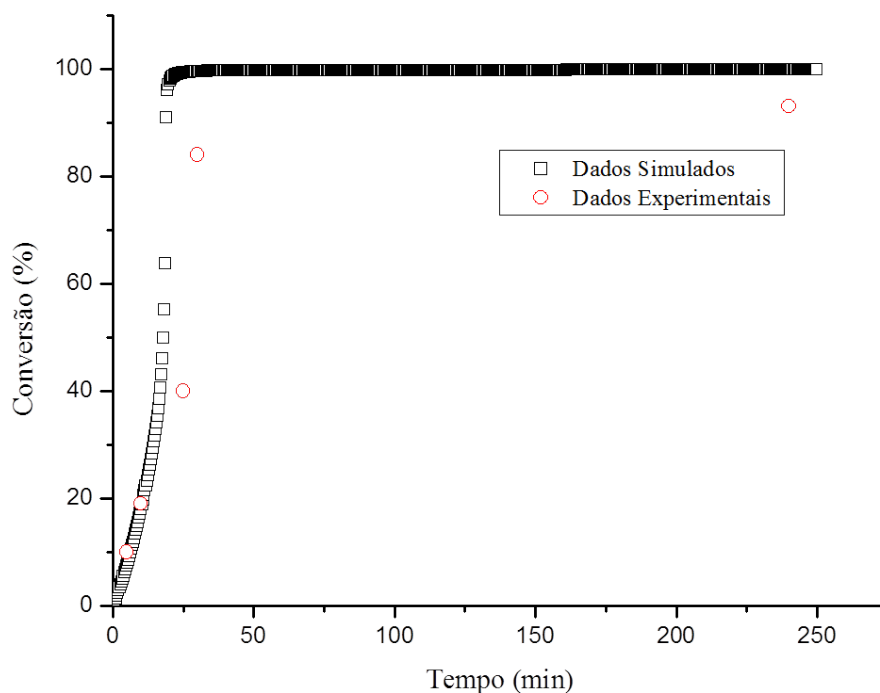


Figura 4.1: Comparação entre os dados de conversão previstos pelo modelo proposto e os dados apresentados por SANTOS JR (2012).

As variáveis de qualidade Mw e IP também foram comparadas com às obtidas no trabalho de SANTOS JR (2012) e estão representadas na Tabela 4.2. O valor da massa molar média ponderal encontrado na simulação diferiu em torno de 40% do valor da literatura, diferença que pode ser considerada elevada. Embora tenha sido feito um esforço para reproduzir melhor os resultados do trabalho de SANTOS JR (2012), o controle de temperatura não foi feito de forma muito acurada e pode ter

contribuído para a obtenção deste resultado. Dentre estes, o mais importante é o perfil da temperatura da reação ao longo da batelada, que é sabidamente difícil de controlar nas reações de MMA por causa do forte efeito gel e da exotermicidade da reação. A variação de temperatura para valores mais elevados pode justificar as menores massas molares e maiores índices de polidispersão apresentados por SANTOS JR (2012). Por essa razão, o desempenho do modelo foi considerado satisfatório e apropriado para a condução das análises seguintes.

Tabela 4.2: Valores de Mw e IP previstos pelo modelo e apresentados por SANTOS JR (2012).

Variável	SANTOS JR (2012)	Valor Simulado
$Mw$ (g/mol)	$4,038.10^5$	$7,060.10^5$
IP	4,66	3,40

#### 4.4 Testes de consistência numérica do modelo matemático

A fim de verificar a consistência numérica do modelo, algumas simulações foram propostas, modificando-se a quantidade de iniciador e o coeficiente global de troca térmica (UA), com o intuito de avaliar o efeito dessas perturbações nas variáveis do processo (temperatura e pressão) e também nas variáveis que descrevem a qualidade do polímero produzido (Mn, Mw, IP e conversão). Os estudos de simulação usaram como referência as condições descritas na Tabela 4.3, a partir da receita padrão descrita na Tabela 5.1, exceto menção em contrário.

Tabela 4.3: Condições padrão para as simulações relativas ao teste de consistência numérica do modelo matemático.

Condição de operação	Valor
$T_{inicial}$	343,15 K
$T_{c.inicial}$	358,15 K
$T_{e_c}$	373,15 K
$F_c$	200,00 g/s
$Inib_{inicial}$	113 ppm
UA	1,997 cal/K.s
UAa	$1,747.10^{-1}$ cal/K.s

Observa-se na Figura 4.2 que a maior quantidade de iniciador provoca aumento da pressão do processo em um período menor de reação. Ambos os efeitos eram

esperados, dado que o aumento da quantidade de iniciador favorece o desencadeamento das etapas subsequentes da reação (propagação e terminação). Portanto, pode-se dizer que a reação se processa mais rapidamente quanto maior a quantidade de iniciador, como esperado.

O coeficiente global de troca térmica (UA) está diretamente associado com a capacidade do meio trocar calor com a camisa do reator. Percebeu-se que para valores de UA maiores do que 50 cal/K.s a troca térmica é muito favorecida, resultando em menor aumento de pressão, uma vez que o calor da reação é removido de forma mais efetiva, reduzindo o aumento brusco de temperatura e, conseqüentemente, de pressão, como mostrado nas Figuras 4.3 e 4.4. Para os valores menores que 10 cal/K.s ocorre atraso no início da reação (por conta do aquecimento mais lento do reator) e aumento do pico de pressão (por causa da reação ocorrer em condições mais próximas de condição adiabática).

A etapa de iniciação influencia diretamente o perfil de conversão da reação de polimerização. A maior quantidade de iniciador provoca a produção de mais radicais livres, acelerando o consumo de monômero como mostrado na Figura 4.5.

A Figura 4.6 retrata o comportamento do índice de polidispersão com o avanço da reação. É possível observar que a quantidade de iniciador não influencia significativamente o valor deste parâmetro. Verifica-se que o valor de IP está sempre em torno de 2, típico valor da reação via radicais livres controlada pela terminação de desproporcionamento que segue a distribuição de Flory. No entanto, não é possível inferir com precisão o valor de IP no final da reação em função do efeito gel, como mostra a Figura 4.6. Portanto, não esperam grandes mudanças de IP com mudanças da atividade de iniciação da planta.

A Figura 4.7, mostra que o índice de polidispersão é mais sensível a variações de UA, especialmente quando a conversão atinge aproximadamente 50%. Isso mostra que as flutuações de temperatura podem exercer enorme influência sobre a trajetória de reação e as propriedades do produto final.

A Figura 4.8 mostra que os valores de Mw aumentam com a redução da quantidade de iniciador, como esperado. Além disso, os valores flutuam ao longo do tempo com a redução da concentração de monômero inicialmente e depois com a redução da constante de terminação, causada pelo efeito gel. Para que a reação se complete no tempo analisado, é necessário que a quantidade de iniciador seja maior do que 10 gramas na receita original para garantir que todo monômero vai ser convertido a polímero.

É possível notar na Figura 4.9 que a maior eficiência na troca térmica ocasiona aumento da massa molar média ponderal. Isso ocorre por causa do menor valor da taxa de terminação e do efeito gel mais intenso nas baixas temperaturas.

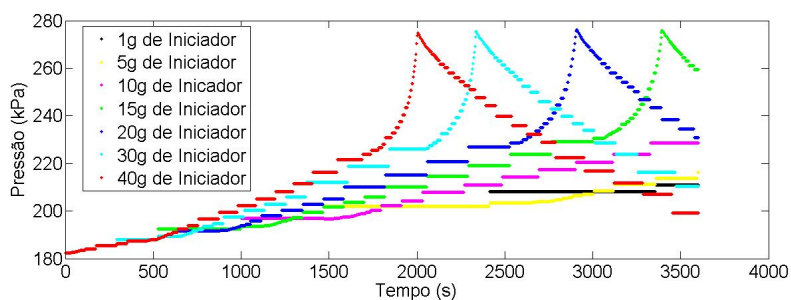


Figura 4.2: Perfis de variação da pressão com a variação da quantidade de iniciador, na condição de referência.

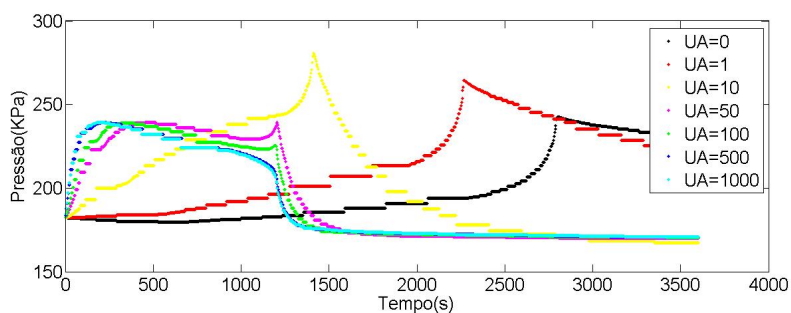


Figura 4.3: Perfis de variação da pressão com a variação do coeficiente global de troca térmica, na condição de referência.

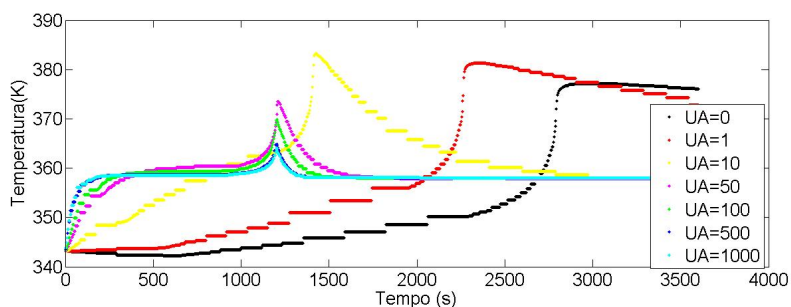


Figura 4.4: Perfis de variação da temperatura com a variação do coeficiente global de troca térmica, na condição de referência.

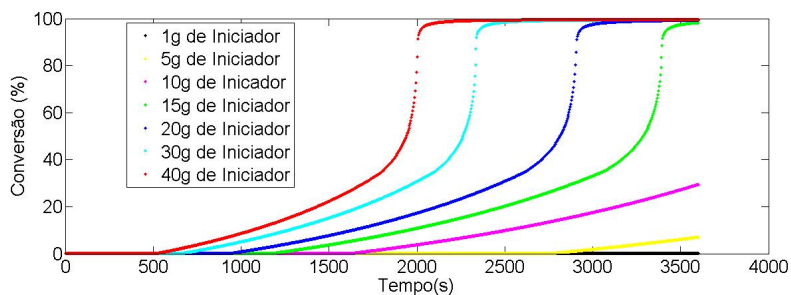


Figura 4.5: Perfis de variação da conversão com a variação de quantidade de iniciador, na condição de referência.

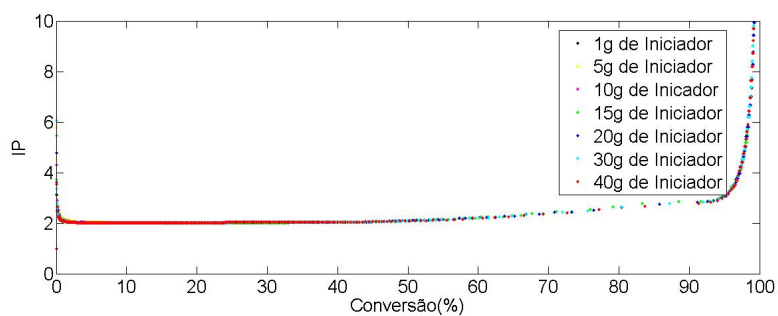


Figura 4.6: Perfis de variação de IP com a variação de quantidade de iniciador, na condição de referência.

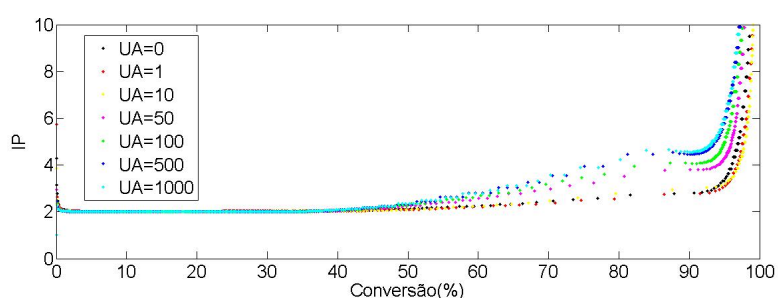


Figura 4.7: Perfis de variação de IP com conversão com a variação de UA, na condição de referência.

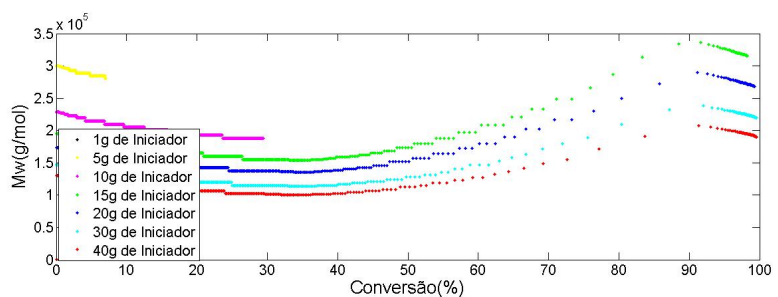


Figura 4.8: Perfis da variação de  $M_w$  com a variação da quantidade de iniciador, na condição de referência.

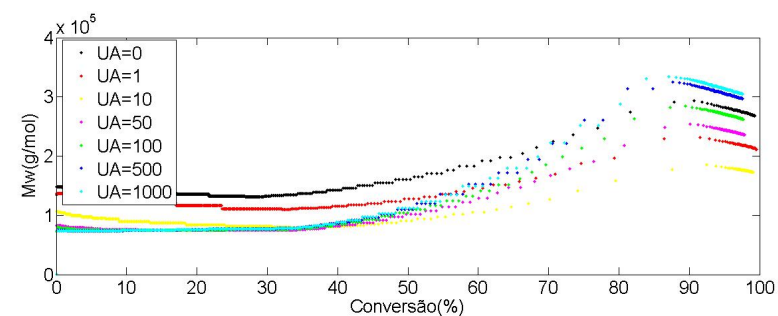


Figura 4.9: Perfis de variação de  $M_w$  com a variação de UA, nas condições de referência.



## 4.5 Comentários finais

As simulações apresentadas neste capítulo foram consideradas satisfatórias, apresentando resultados consistentes para a análise de diferentes efeitos e sendo compatíveis com dados experimentais disponíveis. Destaca-se em particular a importância das variáveis temperatura, pressão e do coeficiente global de troca térmica para a descrição da evolução do processo. Com base no modelo matemático proposto, pode ser possível prever descontroles térmicos e tornar as especificações de qualidade e de produção mais fáceis de serem atingidas. Para isso, faz-se necessário o estudo de controle e de otimização do processo, neste encontra-se inserido a reconciliação de dados que será abordada nos próximos capítulos.

# Capítulo 5

## Procedimentos

### 5.1 Objetivos

Este capítulo apresenta as informações relacionadas aos reagentes, formulações e equipamentos que compõem o estudo experimental. Descrevem-se as técnicas empregadas para a realização dos experimentos e a aquisição dos dados de processo, conduzidas na Planta Piloto de Polimerização (do Engapol) do PEQ/COPPE.

### 5.2 Procedimento experimental

#### 5.2.1 Reação de polimerização

O polímero PMMA foi produzido em um reator de aço inox 304 de 15 litros, composto por uma camisa de aquecimento de volume equivalente. Na tampa do reator existem algumas entradas, usadas para conectar a haste do agitador mecânico, o transmissor de pressão e os termopares da camisa. Uma conexão inferior conecta um termopar ao fundo do reator. A Figura 5.1 apresenta o reator equipado com sensores de temperatura, pressão e velocidade de agitação e as válvulas de controle de entrada e de saída do fluido da camisa.

Inicialmente, o iniciador (BPO) é dissolvido no monômero (MMA) e a solução de PVA com água é preparada um dia antes da reação ser realizada. A seguir, o reator é preenchido com água e o aquecimento é iniciado. Em seguida, adiciona-se a solução de PVA a uma agitação constante mantida a 800 rpm durante todo processo, exceto seja feita menção em contrário. Ao atingir o *setpoint* (70 °C), abre-se a válvula do reator e com o auxílio de um funil a solução de monômero e de iniciador previamente preparada é rapidamente adicionada ao reator parcialmente aberto. A seguir, este é completamente fechado e a reação se inicia.

Em termos de segurança da operação, o sistema de exaustão é acionado antes das reações serem iniciadas, mantendo o ambiente submetido a uma pressão negativa



Figura 5.1: Reator utilizado no processo de polimerização em suspensão do MMA.

para conter os vapores liberados das substâncias voláteis. Além disso, no momento em que a solução de monômero e iniciador é adicionada, a temperatura do meio composto pela solução de PVA é inferior a sua temperatura de ebulição.

Em média, a reação ocorre durante noventa minutos. Depois desse intervalo, a bomba de água fria é ligada e o resfriamento é iniciado. Quando a temperatura do reator atinge cerca de 30 °C, o reator é aberto e o material é retirado e colocado em recipientes de coleta. No dia seguinte, é possível observar a separação do polímero do meio aquoso por flotação. O material úmido é então encaminhado para a operação de filtração e de secagem. A secagem é feita a temperatura constante de 70 °C sob vácuo por 6 horas.

## 5.2.2 Materiais

A lista de reagentes utilizados na reação de polimerização do MMA é descrita a seguir:

- Água purificada por um sistema de purificação duplo (coluna deionizadora e osmose reversa) – diluente utilizado na reação de polimerização;
- Metacrilato de Metila (MMA) – Proquigel Química S.A. – Monômero utilizado para a produção de PMMA. O reagente é fornecido com grau de pureza acima de 90 % e estabilizado com aproximadamente 40 ppm de hidroquinona;
- Poli(álcool vinílico) (PVA) – VETEC Química Fina (São Paulo, SP, Brasil) –

agente estabilizante utilizado dissolvido em água, fornecido com um grau de hidrólise que varia de 86,5% a 89,5% e com uma viscosidade de 40 a 48 mPa.s a 20 °C;

- Peróxido de Benzoíla (BPO) – VETEC Química Fina (São Paulo, SP, Brasil) – utilizado como iniciador para a reação de polimerização em suspensão. Contém 25% de umidade.

A receita padrão utilizada na planta piloto está descrita na Tabela 5.1. A condução de todos os experimentos foi realizada mantendo-se esta formulação fixa, o estudo de reconciliação foi realizado a partir da análise dos dados obtidos em diferentes bateladas, modificando-se algumas condições de operação do processo. Em todos os casos, o fluido de troca de calor era constituído por água de caldeira (para aquecimento) ou água corrente tratada (para resfriamento).

Tabela 5.1: Receita padrão

Reagente	Quantidade
PBO	15 g
Água	4500 g
PVA	40,5 g
MMA	1500 g

### 5.2.3 Determinação do monômero residual por cromatografia gasosa

É de interesse evidente que o consumo de monômero durante a reação seja o maior possível. No entanto, uma parte do monômero não reage e a técnica de cromatografia gasosa pode ser útil para a análise do monômero não reagido. Espera-se que os valores de monômero residual sejam bem pequenos. Além disso, a existência do monômero residual pode afetar algumas propriedades importantes do material, como a perda de propriedades mecânicas e a biocompatibilidade, tornando indesejável a sua presença.

Para análise de monômero residual, foi utilizado o equipamento Master Fast Gas Chromatograph (GC), composto por uma fase móvel, um sistema de injeção da amostra e uma coluna cromatográfica (fase estacionária), da marca DN-WAX, com diâmetro interno de 0,32 mm, espessura do filme de 1,0  $\mu\text{m}$  e comprimento de 30 metros. O GC apresenta ainda um detector por ionização de chama que opera a 250 °C, superior à temperatura do injetor (200 °C). O gás de arraste utilizado é o nitrogênio, empregado na vazão de 40 mL/min, sendo que a vazão da amostra é de 5 mL/min no equipamento.

## 5.2.4 Calibração do instrumento

Análises quantitativas com maior precisão podem ser obtidas através da padronização interna. Esta abordagem permite que sejam minimizadas as incertezas introduzidas por causa de variação da injeção da amostra, devido às pequenas quantidades de amostras injetadas, no caso do experimento o volume da injeção é de  $0,1 \mu L$ . Nesta técnica, uma quantidade de uma substância medida cuidadosamente, que atua como padrão interno, é introduzida em cada padrão e na amostra. A razão entre as áreas do pico do analito e do padrão interno funcionam como parâmetro analítico. Dessa forma, é possível construir uma curva de calibração e, a partir das relações mássicas conhecidas de MMA, torna-se possível estabelecer uma relação entre estas áreas e a massa de MMA presente na amostra.

O solvente escolhido na etapa de calibração foi o etanol, devido a sua miscibilidade com o MMA e imiscibilidade com o PMMA, tornando-o capaz de extrair o MMA da matriz polimérica sem dissolver o polímero, evitando danos à coluna do cromatógrafo. O octanol foi escolhido como padrão interno, pelo fato de ser miscível no MMA e no etanol. A escolha destes reagentes também foi respaldada pela análise dos picos do cromatograma, não sendo observada sobreposição entre eles e a curva de calibração correspondente é mostrada na Figura 5.2.

As soluções padrões foram preparadas nas concentrações de 0, 0,1, 0,5, 1, 2, 3 e 4% (p/p) de MMA em relação a uma solução 2% (p/p) de octanol em etanol. Foram feitas três injeções de  $0,2 \mu L$  para cada uma dessas soluções. Os picos relativos ao MMA e ao octanol foram identificados e suas áreas registradas, para a construção da curva de calibração apresentada na Figura 5.2.

Para determinação do monômero residual, inicialmente retirou-se uma amostra de polímero úmido do reator após o processo de polimerização. Em seguida, este material foi centrifugado para a remoção de uma parcela significativa de água. A seguir, a amostra parcialmente seca foi colocada em uma solução de octanol/etanol por três dias, a fim de extrair o monômero nela contido. Este procedimento consistiu no preparo da amostra para ser injetado no cromatógrafo. As áreas relativas aos picos do MMA e do octanol foram identificadas e registradas.

A partir da equação da reta obtida pela calibração do equipamento e pelas razões das áreas do monômero ( $A_{MMA}$ ) e do octanol ( $A_{oc}$ ) é possível estabelecer a seguinte relação:

$$m_{MMA} = 1,7887 \left( \frac{A_{MMA}}{A_{oc}} \right) m_{oc} \quad (5.1)$$

A massa de octanol  $m_{oc}$  é conhecida e corresponde a 2% da massa de solução

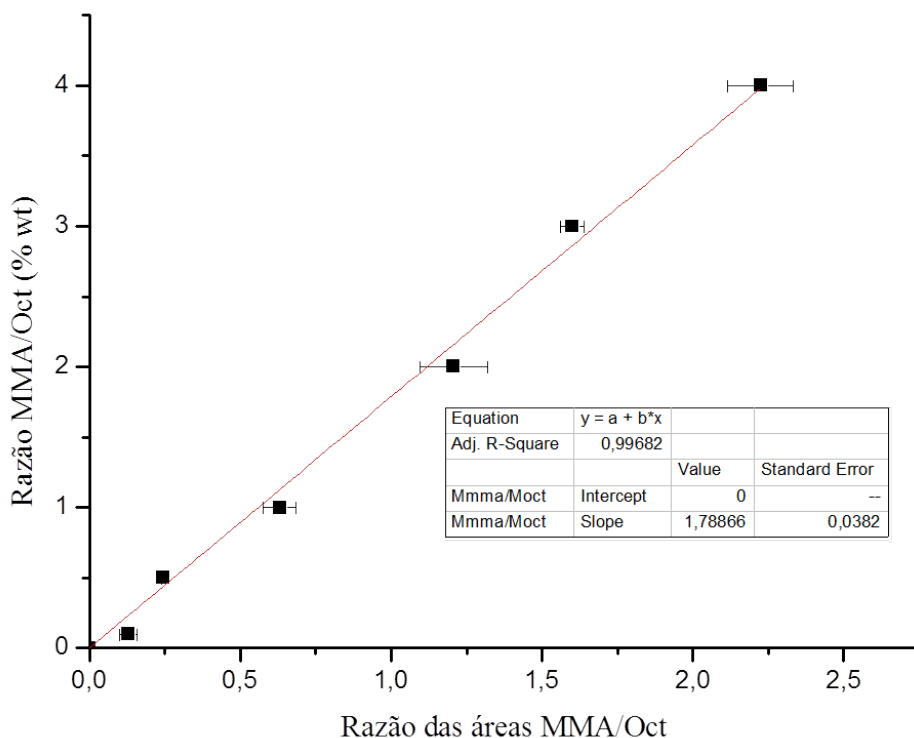


Figura 5.2: Curva de calibração usada para a determinação do monômero residual.

adicionada. Logo, considera-se que:

$$m_{oc} = 0,02 m_{sol} \quad (5.2)$$

Assim, substituindo a Equação 5.1 na Equação 5.2, tem-se que:

$$m_{MMA} = 0,0358 \left( \frac{A_{MMA}}{A_{oc}} \right) m_{sol} \quad (5.3)$$

em que  $m_{MMA}$  representa a massa extraída de MMA contida no polímero. Então, para obter o teor (%) de MMA não reagido, basta dividir essa massa de MMA pela massa pesada de PMMA e multiplicar por 100, obtendo-se:

$$m_{MMA}(\%) = 3,58 \frac{A_{MMA} m_{sol}}{A_{oc} m_{PMMA}} \quad (5.4)$$

### 5.2.5 Cromatografia de Permeação em Gel

A cromatografia de permeação em gel é também conhecida como cromatografia por exclusão de tamanho (SEC), empregada para determinação das massas molares médias e da distribuição das massas molares nas amostras de polímero. Esta técnica

cromatográfica separa moléculas dissolvidas em um solvente com base no tamanho (volume hidrodinâmico). A solução que contém o polímero é bombeada através de colunas que contêm um gel microporoso. As cadeias maiores não percolam o gel microporoso e são eluídas antes das cadeias menores, que penetram o gel. O equipamento é composto por uma fase móvel (um solvente que contém a amostra), uma bomba isocrática, um sistema de injeção da amostra, colunas cromatográficas (fase estacionária), um detector de índice de refração e um sistema de aquisição de dados.

Para conduzir a análise foram preparadas soluções com concentração igual a 1 mg/mL pesando-se 4 mg de polímero e diluindo-o em 4 mL de tetrahidrofurano (TFH). As soluções foram filtradas com o auxílio de uma membrana de teflon com tamanho de poro equivalente a 0,45  $\mu m$ . Em seguida, aproximadamente 200  $\mu m$  da solução filtrada foi injetada no equipamento da marca Viscotek GPC Max VE 2001, calibrado com padrão de poli(estireno) de massas molares entre  $5 \cdot 10^3$  e  $1 \cdot 10^6$  equipado com três colunas Shodex, juntamente com um detector refratométrico Viscotek VE 3580. As análises foram conduzidas a uma temperatura média de 40 °C.

## 5.3 Monitoramento do processo

Com base na compreensão das operações efetuadas na planta-piloto e das técnicas experimentais utilizadas para a validação das variáveis de qualidade, é necessário também descrever a estratégia de monitoramento empregada neste processo. Antes de implementar o procedimento de RD em linha, cabe ressaltar que na planta piloto o controle da temperatura do reator é do tipo PID, mas para melhor sintonização e obter respostas mais rápidas (já que a válvula de vapor libera baixa quantidade de vapor) o controle ficou apenas proporcional (P=27) e os termos integral e derivativo foram zerados.

### 5.3.1 O sistema de aquisição de dados

O sistema de aquisição de dados é constituído por sensores, hardware de aquisição e medição de dados e um computador equipado com software programável. O sistema executa basicamente a medição de um fenômeno elétrico (tensão ou corrente) a partir de um fenômeno físico como (pressão e temperatura), transformando estes sinais analógicos (contínuos) em sinais digitais (discretos). O módulo de aquisição e registro de dados *Fieldlogger* da planta de polimerização apresenta a saída em uma planilha do Excel, rodando no sistema operacional Windows (versão XP). A aquisição dos dados foi configurada para ser realizada a cada 5 segundos. Detalhes

sobre os sensores e placa de aquisição são apresentados adiante.

Como esperado na planta, os dados adquiridos são consistentes, não sendo necessário tratá-los antes do uso. A despeito disso, deve-se preparar a janela de amostragem, ou seja, organizar os dados para o procedimento de REDESP. A organização da planilha de dados requer o aumento do tempo de amostragem para 1 minuto e a definição dos momentos de início e término da reação. A seguir, esta planilha era exportada para um arquivo txt que podia ser lido pelo pacote computacional ESTIMA desenvolvido por SCHWAAB *et al.* (2008) ou ESTIMA-R desenvolvido por PRATA *et al.* (2010), ambos em linguagem Fortran.

### 5.3.2 Método de resolução do problema de reconciliação de dados

O procedimento para reconciliação de dados e detecção de erros grosseiros foi realizado pelo programa de REDESP baseado na rotina de otimização que usa a técnica estocástica de enxame de partículas contida nos pacotes ESTIMA e ESTIMA-R. Nesta rotina, foi definida a função objetivo de máxima verossimilhança de mínimos quadrados ponderados ou de *Welsch*, respectivamente a depender do exemplo considerado neste trabalho. A função objetivo está sujeita ao modelo dinâmico e suas restrições, descritas no Capítulo 4, acrescido de limites para os parâmetros estimados.

O método de otimização escolhido foi o sequencial, por permitir a definição apropriada dos limites nas variáveis, por constituir um problema de menor dimensão (quando comparado com a estratégia simultânea) e por satisfazer as restrições do modelo ao longo de toda a trajetória numérica. Admitiu-se neste trabalho que os erros de medida não estão correlacionados. As equações algébrico-diferenciais do modelo dinâmico foram integradas com o integrador numérico DASSL, baseado em um método de discretização implícita BDF (*backward differentiation*) (PETZOLD, 1989).

A tarefa de estimação e reconciliação de dados por horizonte móvel visa a capturar o comportamento mais recente do processo e reduzir a complexidade em termos de custo computacional, evitando o uso de todos os dados disponíveis. Inicialmente, a janela escolhida para resolver o problema de REDESP era do tipo incremental; ou seja, a janela de amostragem não se movia e aumentava de tamanho. Embora essa abordagem cause o aumento do custo computacional, com a inserção de novos dados a curta duração do processo (cerca de 90 minutos) leva à aquisição de relativamente poucos dados e torna viável a aplicação deste procedimento, em relação ao tempo gasto nas simulações. Em seguida, a resolução do problema foi abordada sob a perspectiva da janela móvel. Devido ao comportamento do processo ser bastante



dinâmico, deseja-se neste trabalho analisar também a influência dessa estratégia de cálculo sobre o desempenho do reconciliador, capturando o comportamento mais recente do processo a cada iteração. Dessa forma, a cada nova amostragem, o ponto mais antigo do conjunto era descartado e o mais recente era inserido. A janela apresentava a dimensão  $H$  por  $NV$ , sendo  $H$  o número de amostragens e  $NV$  o número de variáveis medidas, incluindo as variáveis de entrada, saída e os estados.

Resumidamente, a janela de dados era organizada e fornecida ao programa de reconciliação pré-determinado, com a abordagem de janela móvel ou incremental. Decorrida a simulação, os dados de saída eram enviados para um arquivo txt com os resultados, de onde poderiam ser usados. Maiores detalhes sobre janela móvel são descritos por Liebman *et al.* (1992) e PRATA (2009).

### 5.3.3 Especificações do procedimento da REDESP

Não é feita aqui uma descrição detalhada do método de otimização por enxame de partículas, tendo em vista a disponibilidade de vasta literatura sobre o tema. O leitor interessado deve consultar SCHWAAB (2005) e SCHWAAB *et al.* (2008).

Os parâmetros necessários para a inicialização da estimação e os limites das variáveis estão descritos na Tabela 5.2. Foram utilizadas 200 iterações e 50 partículas a cada iteração. Esses números podem soar exagerados, mas a disponibilidade de tempo computacional permite essa implementação, como mostrado adiante. A primeira partícula em cada iteração recebe a estimativa mais recente dos parâmetros, sendo atualizada a cada incremento ou deslocamento da janela, conforme realizado por PRATA (2009). As demais partículas são geradas dentro dos limites previamente estabelecidos na Tabela 5.2.

Tabela 5.2: Valores dos parâmetros estimados e respectivos limites.

Parâmetros	Valor referência	Limite inferior	Limite superior
Inibidor	Variável	Variável	Variável
$UA$	2,000 $cal/g.K$	Variável	Variável
$Fc$	1,000 $g/s$	$1,000.10^{-1} g/s$	2,000 $g/s$

Os critérios de parada de uma iteração são definidos pela convergência do método numérico e pelo número máximo de iterações arbitrado. Mesmo quando a condição inicial estabelecida é satisfeita, o Método de Newton pode não convergir para a solução desejada numa etapa final de refinamento (estratégia híbrida). Por isso, o método de Newton não foi usado como referência para refinamento final de solução. É importante ressaltar que os valores da tolerância absoluta e relativa usados para fins de integração do modelo (Tabela 5.3) estão relacionados com a precisão

das aproximações numéricas obtidas e, conseqüentemente, com a convergência da integração. Detalhes de implementação da otimização são apresentados adiante.

Tabela 5.3: Tolerâncias usadas no método numérico de integração.

Variáveis	Tolerância absoluta	Tolerância relativa
Iniciador	$1, 0.10^{-6}$	$1, 0.10^{-6}$
Inibidor	$1, 0.10^{-6}$	$1, 0.10^{-6}$
Monômero	$1, 0.10^{-6}$	$1, 0.10^{-6}$
$\mu_0$	$1, 0.10^{-6}$	$1, 0.10^{-6}$
$\mu_1$	$1, 0.10^{-6}$	$1, 0.10^{-6}$
$\mu_2$	$1, 0.10^{-6}$	$1, 0.10^{-6}$
Temperatura do reator	$1, 0.10^{-3}$	$1, 0.10^{-3}$
Temperatura da camisa	$1, 0.10^{-3}$	$1, 0.10^{-3}$

O problema inicial era composto por 4 variáveis de entrada (quantidades iniciais de iniciador e de monômero e temperaturas iniciais do reator e da camisa), 4 estados (conversão, massa molar média numérica e massa molar média ponderal e índice de polidispersão) e 3 variáveis de saída (pressão, temperatura do reator e da camisa) com as suas respectivas variâncias, como definido na Tabela 5.4. Os parâmetros estimados foram a quantidade de inibidor e o coeficiente global de troca térmica e, eventualmente, o coeficiente global de troca térmica com o ambiente.

Tabela 5.4: Variância dos dados de processo.

Variáveis	Variância
Temperatura do reator	$1, 0 K^2$
Temperatura da camisa	$1, 0 K^2$
Pressão do reator	$1, 0 KPa^2$

As variáveis de entrada não foram limitadas e os respectivos valores de referência estão descritos na Tabela 5.5, exceto menção em contrário. O estudo de reconciliação de dados foi inicialmente desenvolvido a partir de experimentos conduzidos com a mesma receita e com as mesmas condições operacionais, exceto pela agitação definida na Tabela 5.6. A análise dos resultados foi estendida para a reação padrão (R3) a partir das melhores simulações obtidas com estudos de REDESP.

Futuramente, algumas melhorias poderão ser incorporadas ao sistema proposto, adaptando por exemplo o modelo às condições operacionais. Nesse caso, algumas variáveis poderão sofrer alterações em relação aos valores propostos. De qualquer forma, as condições explicitadas nas Tabelas 5.2 a 5.5, foram utilizadas na maioria das análises e qualquer alteração destas informações será descrita antes de cada simulação.

Tabela 5.5: Valores de referência das variáveis de entrada.

Variáveis de entrada	Valor
Iniciador	15 g
Monômero	1500 g
Água	4500 g
PVA	40,5 g

Tabela 5.6: Especificação das velocidades de agitação nos experimentos conduzidos na planta piloto.

Reação	Agitação nos 10 min. iniciais	Agitação após 10 min. até o término
Reação 1 (R1)	800 rpm	600 rpm.
Reação 2 (R2)	800 rpm	1000 rpm.
Reação padrão (R3)	800 rpm.	800 rpm.

É importante ressaltar que o tempo computacional gasto para realizar os cálculos na janela incremental esteve sempre abaixo do tempo gasto de amostragem (1 minuto), atingindo nas últimas janelas o valor máximo de 56 segundos, ainda inferior ao tempo de amostragem. Já para o caso do horizonte móvel, o tempo computacional de cada janela apresentou sempre um valor inferior a 2 segundos. Por isso, não será dada qualquer ênfase particular aos tempos de simulação no presente trabalho. Portanto, a implementação em tempo real para ambos os casos torna-se viável. O computador utilizado para as simulações foi um desktop comum (modelo 4130 processador Intel Core i3, CPU 3,4 GHz com memória de 4GB DDR3 1333 , HD de 500 GB).

Os valores espúrios (*outliers*) eventualmente detectados numa janela de simulação foram substituídos pelos respectivos valores reconciliados na próxima janela. Esta estratégia reduz a propagação do erro, evitando estimativas errôneas na janela atual. Foram considerados (*outliers*) correções superiores a 2 vezes o desvio padrão de referência da medida, equivalente a um intervalo de confiança de 95% para a distribuição normal. Nos casos em que foi empregada a função objetivo robusta de *Welsch*, pouco sensível à presença de erros grosseiros, é possível impedir que os desvios sistemáticos se acumulem de uma janela para outra sem necessidade de interferir ou filtrar os dados da janela.

### 5.3.4 Método de otimização: o enxame de partículas

A técnica de otimização estocástica do Enxame de Partículas (EP) consiste em um método de otimização da função objetivo baseado na troca de informações entre as partículas ou agentes estocásticos do grupo, que mudam sua posição (estado)

no espaço de busca definido pelos limites das variáveis de decisão (variáveis e parâmetros) envolvidos no problema de otimização. Esse algoritmo de otimização não-determinístico é considerado robusto e eficiente (SCHWAAB, 2005). As partículas vizinhas que constituem o enxame também exercem influência nesta mudança de posição. A técnica consiste essencialmente em gerar um conjunto de estimativas iniciais (partículas) para as variáveis de decisão de forma aleatória e em atualizar as estimativas com base nas melhores estimativas de função objetivo obtidas pelo conjunto (enxame). A atualização é feita com base em velocidades de movimentação de cada partícula, inicialmente estabelecidas de forma aleatória e depois corrigidas para permitir a movimentação na direção das melhores estimativas obtidas. De forma simples o algoritmo propõe que:

$$v_{k+1} = wv_k + (1 - w)[c_1\xi_n^1(p_k - p_k^*) + c_2\xi_n^2(p_k - p_g^*)] \quad (5.5)$$

$$p_{k+1} = p_k + \xi_n^3 v_n \quad (5.6)$$

em que  $p_k$  é a estimativa na iteração  $k$ ,  $v_k$  é a velocidade na iteração  $k$ ,  $p_k^*$  é a melhor estimativa da partícula considerada,  $p_g^*$  é a melhor estimativa das partículas (Npt) do enxame,  $c_1$ ,  $c_2$  e  $w$  são parâmetros de sintonia e  $\xi_n^1$ ,  $\xi_n^2$ ,  $\xi_n^3$  são números aleatórios entre 0 e 1.

Podem ser utilizados dois critérios de parada: o primeiro é definido em relação ao número de iterações, definindo-se um valor máximo de iterações (Niter); o segundo é definido como um critério interno de convergência da função objetivo entre iterações sucessivas (SCHWAAB, 2005). A tolerância relativa da função objetivo (TOL) para o enxame de partículas foi definida como igual a  $1, 0.10^{-3}$ . Os parâmetros de sintonia recomendados por SCHWAAB(2005) são apresentados na Tabela 5.7.

Tabela 5.7: Parâmetros de sintonia recomendados para o enxame de partículas.

$N_{pt}$	$N_{iter}$	$c_1$	$c_2$	w	TOL
20 – 35	–	1,0	1,0	0,7	$1, 0.10^{-3}$

No presente trabalho, os parâmetros utilizados estão descritos na Tabela 5.8. Como já explicado, o uso desses parâmetros não comprometem o tempo computacional e permitiu obter satisfatória precisão paramétrica.

Tabela 5.8: Parâmetros do enxame de partículas utilizados neste trabalho.

$N_{pt}$	$N_{iter}$	$c_1$	$c_2$	w	TOL
50	200	1,0	1,0	0,7	$1, 0.10^{-3}$

Fica claro que o critério de parada será, neste caso, aquele que ocorre primeiro (Niter ou TOL). O algoritmo básico usado para implementação do método não determinístico do enxame de partículas é apresentado na Figura 5.3.

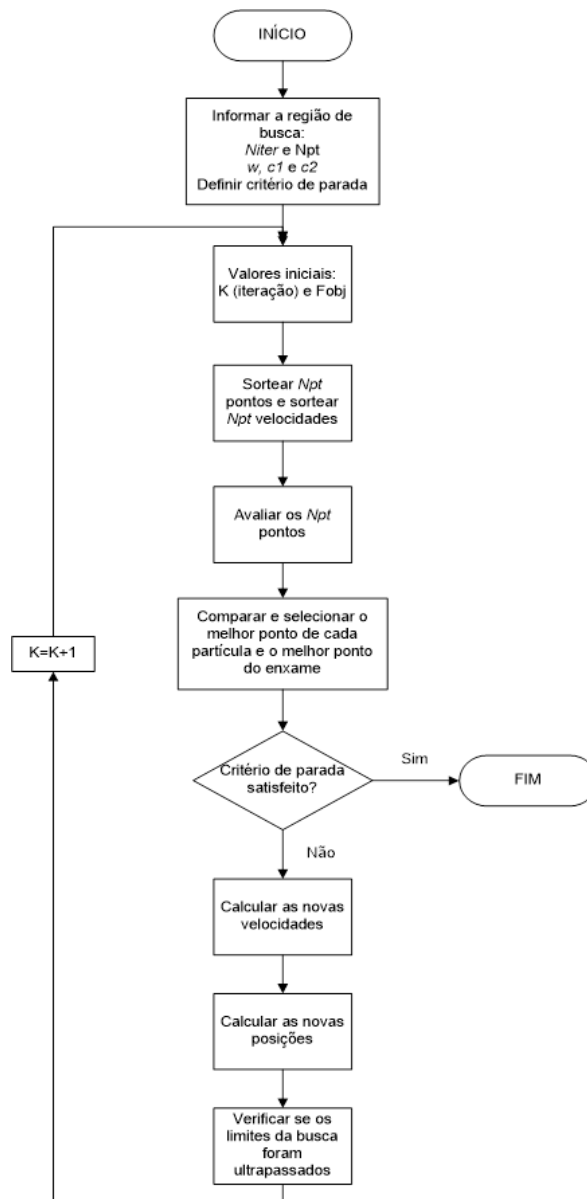


Figura 5.3: Fluxograma do algoritmo usado para implementação do método do enxame de partículas (Fonte: SCHWAAB e PINTO, 2007).

### 5.3.5 Descrição da Instrumentação

A descrição da instrumentação é feita a seguir de forma sucinta, a fim de fornecer apenas a informação básica sobre os elementos sensores. O sistema composto pelo reator de 15 L e equipado com sensores de temperatura, pressão, velocidade de agitação e válvulas de entrada e saída da camisa é apresentada na Figura 5.4. Os instrumentos estão conectados a um CLP (Controlador Lógico Programável) no painel elétrico da planta, como mostra a Figura 5.4. O CLP, por sua vez, está conectado a uma placa de aquisição de dados *Fieldlogger* da Novus. Assim, todo o sistema está interligado e pode ser esquematicamente representado pela Figura 5.4.

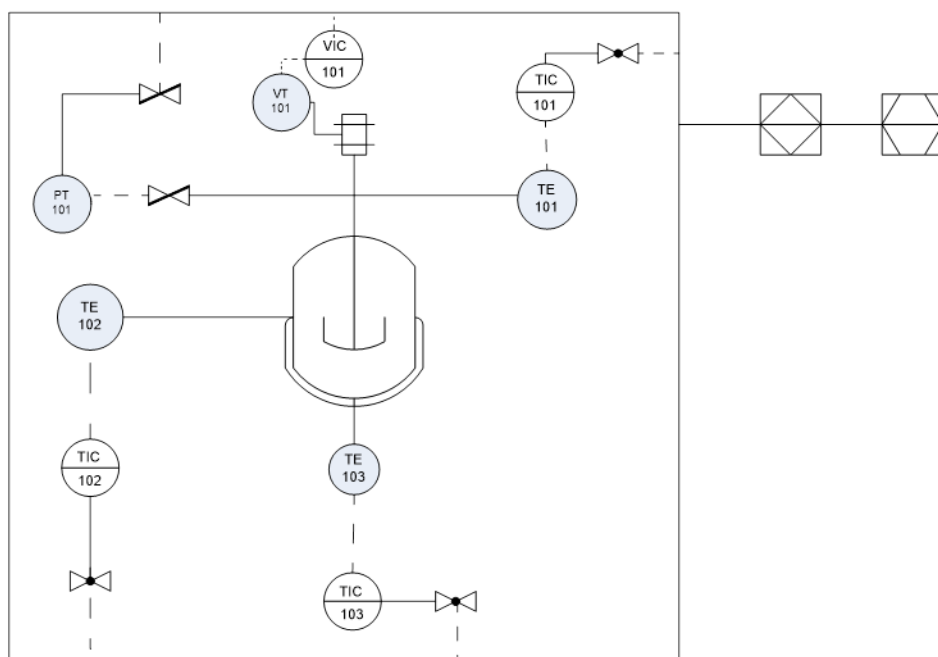


Figura 5.4: Diagrama *P&I* da unidade piloto de polimerização.

Os seguintes medidores foram usados para fins de reconciliação dos dados:

- Temperatura: sensor resistivo (Pt100) e transmissor do modelo Novus, série Txrail 0 a 10 vdc;
- Pressão: sensor capacitivo, modelo Zurich RZTC, acoplado ao transmissor do modelo Zurich e série TS.3A.

O *Fieldlogger* é um módulo de leitura e registro de variáveis digitais e analógicas do processo. Possui 8 entradas analógicas configuráveis por software para sinais de tensão, corrente e de termorresistores (Pt100 e Pt1000). O módulo de aquisição de dados dispõe ainda de 2 saídas a relé e 8 portas digitais individualmente configuráveis como entrada ou saída.

O equipamento apresenta uma interface "Ethernet" que permite o acesso ao equipamento por navegador eletrônico, com coleta de dados remota e envio de e-mails.

Possui ainda uma interface USB (Universal Serial Bus) para conectar a um computador (configuração, monitoramento ou coleta) e outra para conectar a um pen drive (coleta). Com memória básica para 512k registros, permite ainda expansão por cartão SD (Secure Digital Card).

## 5.4 Comentários finais

A partir da especificação das operações do processo de polimerização, dos procedimentos experimentais, das ferramentas de amostragem e de obtenção dos dados, é possível estabelecer uma estratégia de monitoramento em linha da unidade piloto. Além disso, anterior à elaboração de um procedimento de REDESP, é fundamental conhecer a estrutura do sistema de aquisição de dados, a maneira da alocação de sensores na planta e as restrições físicas da unidade, que podem limitar a implantação de um sistema de monitoramento. Adicionalmente, a partir do conhecimento do modelo fenomenológico dinâmico com restrições não lineares foi utilizado o algoritmo de otimização do enxame de partículas, por ser considerado eficiente e de convergência garantida.

# Capítulo 6

## Resultados e Discussão

Neste capítulo serão apresentados os principais resultados obtidos do procedimento de reconciliação de dados e estimação de parâmetros. Inicialmente, é apresentado um procedimento de validação do programa de reconciliação. Em seguida, foram desenvolvidos testes intensivos de sensibilidade para análise dos diferentes efeitos e a verificação do ajuste dos dados. Na terceira parte do trabalho, pretende-se analisar o efeito da redundância das variáveis medidas, considerando o estimador MQP e o estimador robusto de *Welsch*. Um estudo comparativo é feito entre o desempenho destes estimadores. Finalmente, os resultados do procedimento de RE-DESP aplicado em linha na planta piloto serão representados com as variáveis e parâmetros de processo analisados. As melhorias incorporadas ao procedimento também serão descritas e discutidas ao longo do capítulo.

As condições de simulação foram as mesmas para cada caso estudado na Seção 6.2 e estão apresentadas na Tabela 6.1.

Tabela 6.1: Condições padrão para as simulações implementadas na Seção 6.2.

Condição de operação		Faixa da estimação
$T$	343,15 K	Não estimado
$T_c$	358,15 K	Não estimado
$Te_c$	373,15 K	Não estimado
$F_c$	200,00 g/s	Não estimado
$Inib$	—	0,7 – 134,0 ppm
$UA$	—	1,0 – 1,0.10 <sup>2</sup> cal/K.s
$UAa$	1,747.10 <sup>-1</sup> cal/K.s	Não estimado

### 6.1 Validação do procedimento

O modelo matemático representativo do processo deve ser alimentado com informações que caracterizem o estado inicial do sistema, como concentrações de reagen-



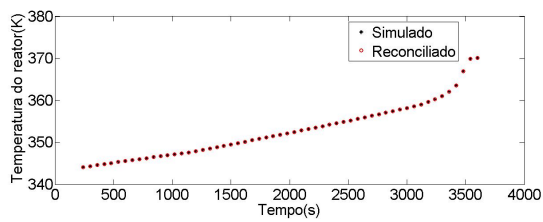
tes e produtos, temperatura, pressão, coeficiente global de troca térmica, constante de velocidade de reação, dentre outros. Dessa forma, as informações devem ser passadas a cada instante de amostragem de maneira precisa pelo sistema de aquisição de dados para o modelo; caso contrário, o modelo seria incapaz de prever o comportamento do processo.

No entanto, o contexto real aponta que essas informações são obtidas por meio de medições físicas, diretas ou indiretas, e portanto, naturalmente corrompidas por erros de medição. Conseqüentemente, a caracterização estatística destes erros torna-se necessária e fundamental. Contudo, a primeira etapa deste estudo consistiu na análise do caso mais simples e idealizado para identificar os possíveis erros e assegurar o funcionamento adequado do procedimento, ou seja, na ausência de erros de medição e de erros de modelagem. A condição da simulação foi a mesma descrita na Tabela 6.1, sendo que o coeficiente global de troca térmica com o ambiente (UAa) foi considerado um parâmetro nesta análise, cuja faixa de estimação foi de  $10^{-1} \text{ cal/g.K}$  a  $10 \text{ cal/g.K}$ .

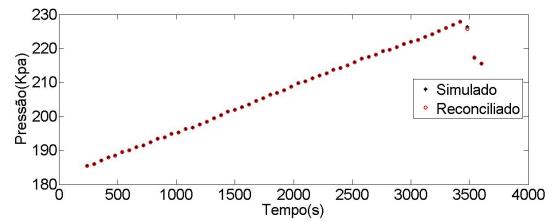
Dessa forma, as variáveis temperatura do reator, temperatura da camisa e pressão do reator foram simuladas com auxílio do modelo fenomenológico e usadas para abastecer o banco de dados do programa de reconciliação, dando seqüência a novas simulações. Admitindo-se a implementação apropriada dos procedimentos, o sistema de reconciliação deveria ser capaz de recuperar os dados de simulação.

Observa-se na Figura 6.1 que os valores calculados pelo modelo matemático ficaram sempre muito próximos dos valores reconciliados ou estimados. Esse resultado já era esperado, uma vez que as variáveis de saída do modelo estão isentas de erro e não são considerados erros de modelagem (hipótese do modelo perfeito). Portanto os valores estimados devem se aproximar bastante do valor assumido como verdadeiro. Cabe ressaltar que os valores fornecidos ao modelo matemático não são inseridos no modelo durante o procedimento de REDESP, sendo estimados de modo a permitir analisar desempenho com base em simulação. Dessa forma, considera-se que o procedimento de REDESP foi implementado de forma satisfatória, uma vez que as trajetórias por ele previstas foram reproduzidas como se observa na sobreposição dos gráficos da Figura 6.1, tornando possível as análises subsequentes.

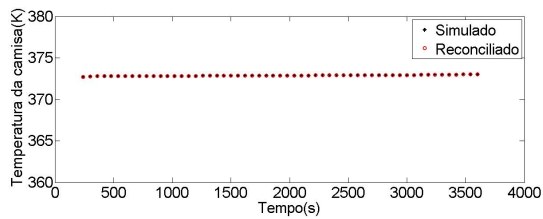
A indução foi pronunciada pela atividade do inibidor (hidroquinona), quantidade estimada na faixa de  $0,7 - 134,0 \text{ ppm}$ , exceto seja feita menção em contrário, sendo este intervalo estendido em relação ao sugerido por SANTOS JR (2012)( $10 - 100,0 \text{ ppm}$ ). Talvez a efetiva atuação do inibidor justifique a limpeza do MMA, provocando um pronunciado atraso na trajetória de conversão Figura 6.1e.



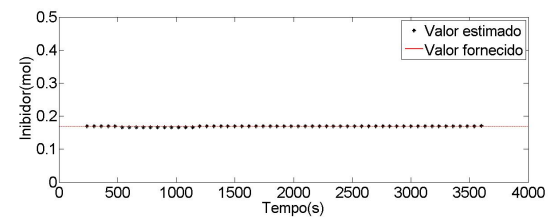
(a)



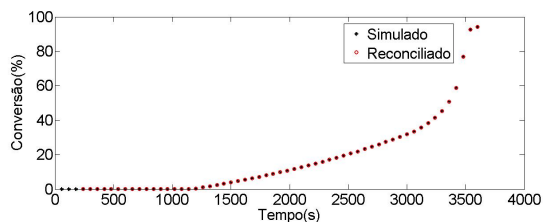
(b)



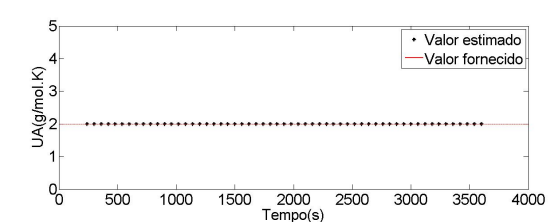
(c)



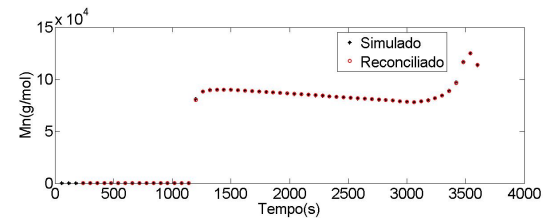
(d)



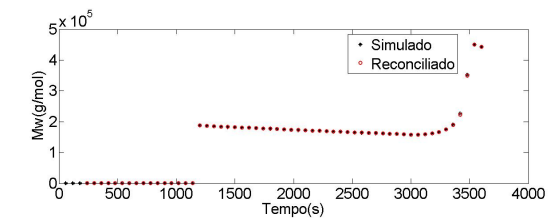
(e)



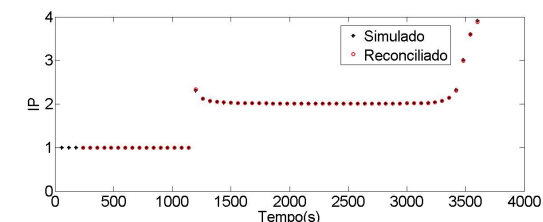
(f)



(g)



(h)



(i)

Figura 6.1: Perfis dinâmicos calculados e pseudo-experimentais das variáveis de saída, dos estados e dos parâmetros no exemplo de validação do procedimento de REDESP.

## 6.2 Testes de sensibilidade

Os testes retratados a seguir foram propostos com o intuito de verificar a sensibilidade do sistema de reconciliação de dados a incertezas de medição e de operação. De forma, foram feitas mudanças das condições operacionais e simuladas respostas com o modelo dinâmico. Em seguida, foram feitas reconciliações, sem que a mudança fosse informada ao modelo. Pretendeu-se avaliar como as variáveis medidas e estimadas se comportam, caso erros de medição ou modelagem estejam presentes.

Nesse sentido, analisou-se a influência da receita, do efeito gel, da eficiência de iniciador, da temperatura do reator, da pressão e do coeficiente global de troca térmica (UA) sobre o desempenho do reconciliador e a estimação dos parâmetros e dos estados, permitindo verificar quais variáveis e efeitos são mais afetados na otimização dinâmica pelas incertezas. A partir dessa análise, é possível avaliar o comportamento da estimação dos parâmetros e dos estados frente a mudanças nas condições de operação do processo.

### 6.2.1 Influência da receita

A partir dos constituintes originais mais significativos da receita padrão da reação de polimerização do MMA, foram feitas simulações com receitas distintas daquelas usadas para gerar os dados pseudo-experimentais. Por exemplo, as quantidades de iniciador e monômero usadas na simulação do modelo assumiram valores 10% inferiores aos valores reportados para o reconciliador. A partir das condições iniciais informadas, foi possível obter os dados de pressão e de temperatura do processo. É possível perceber a baixa influência das quantidades de monômero e de iniciador especificadas para as estimações dos parâmetros e dos estados nas Figuras 6.2, 6.3, 6.4 e 6.5. Os desempenhos dos dois estimadores foram bastante similares, não sendo possível distinguir os gráficos gerados pela reconciliação de MQP ou de *Welsch*. Nas condições estabelecidas, o reconciliador se mostrou bastante robusto frente a perturbações da receita; ou seja, pouco dependente das variações provocadas. Já variações da carga de monômero são pouco prováveis e seriam oriundas de erros de pesagem. Com base nos dados fornecidos, no entanto, o reconciliador mostrou-se capaz de filtrar e identificar esses erros de medição, gerando respostas bastante próximas das respostas reais. Isso se deve essencialmente ao fato de que tanto a carga de monômero como a de iniciador afetam os perfis dinâmicos de temperatura e de pressão do processo.

## 6.2.2 Influência da eficiência de iniciador

As consequências provocadas pela menor quantidade de iniciador (10%) ou por sua menor eficiência podem ser consideradas semelhantes. Portanto, a partir dos resultados anteriores, esperam-se resultados similares para avaliar a eficiência do iniciador. De fato, os resultados se equiparam como mostrado nas Figuras 6.6 e 6.7. A eficiência do iniciador está sujeita a flutuações na planta por causa de problemas associados ao armazenamento e uso do iniciador, mas também à presença de inibidores e contaminantes na planta industrial. Contaminantes podem consumir radicais livres, reduzindo a eficiência do iniciador. Contudo, o reconciliador é capaz de identificar mudanças de eficiência e reduzir a carga de iniciador, gerando respostas muito similares às da planta.

## 6.2.3 Influência do efeito gel

O efeito gel pode causar diversos fenômenos na reação de polimerização, como o aumento da viscosidade da solução polimérica, o aumento significativo da conversão de monômero e da massa molar média do produto e a perda do controle da temperatura e da pressão do reator, provocada pela aceleração da reação e da taxa de calor liberado. Apesar de o efeito gel ser amplamente conhecido na literatura, a Teoria do Volume Livre apresenta desempenho limitado em alguns casos reais, por depender de vários parâmetros semi-empíricos e de difícil determinação. Sendo assim, pretendeu-se avaliar como incertezas na correlação do efeito gel afetam o ajuste das variáveis de processo. Assim, o valor das constantes  $gp$  e  $gt$  usadas na simulação do modelo assumiram valores 10 % inferiores aos valores reportados para o reconciliador.

Pela análise dos resultados expressos nos gráficos das Figuras 6.8 e 6.9 é perceptível que o efeito gel correspondente ao valor 10% inferior ao valor verdadeiro não afetou significativamente o ajuste das variáveis de saída, dos parâmetros e dos estados. O modelo da REDESP também não se mostrou sensível frente a essa alteração, que pode talvez ter sido de pequena magnitude. Como alterações na correlação de efeito gel afetam as taxas de reação, o reconciliador provavelmente muda as concentrações iniciais de iniciador (ou eficiência de iniciação) para ajustar os perfis disponíveis de temperatura e pressão, resultando em trajetórias simuladas muito próximas das trajetórias "pseudo-experimentais".

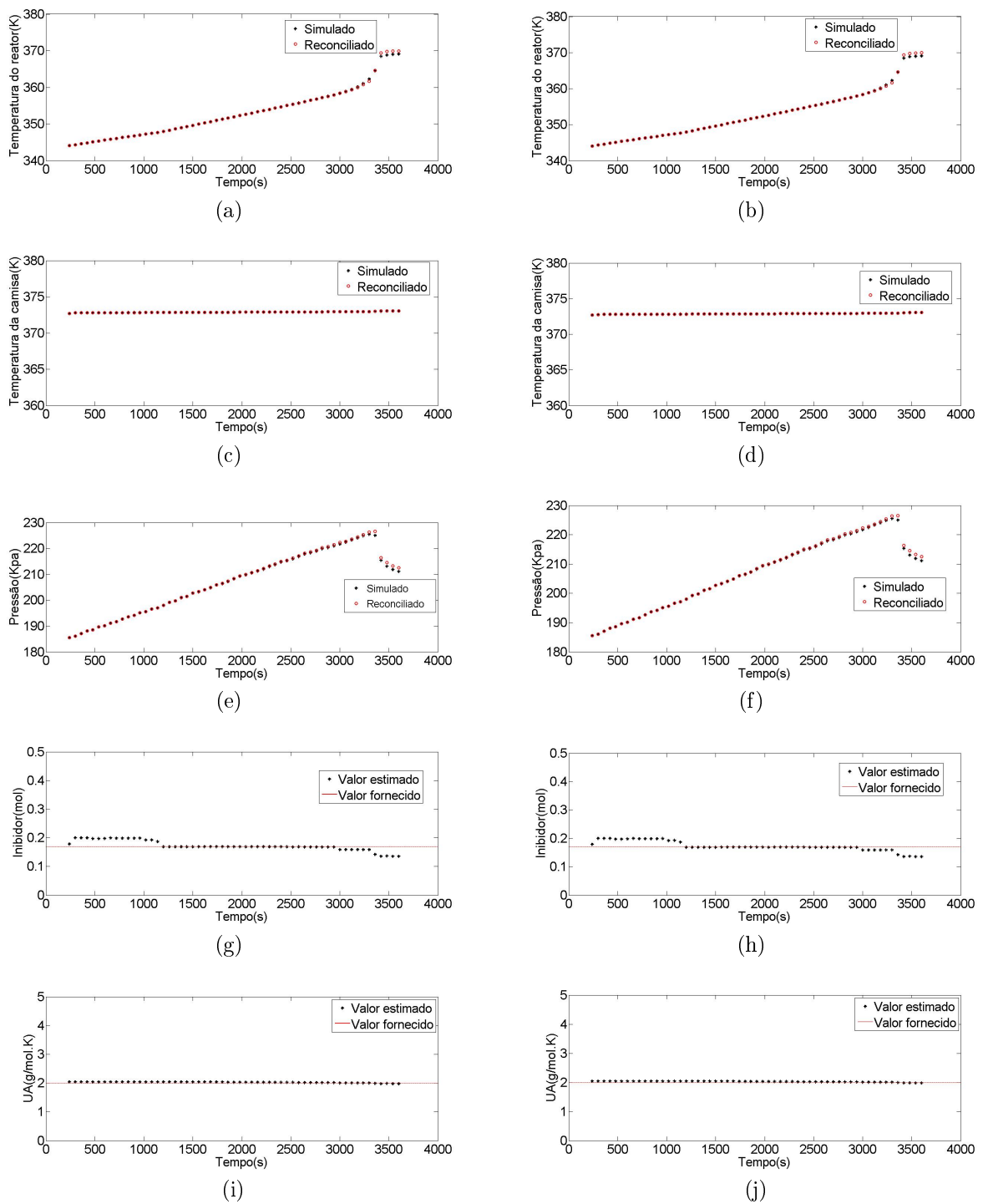
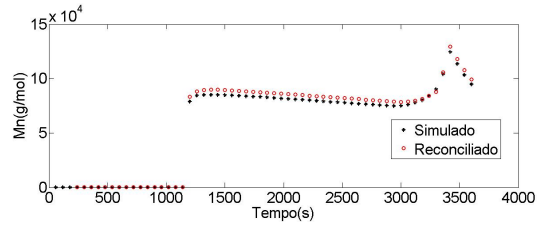
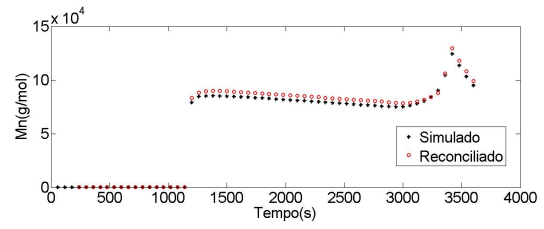


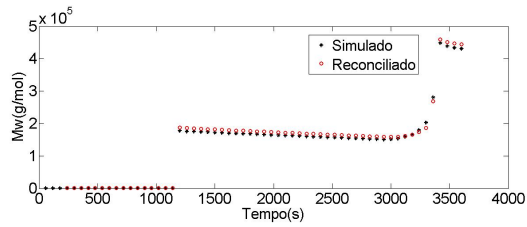
Figura 6.2: Perfis dinâmicos das variáveis de saída e dos parâmetros para o estimador de MQP (à esquerda) e de *Welsch* (à direita) com a perturbação do monômero.



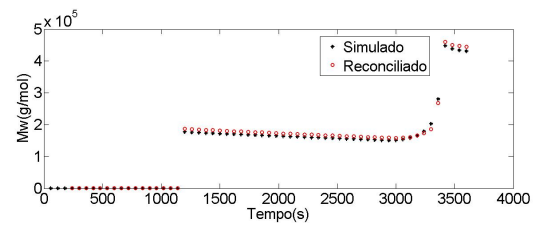
(a)



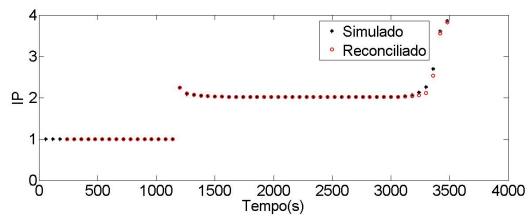
(b)



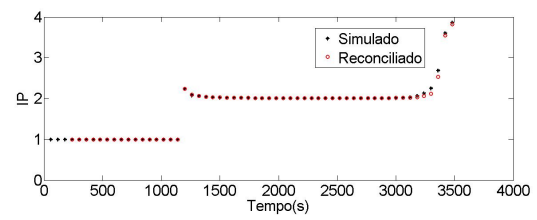
(c)



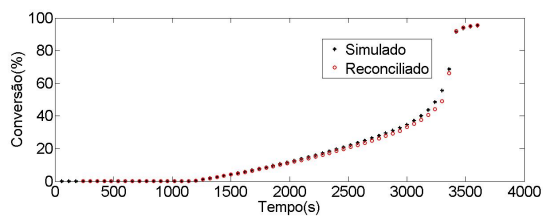
(d)



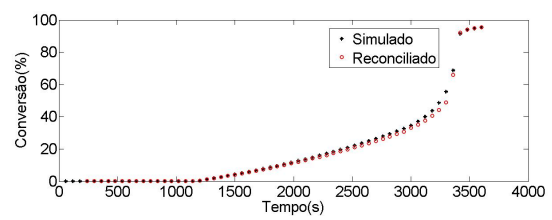
(e)



(f)

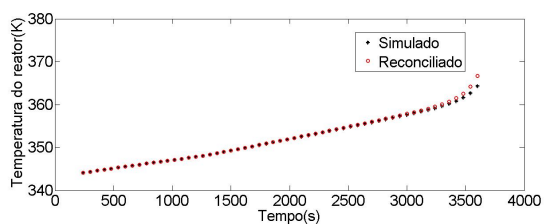


(g)

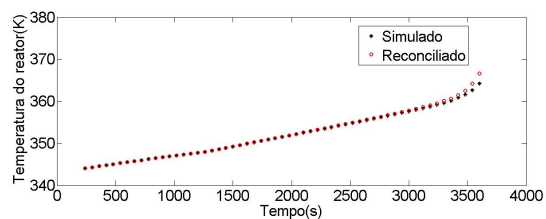


(h)

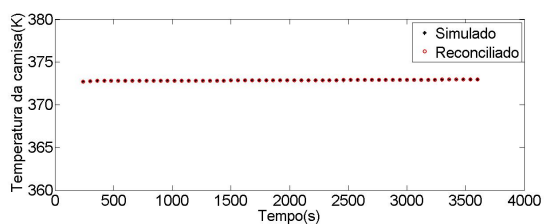
Figura 6.3: Perfis dinâmicos das variáveis de estado para o estimador de MQP (à esquerda) e de *Welsch* (à direita) com a perturbação do monômero.



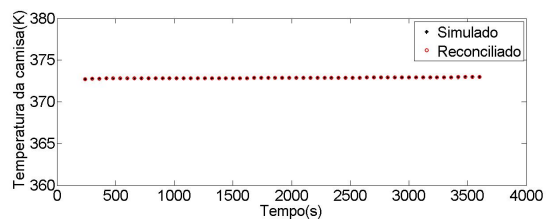
(a)



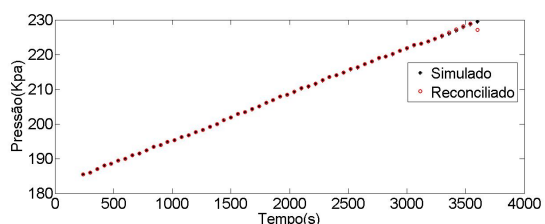
(b)



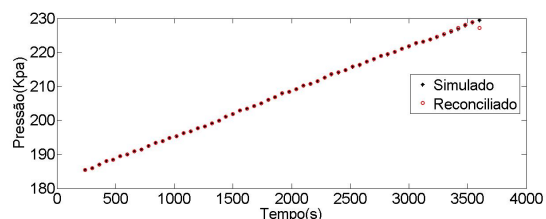
(c)



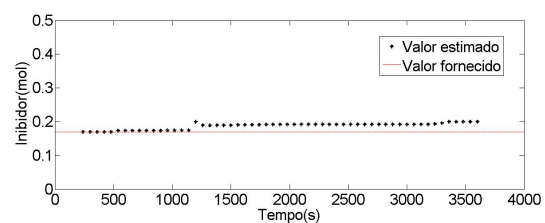
(d)



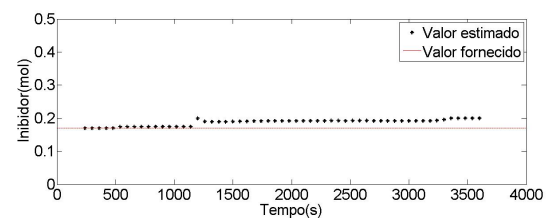
(e)



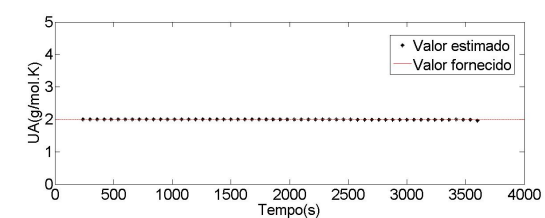
(f)



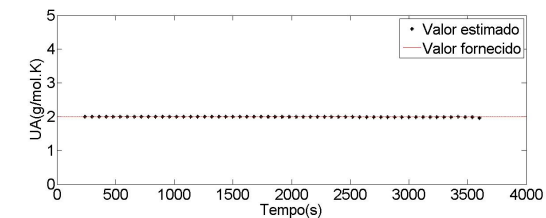
(g)



(h)



(i)



(j)

Figura 6.4: Perfis dinâmicos das variáveis de saída e dos parâmetros para o estimador de MQP (à esquerda) e de *Welsch* (à direita) com a perturbação do iniciador.

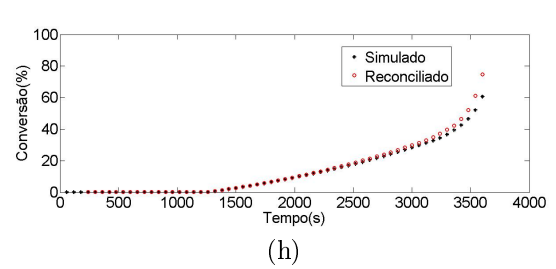
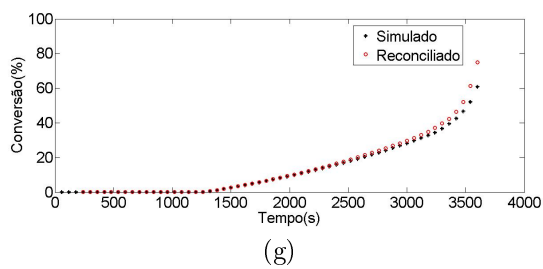
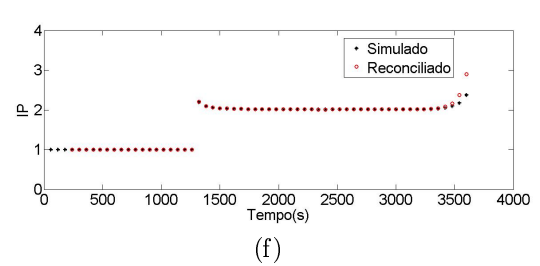
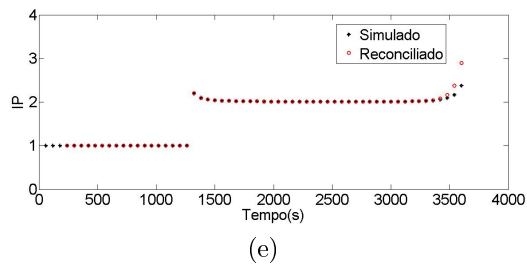
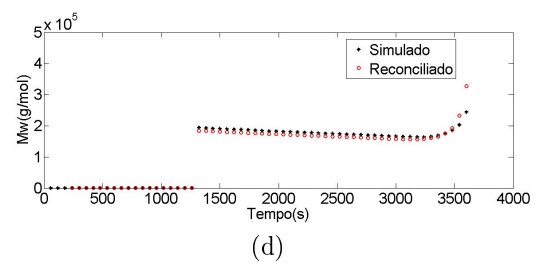
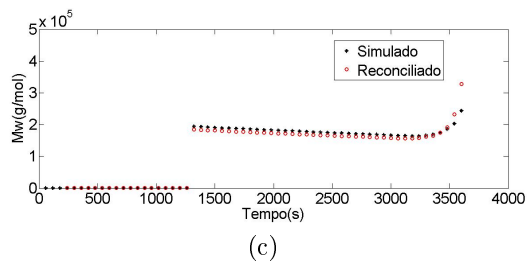
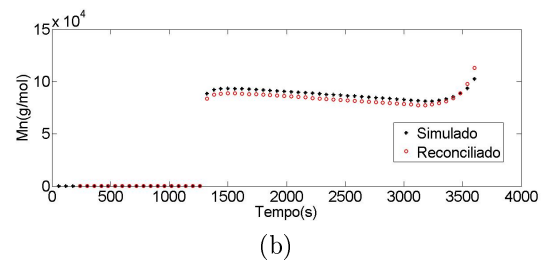
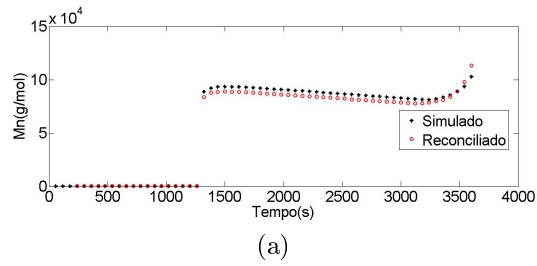
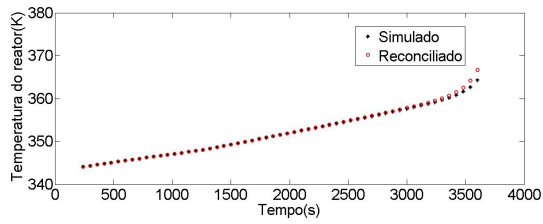
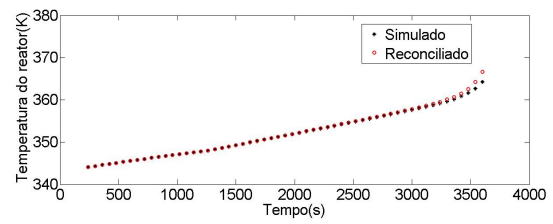


Figura 6.5: Perfis dinâmicos das variáveis de estado para o estimador de MQP (à esquerda) e de *Welsch* (à direita) com a perturbação do iniciador.

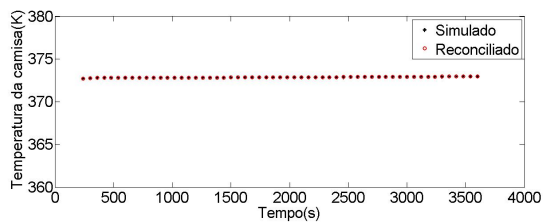




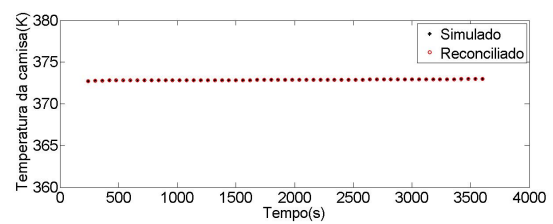
(a)



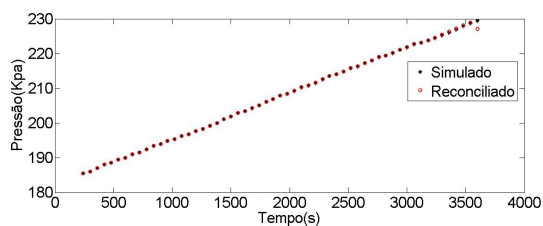
(b)



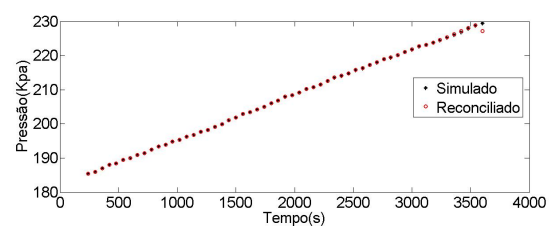
(c)



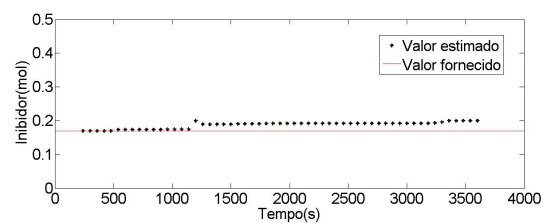
(d)



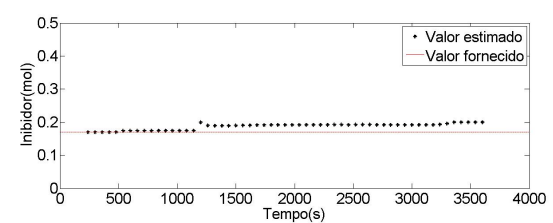
(e)



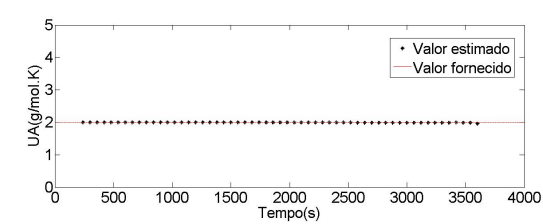
(f)



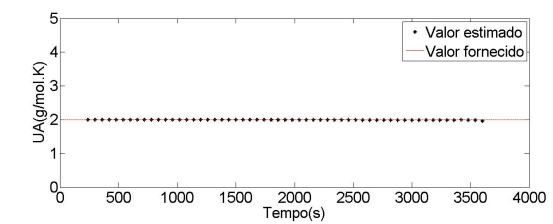
(g)



(h)

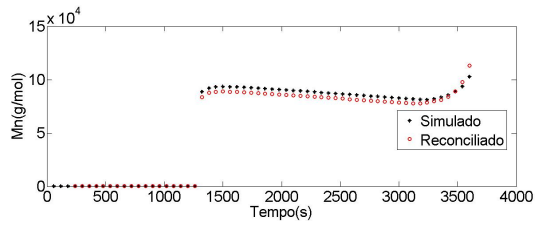


(i)

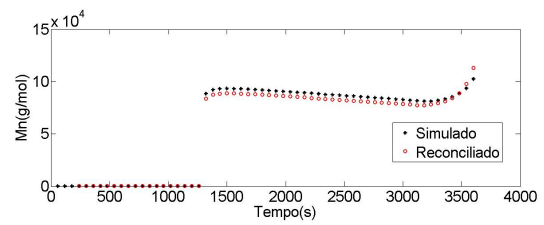


(j)

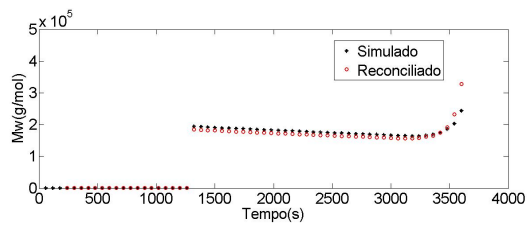
Figura 6.6: Perfis dinâmicos das variáveis de saída e dos parâmetros para o estimador de MQP (à esquerda) e de *Welsch* (à direita) com a perturbação da eficiência do iniciador.



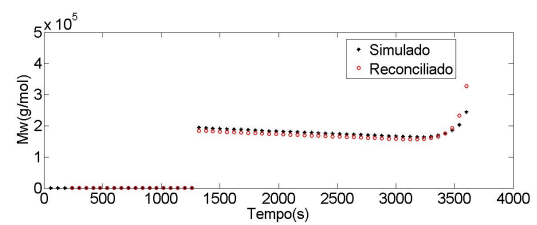
(a)



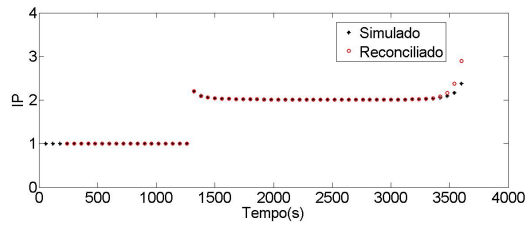
(b)



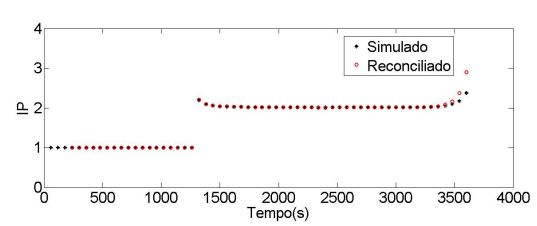
(c)



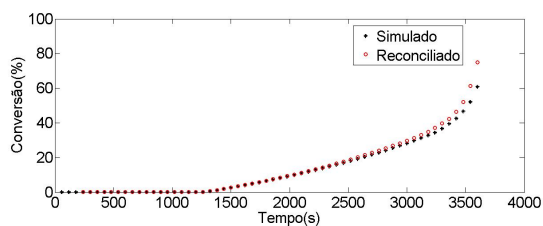
(d)



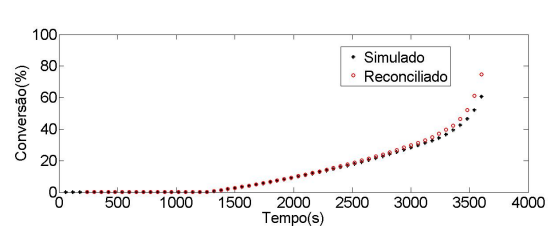
(e)



(f)



(g)



(h)

Figura 6.7: Perfis dinâmicos das variáveis de estado para o estimador de MQP (à esquerda) e de *Welsch* (à direita) com a perturbação da eficiência do iniciador.

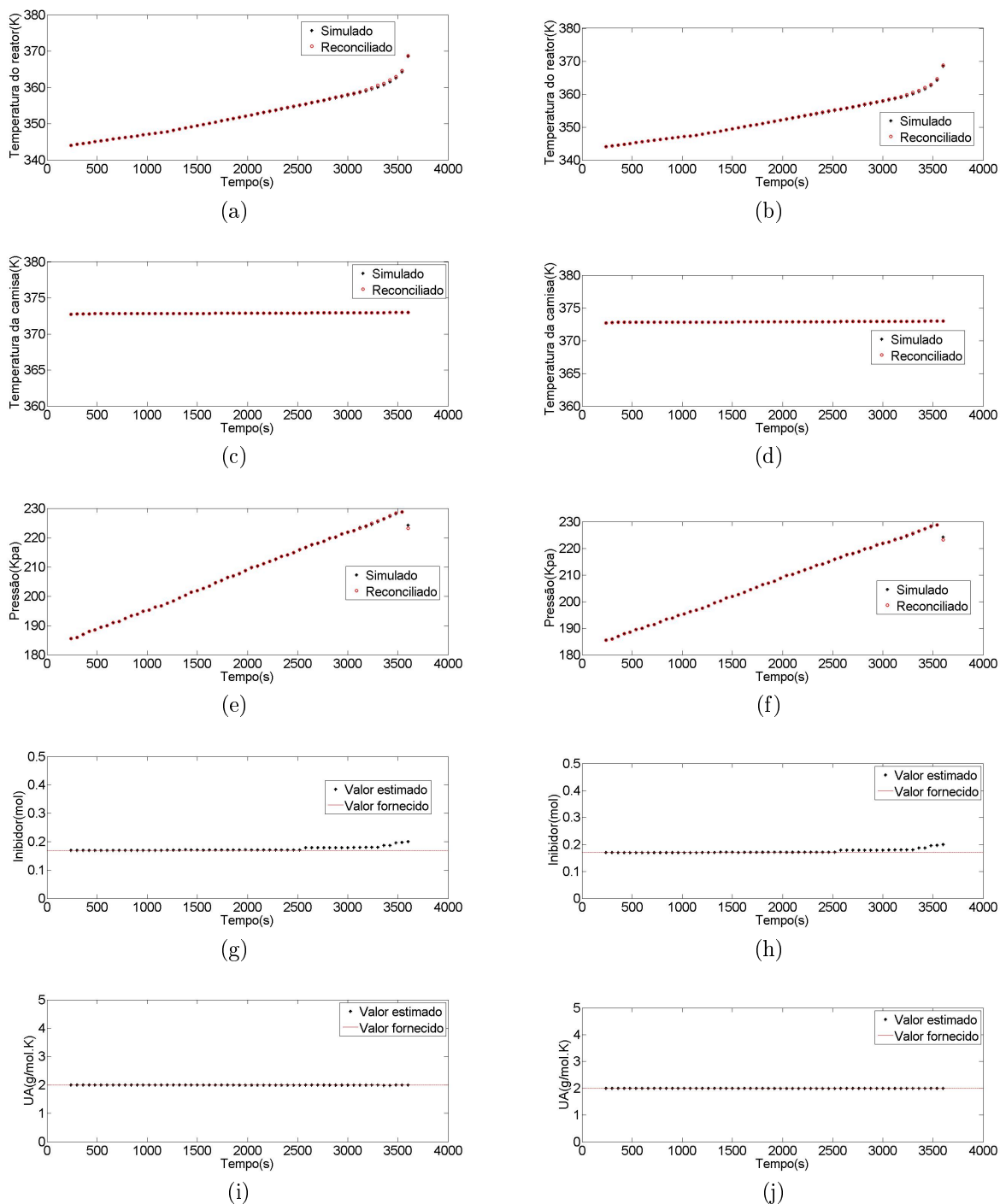


Figura 6.8: Perfis dinâmicos das variáveis de saída e dos parâmetros para o estimador de MQP (à esquerda) e de *Welsch* (à direita) com a perturbação do efeito gel.

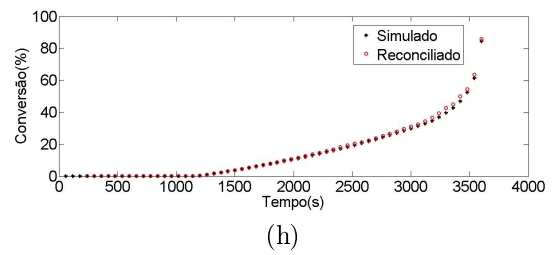
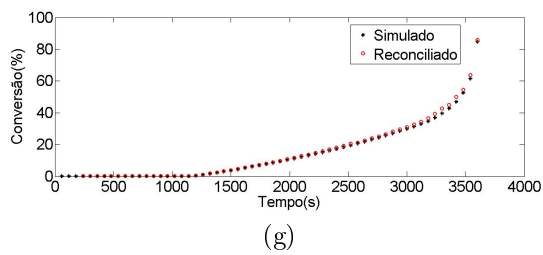
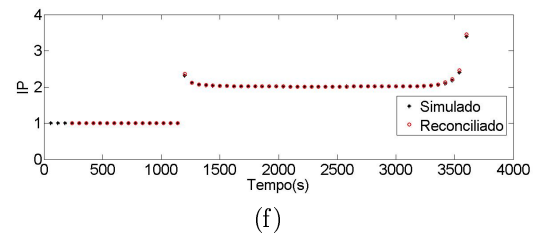
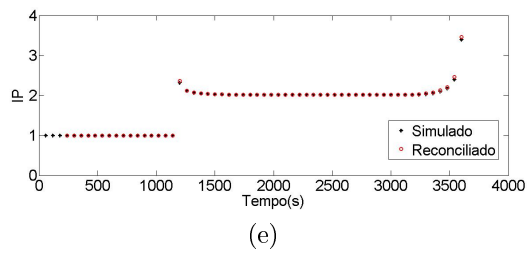
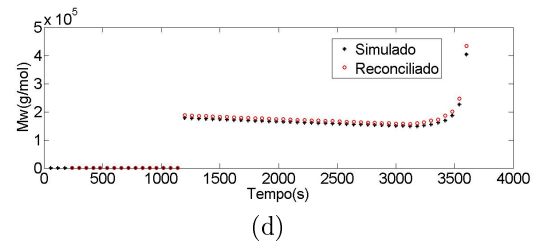
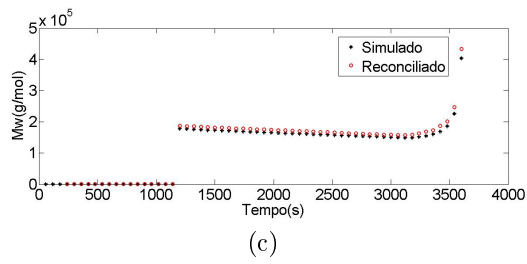
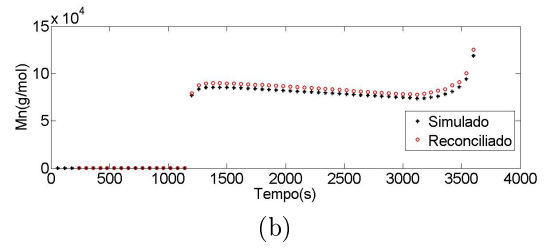
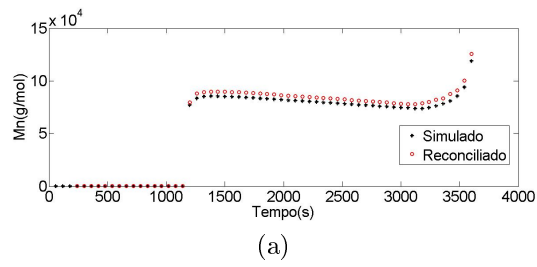


Figura 6.9: Perfis dinâmicos das variáveis de estado para o estimador de MQP (à esquerda) e de *Welsch* (à direita) com a perturbação do efeito gel.

## 6.2.4 Influência da medida de temperatura do reator

Inicialmente, a influência da medida da temperatura do reator foi avaliada, considerando um desvio sistemático de 4K inferior ao valor verdadeiro. De fato, é possível observar nas Figuras 6.10a e 6.10b que os valores simulados são inferiores aos valores reconciliados. Esta simulação retrata uma eventual falha de calibração do medidor de temperatura PT100. Verifica-se que a estimação dos parâmetros foi sensível à variação de temperatura, principalmente no início do processo como mostrado nas Figuras 6.10g, 6.10h, 6.10i e 6.10j. A estimação da quantidade de inibidor, por exemplo, apresentou uma pequena flutuação no início, indicando um possível problema de inicialização na busca do ótimo global por conta do erro de medição.

Observa-se que a estimação de UA se alterou quando o programa de REDESP constatou que o valor de temperatura do reator era inferior ao valor verdadeiro. A fim de compensar este efeito, o programa sugere que houve um aumento da troca térmica do reator com a camisa (Figuras 6.10i e 6.10j), de forma a "equiparar" os valores simulados com os reconciliados.

Por outro lado, percebe-se que os parâmetros de qualidade foram pouco afetados pela variação da temperatura do reator (Figura 6.11). É possível inferir que os efeitos compensatórios da estimação dos parâmetros foram efetivos nesta análise. Além disso, os desempenhos dos dois estimadores foram similares, não sendo percebida diferença no ajuste das variáveis e dos parâmetros nos dois casos (Figuras 6.10 e 6.11).

A seguir, o efeito do desvio sistemático positivo na temperatura do reator (+ 4K) foi avaliado (Figura 6.12). Percebe-se que, ao constatar um valor de temperatura do reator superior ao valor pseudo-experimental, o reconciliador atribui este efeito a redução da troca térmica do reator com a camisa quente (Figuras 6.12i e 6.12j), provocando o aumento da temperatura do reator.

Além disso, observa-se nas Figuras 6.12g e 6.12h que a influência do *bias* positivo na temperatura pode ser interpretada pelo reconciliador como ausência de inibidor no processo, que induz a maior liberação de calor na reação química, ajustando os valores de temperatura para valores maiores com o *bias*. A partir do momento que os valores reconciliados ultrapassaram os valores simulados da temperatura do reator, há uma tentativa de compensar este desajuste pelo aumento da quantidade de inibidor estimada de forma a reduzir o calor liberado pela reação química.

Foi possível constatar que o efeito do *bias* positivo foi muito mais significativo na reconciliação de dados e na estimação de parâmetros do que o *bias* negativo. Sendo assim, é possível notar que as variáveis de qualidade foram significativamente afetadas por esse erro de medição (Figura 6.13). Esse efeito se deve em grande parte à existência de restrições severas no processo, como os limites inferiores das

concentrações de inibidor e do coeficiente de troca de calor.

O *bias* positivo na temperatura do reator contribuiu para antecipar o aumento da conversão e das massas molares médias (numérica e poderal) bem como do índice de polidispersão dos dados reconciliados (Figura 6.13). Alguns dos motivos pelos quais se verifica a mudança na dinâmica dos estados incluem o aumento da velocidade da reação, a iniciação mais vigorosa (inibidor menos ativo) e o maior consumo de monômero, resultando no aumento da conversão. Tais fatores contribuem também com as mudanças das taxas de propagação e terminação, afetando as massas molares médias do polímero.

Os resultados obtidos mostram que o reconciliador proposto não é robusto para erros sistemáticos de medição de temperatura do reator, levando à estimação de trajetórias corrompidas de conversão e de massas molares médias. Apesar disso, os reconciliadores (que apresentaram desempenhos similares) indicam claramente a existência de desvios sistemáticos entre as trajetórias calculadas e "pseudo-experimentais". Baseado nesses resultados, observa-se que as medidas de temperatura devem ser precisas e bem calibradas (o que sugere o uso de múltiplos sensores na planta industrial).

### 6.2.5 Influência da medida de pressão do reator

Inicialmente, a fim de avaliar a influência da medida de pressão do reator, os dados que alimentam o reconciliador foram corrompidos por um *bias* negativo de 10% em relação ao valor verdadeiro. Essa perturbação corrompe completamente o sistema de reconciliação, gerando desajustes em virtualmente todas as variáveis e parâmetros do processo (Figura 6.14 e 6.15).

Verifica-se nas Figuras 6.14e e 6.14f que os dados de pressão simulados e reconciliados são diferentes ao longo de todo o processo, mas tendem a se aproximar no final da reação, quando o monômero é exaurido. A pressão mais baixa induz a estimativa de taxas de reação mais altas, que só podem ser explicadas com mudanças da carga original e da trajetória de temperaturas, afetando todo o processo.

Avaliou-se também o desempenho do procedimento de REDESP quando a pressão admite um *bias* positivo de 10% do valor verdadeiro. Tal alteração provocou nova alteração generalizada no ajuste dos dados (Figuras 6.14 e 6.15). Observa-se que o pico de temperatura foi antecipado em relação às simulações insentas de *bias* e que este efeito também pode ser sentido pela pressão de vapor, que apresentou uma antecipação da trajetória dinâmica. De forma similar, a pressão mais alta induz a estimativa de taxas de reação mais baixas, provocando modificação de todas as trajetórias do processo.

Baseado nesses resultados, vê-se que o reconciliador não é robusto à existência

de desvios sistemáticos nas medidas de pressão, pelo menos quando o *bias* já existe no início do processo, caso não raro da operação descontínua. Portanto, medidas acuradas de pressão precisam estar disponíveis na planta, embora a existência de desvios sistemáticos sugira a necessidade de revisar o procedimento de aquisição e interpretação dos dados.

### 6.2.6 Influência da troca térmica com o ambiente (UAa)

A importância da troca térmica com o ambiente foi avaliada por intermédio da variação no parâmetro UAa. O evento selecionado para a análise do sistema foi a redução da constante de troca térmica com o ambiente de  $0,5 \text{ cal/s.K}$  para  $0,0 \text{ cal/s.K}$ , cujas respostas dinâmicas das variáveis de saída, dos estados e dos parâmetros podem ser vistas nas Figuras 6.18 e 6.19. Esta análise pretendeu avaliar o desempenho do reconciliador na presença de erro de modelagem matemática da troca térmica do reator com o ambiente.

Os resultados mostram que os reconciliadores conseguem acompanhar satisfatoriamente a alteração no parâmetro UAa (Figura 6.18), compensando essas incertezas no parâmetro UA. Percebe-se ainda que este parâmetro exerce pouca influência no desempenho da reconciliação de dados e na estimação dos parâmetros, uma vez que os dados simulados com o valor de UAa equivalente a  $0,5 \text{ cal/s.K}$  foram praticamente iguais aos dados reconciliados, cujo valor de UAa foi  $0,0 \text{ cal/s.K}$ .

### 6.2.7 Avaliação da existência de redundância nas medições

O objetivo desta avaliação foi analisar o comportamento do reconciliador em um ambiente que apresenta duplicidade nas medições das variáveis críticas de operação, este cenário é comum em algumas plantas industriais, que utilizam mais de um sensor para determinação das informações críticas do processo. No caso particular avaliado, observou-se que desvios sistemáticos das medidas de temperatura ou pressão do reator podem comprometer o desempenho do reconciliador. Como se pretende testar a possibilidade de um sensor aferir um erro grosseiro e outro sensor aferir um erro aleatório, selecionou-se um conjunto de dados contaminado com *bias* e outro conjunto de dados isento de erros grosseiros, que foram alimentados ao reconciliador. É importante ressaltar que as duas medidas foram usadas simultaneamente no esquema de reconciliação.

Inicialmente, o conjunto de dados referente à temperatura do reator foi corrompido, apresentando um *bias* negativo de 10 K. Os resultados estão indicados nas Figuras 6.20 e 6.21. Esta análise indicou que os reconciliadores foram capazes de reproduzir os valores verdadeiros (simulados) isentos de ruído e negligenciar os valores que apresentaram *bias*. Dessa forma, os estados e os parâmetros não foram afetados

pelo *bias* de temperatura, devido à insensibilidade da REDESP para o conjunto de medidas desviadas. Analogamente, resultados similares de simulações foram obtidos com dados corrompidos por um *bias* de mais 10 K (Figuras 6.22 e 6.23).

Portanto, a reconciliação de dados pode ser considerada robusta e insensível a variações de erros grosseiros, mesmo quando o estimador dos MQP não robusto foi utilizado. Este resultado é muito importante, porque mostra que o processo pode se beneficiar muito da instalação de múltiplos sensores de temperatura, tornando possível a indentificação das medidas pouco confiáveis de maneira mais concreta. Por outro lado, cabe ressaltar que a prática industrial é bem diferente, carecendo muitas vezes de medição e possuindo poucas variáveis com mais de uma medição (superredundante) (PRATA, 2009).

Em seguida, o conjunto de dados referente à pressão do reator foi também corrompido, apresentando um *bias* negativo de 10% do valor verdadeiro (simulado). O reconciliador ajustou os dados de pressão em um valor intermediário entre o valor verdadeiro e o valor corrompido, quando empregada a função objetivo de MQP (Figuras 6.24 e 6.25). Conseqüentemente, este resultado afetou os valores reconciliados de temperatura e demais variáveis do problema. Por outro lado, quando foi utilizada a função de *Welsch*, percebe-se que o ajuste foi muito melhor e reproduziu exatamente o valor verdadeiro, evidenciando a menor sensibilidade deste estimador à presença desses erros grosseiros. Neste caso, as estimações dos parâmetros e dos estados não foram afetadas pelos desvios sistemáticos (Figura 6.25). Desvios sistemáticos e positivos de pressão levaram a resultados similares, como mostrado nas Figuras 6.26 e 6.27.

Este resultado também é muito importante porque mostra que a planta também pode se beneficiar da instalação de múltiplos sensores de pressão do reator, permitindo a identificação de problemas sistemáticos de medição. Nesse caso, o presente estudo mostra que o processo pode se beneficiar do uso do reconciliador robusto de *Welsch*. Talvez por conta dos desvios sistemáticos introduzidos, esse foi o primeiro caso do estudo de sensibilidade em que o reconciliador robusto de *Welsch* permitiu obter desempenho superior ao obtido com o estimador de MQP.



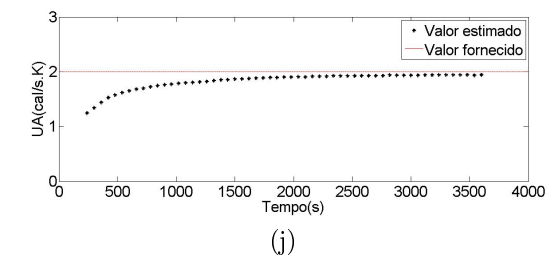
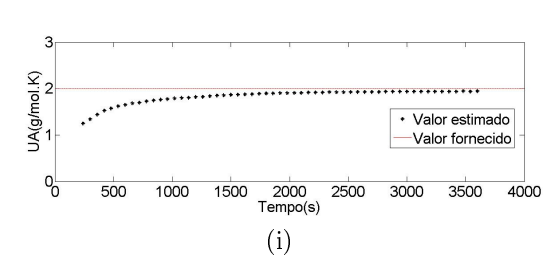
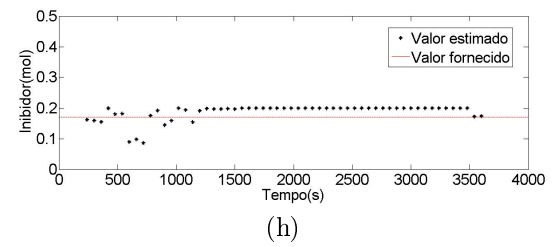
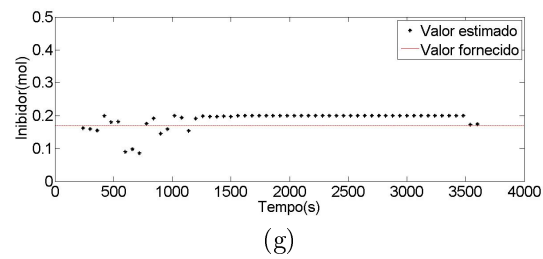
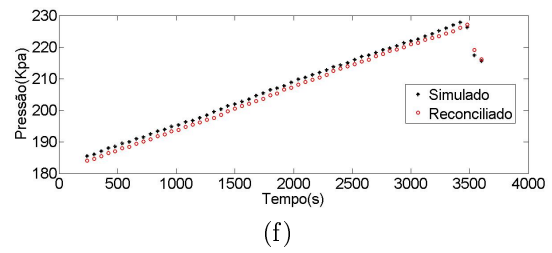
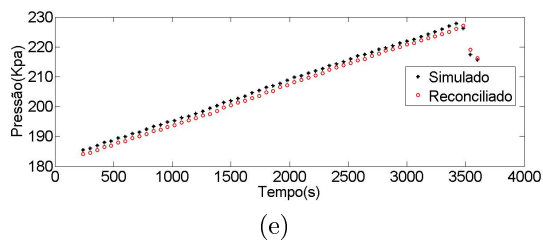
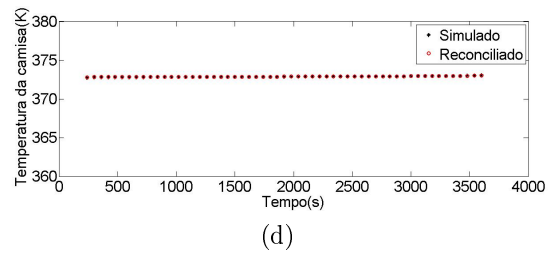
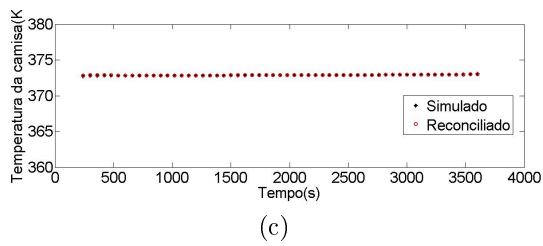
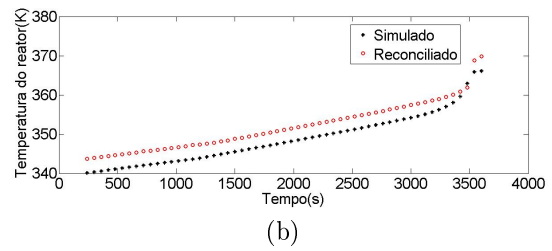
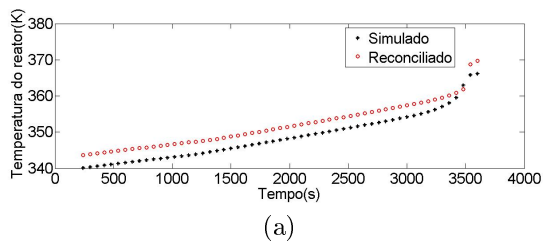


Figura 6.10: Perfis dinâmicos das variáveis de saída e dos parâmetros para o estimador de MQP (à esquerda) e de *Welsch* (à direita) com a presença de *bias* negativo na medida de temperatura do reator.

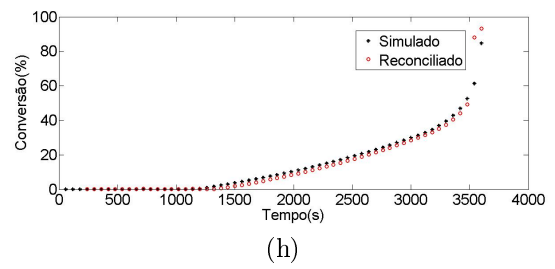
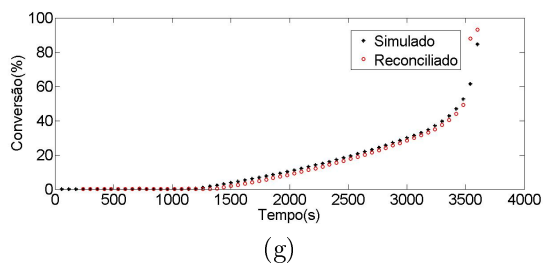
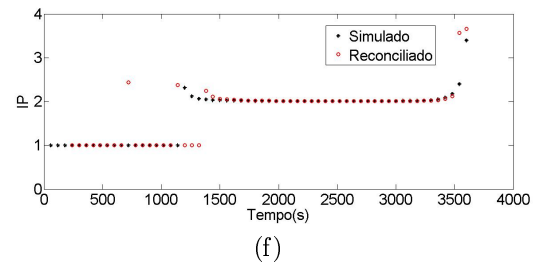
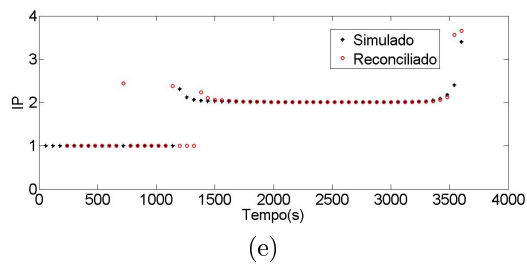
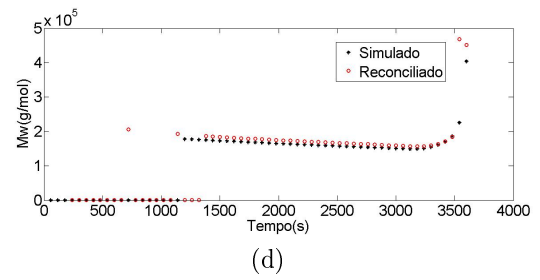
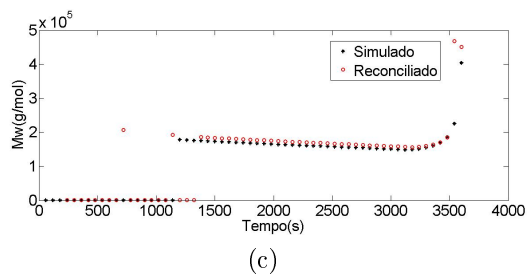
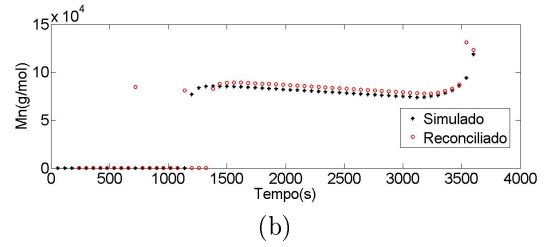
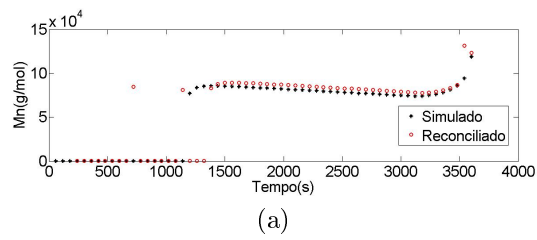


Figura 6.11: Perfis dinâmicos das variáveis de estado para o estimador de MQP (à esquerda) e de *Welsch* (à direita) com a presença de *bias* negativo na medida de temperatura do reator.

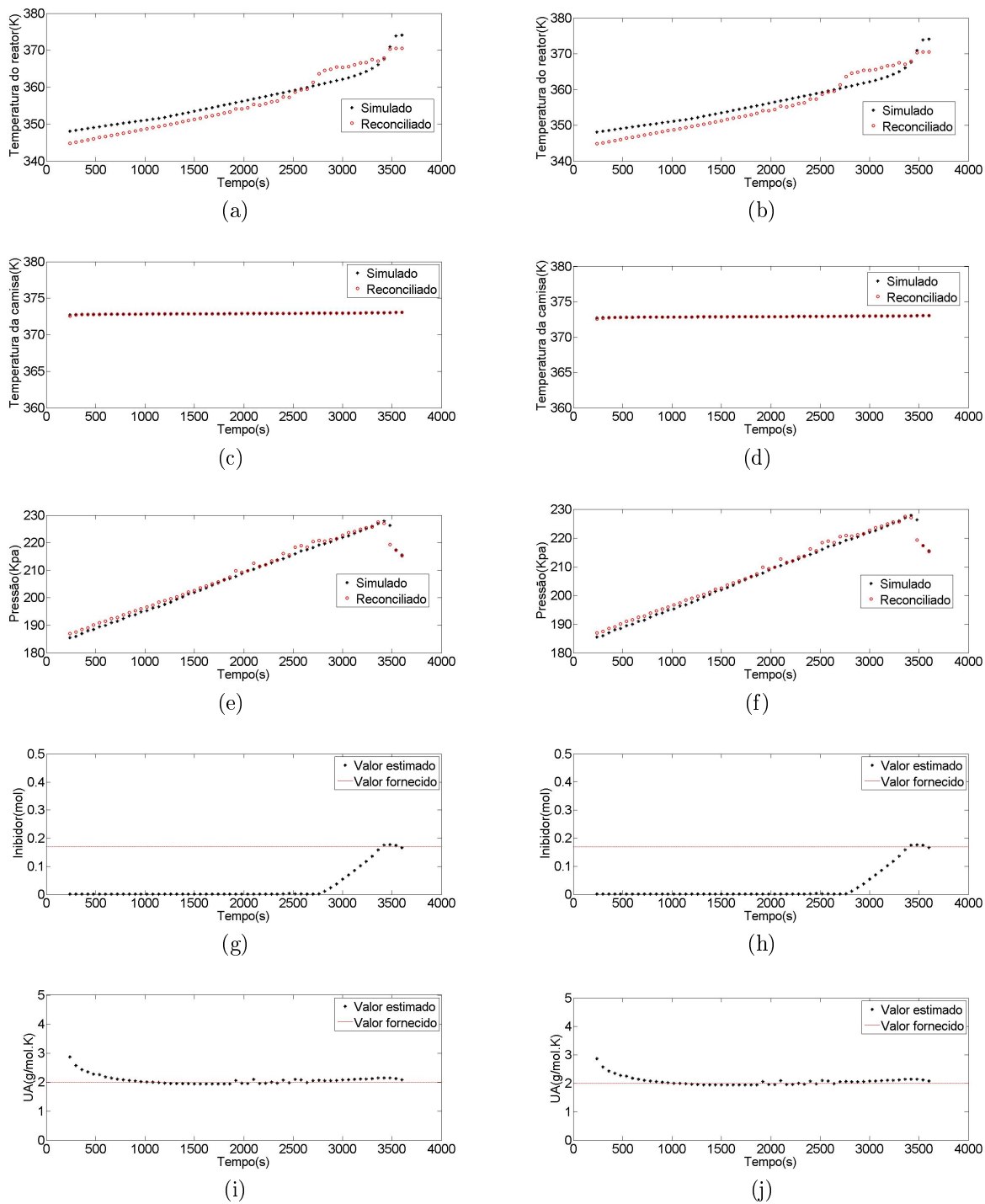
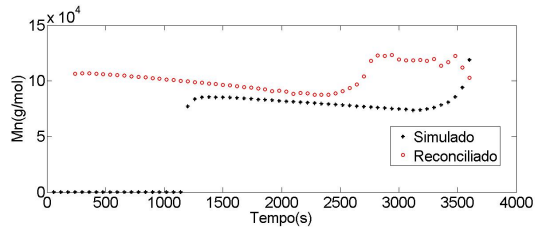
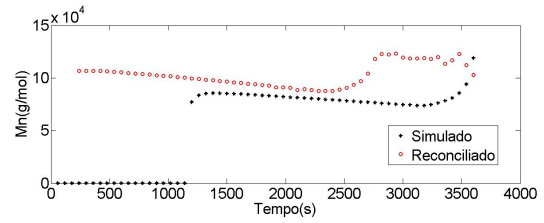


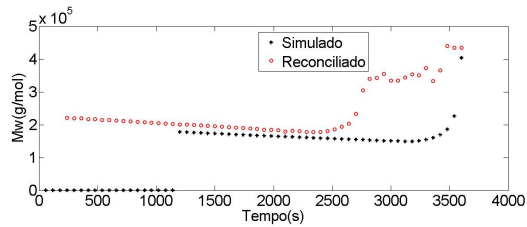
Figura 6.12: Perfis dinâmicos das variáveis de saída e dos parâmetros para o estimador de MQP (à esquerda) e de *Welsch* (à direita) com a presença de *bias* positivo na medida de temperatura do reator.



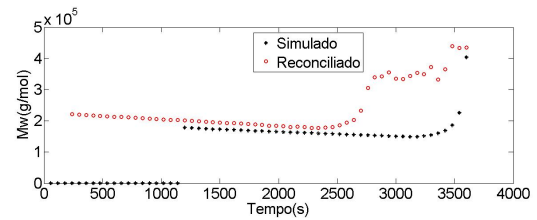
(a)



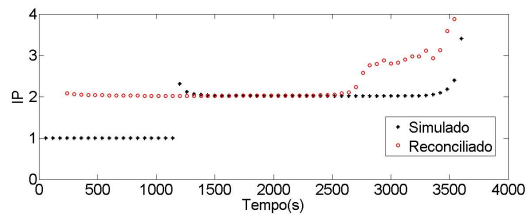
(b)



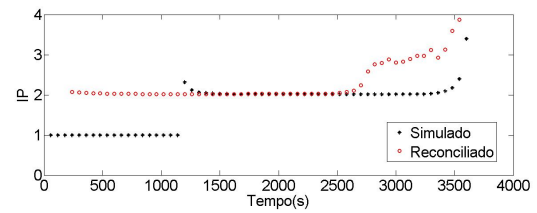
(c)



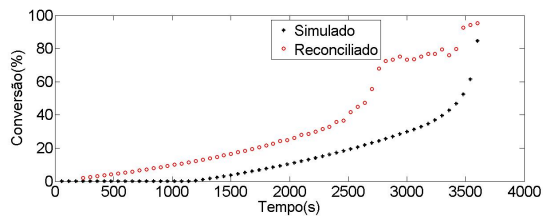
(d)



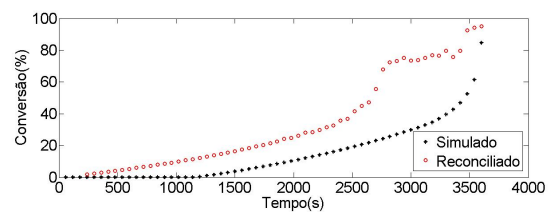
(e)



(f)



(g)



(h)

Figura 6.13: Perfis dinâmicos das variáveis de estado para o estimador de MQP (à esquerda) e de *Welsch* (à direita) com a presença de *bias* positivo na medida de temperatura do reator.

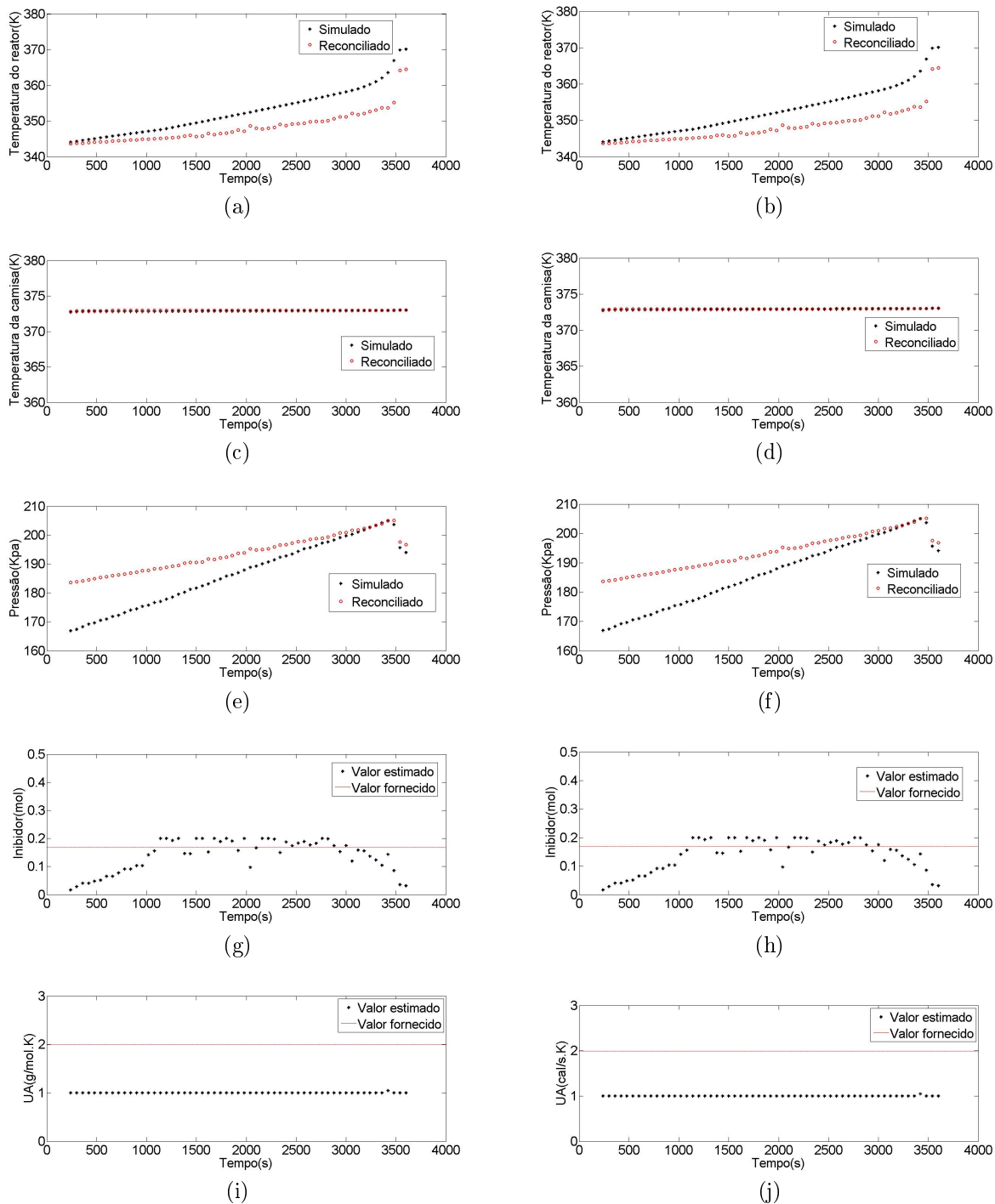
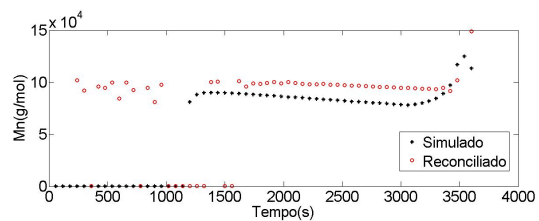
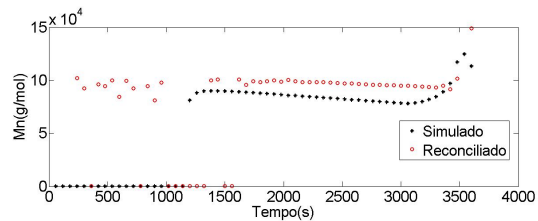


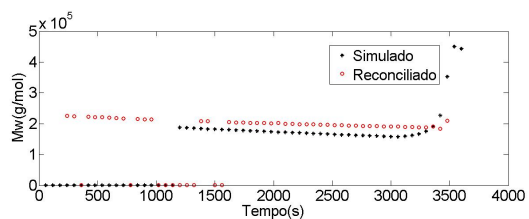
Figura 6.14: Perfis dinâmicos das variáveis de saída e dos parâmetros para o estimador de MQP (à esquerda) e de *Welsch* (à direita) com a presença de *bias* negativo na medida de pressão do reator.



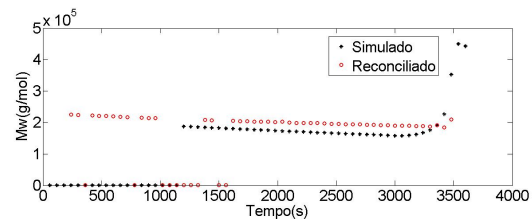
(a)



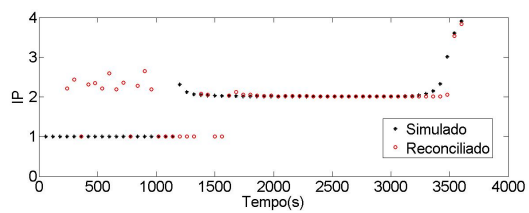
(b)



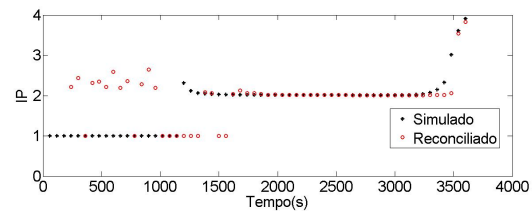
(c)



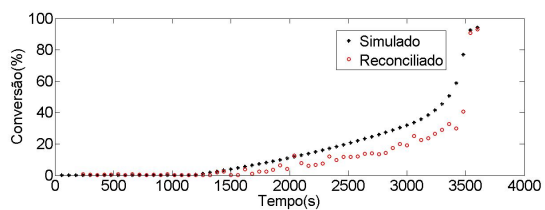
(d)



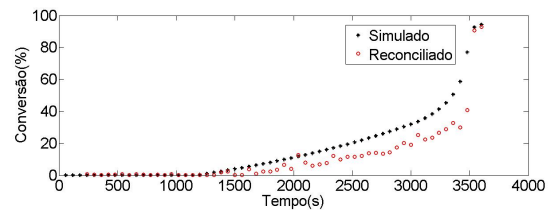
(e)



(f)



(g)



(h)

Figura 6.15: Perfis dinâmicos das variáveis de estado para o estimador de MQP (à esquerda) e de *Welsch* (à direita) com a presença de *bias* negativo na medida de pressão do reator.

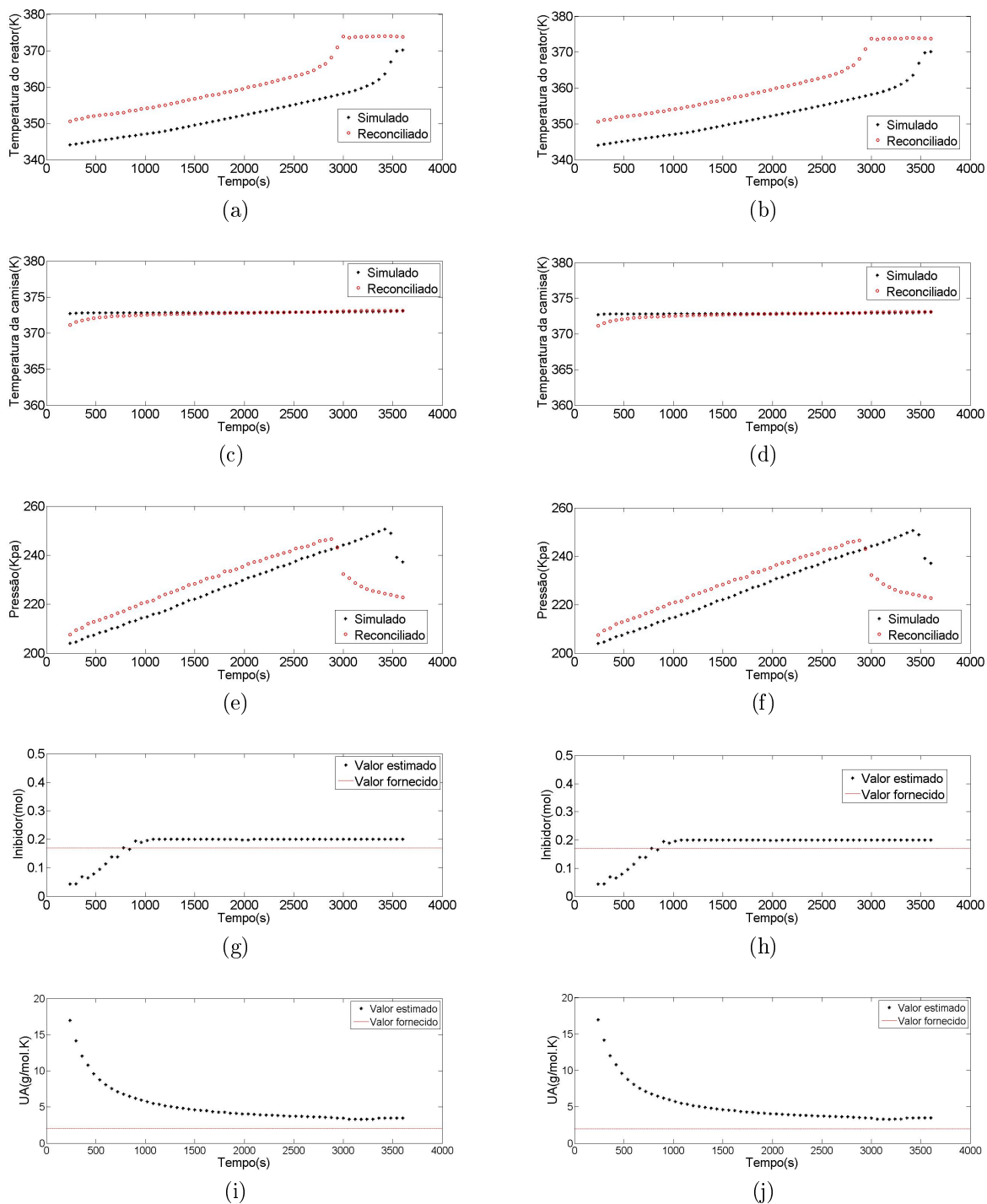
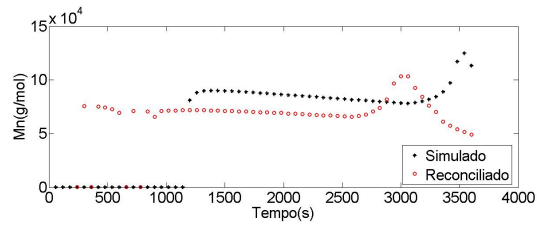
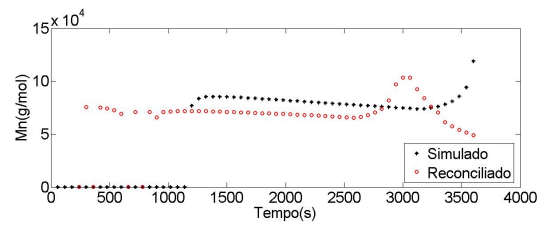


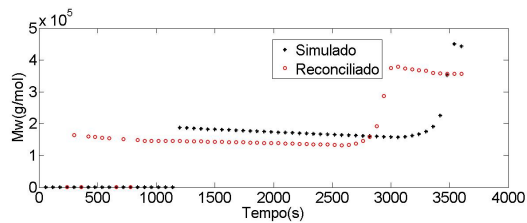
Figura 6.16: Perfis dinâmicos das variáveis de saída e dos parâmetros para o estimador de MQP (à esquerda) e de *Welsch* (à direita) com a presença de *bias* positivo na medida de pressão do reator.



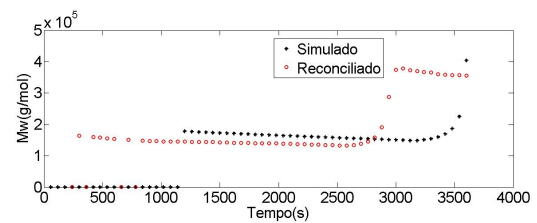
(a)



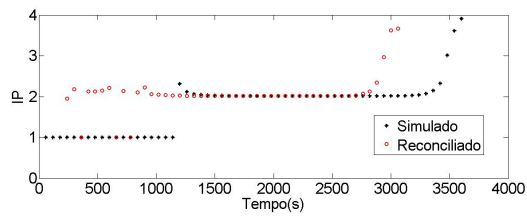
(b)



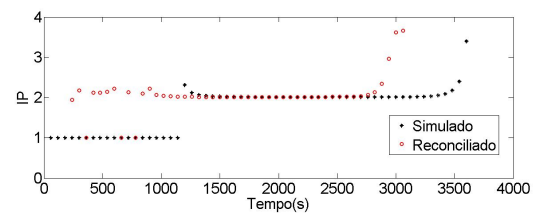
(c)



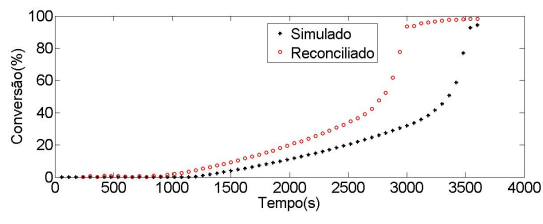
(d)



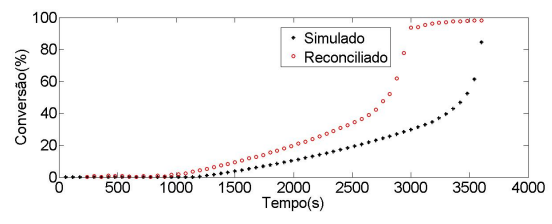
(e)



(f)



(g)



(h)

Figura 6.17: Perfis dinâmicos das variáveis de estado para o estimador de MQP (à esquerda) e de *Welsch* (à direita) com a presença de *bias* positivo na medida de pressão do reator.



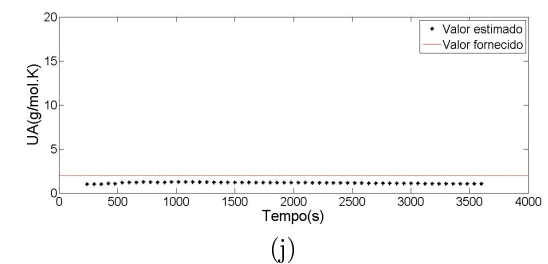
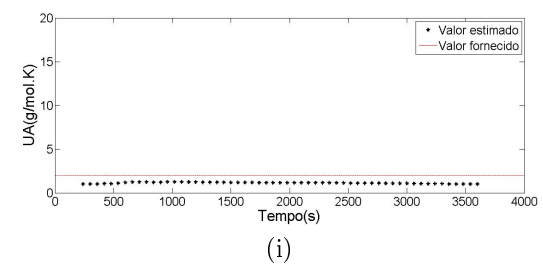
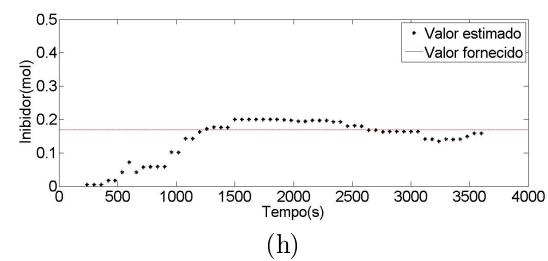
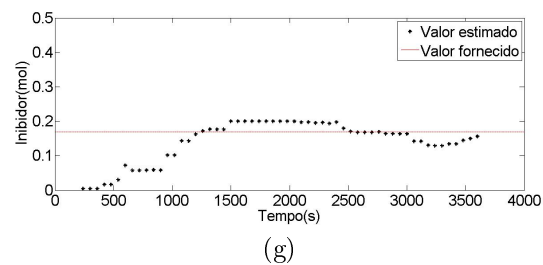
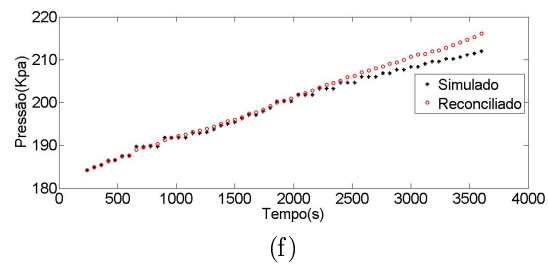
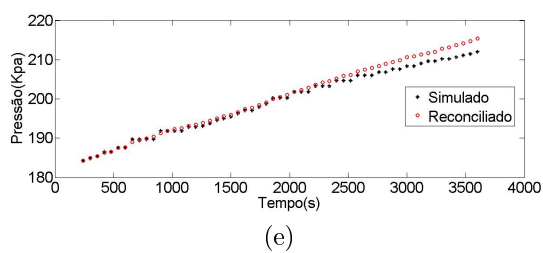
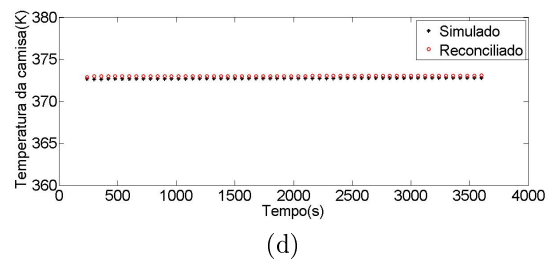
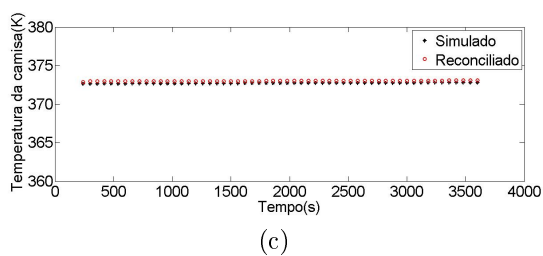
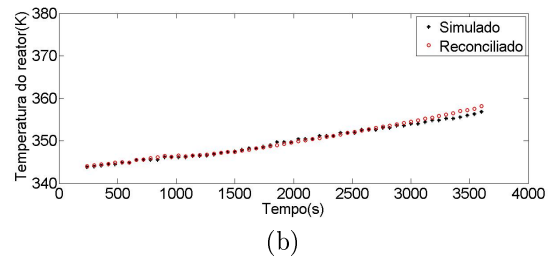
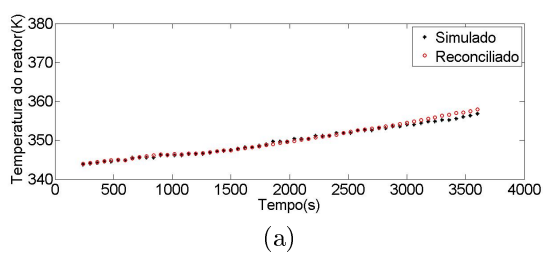


Figura 6.18: Perfis dinâmicos das variáveis de saída e dos parâmetros para o estimador de MQP (à esquerda) e de *Welsh* (à direita) com perturbação no coeficiente de troca térmica com o ambiente.

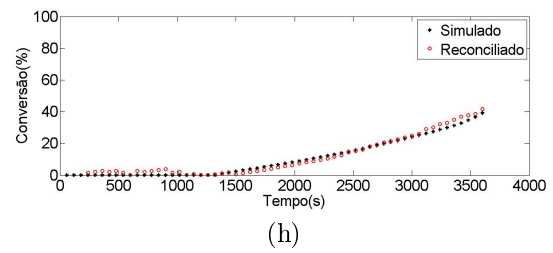
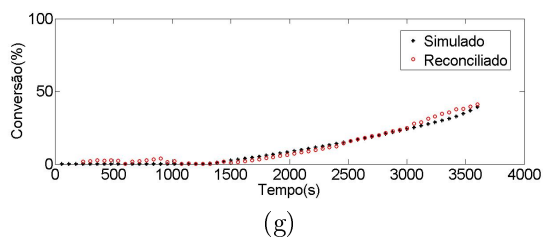
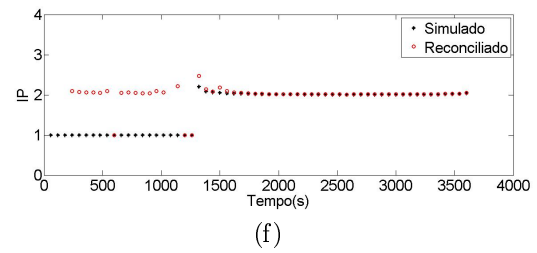
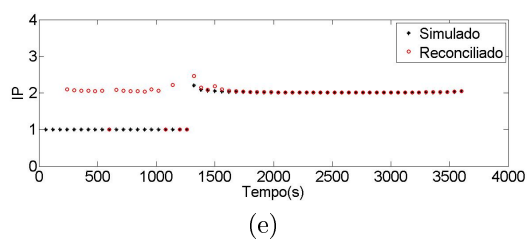
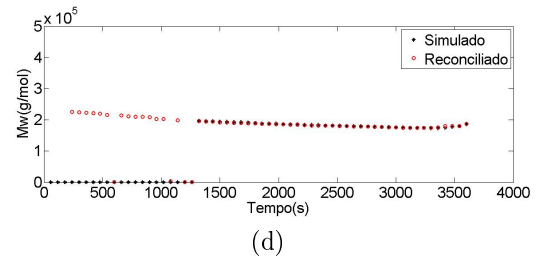
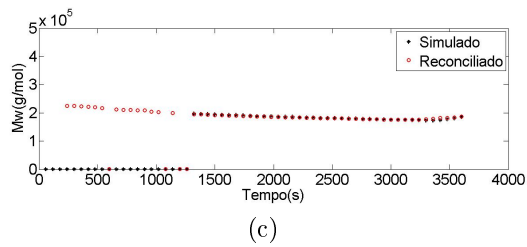
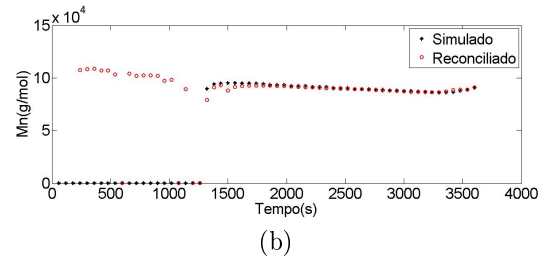
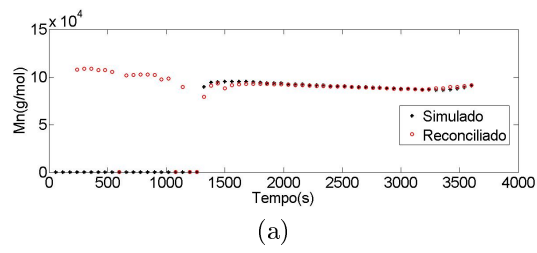


Figura 6.19: Perfis dinâmicos das variáveis de estado para o estimador de MQP (à esquerda) e de *Welsch* (à direita) com a presença de *bias* positivo com perturbação no coeficiente de troca térmica com o ambiente.

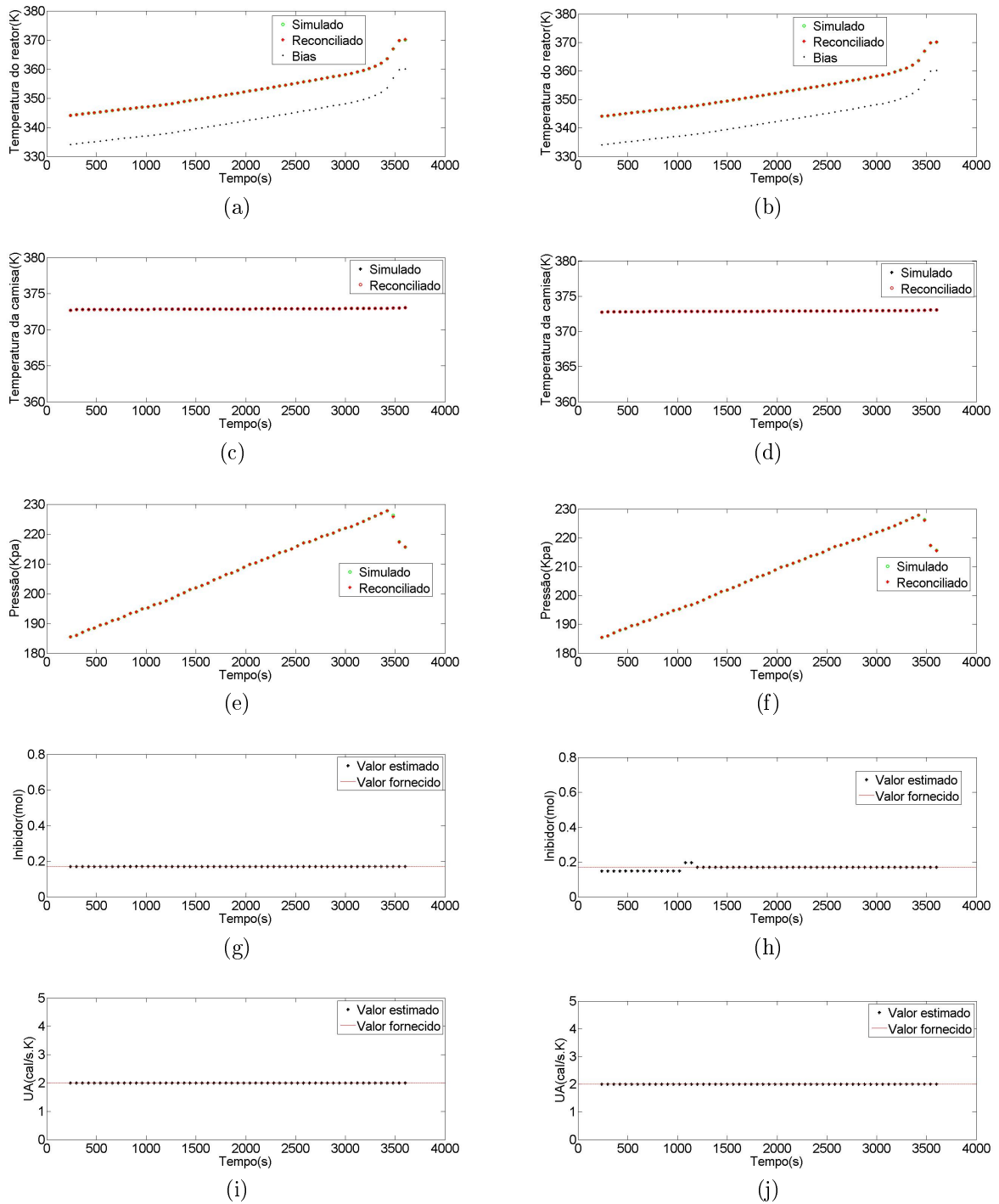
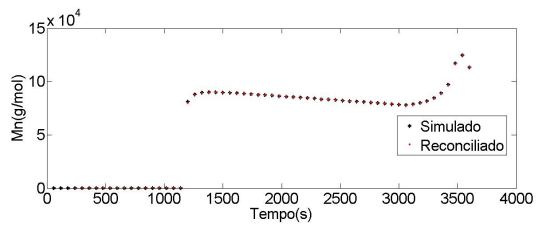
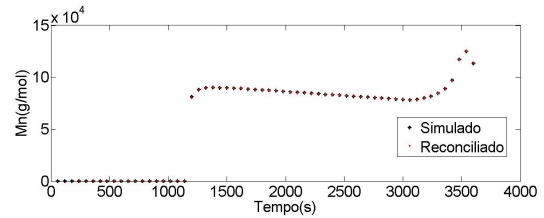


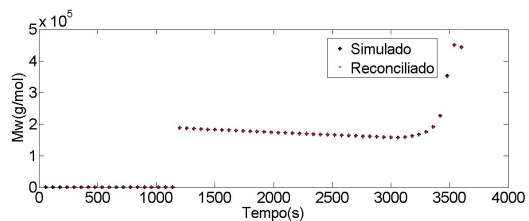
Figura 6.20: Perfis dinâmicos das variáveis de saída e dos parâmetros para o estimador de MQP (à esquerda) e de *Welsch* (à direita) na presença de redundância na medida de temperatura do reator (*bias* negativo).



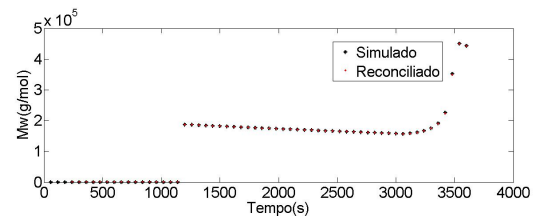
(a)



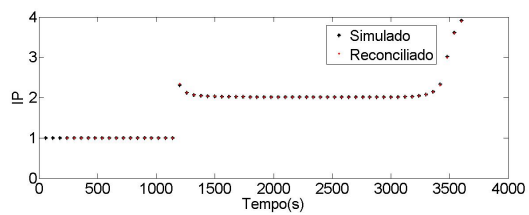
(b)



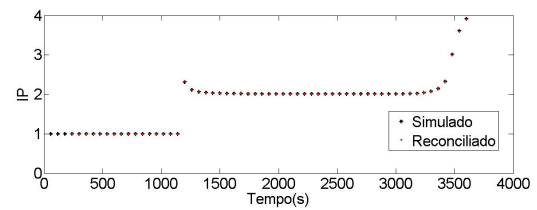
(c)



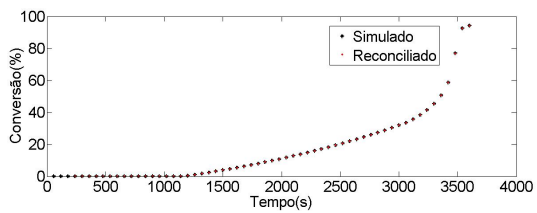
(d)



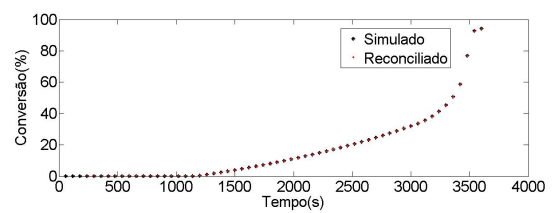
(e)



(f)



(g)



(h)

Figura 6.21: Perfis dinâmicos das variáveis de estado para o estimador de MQP (à esquerda) e de *Welsch* (à direita) na presença de redundância na medida de temperatura do reator (*bias* negativo).

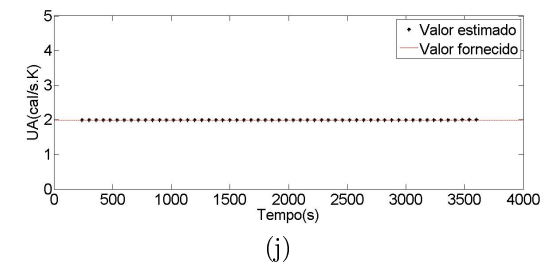
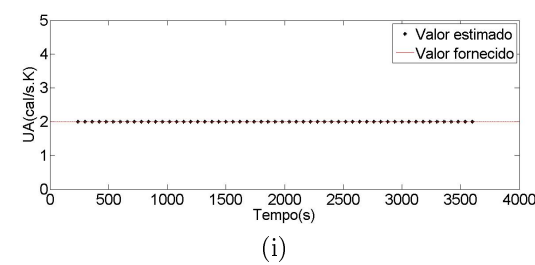
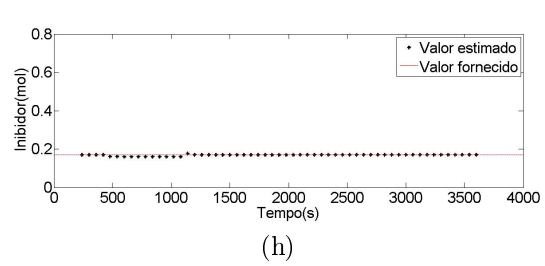
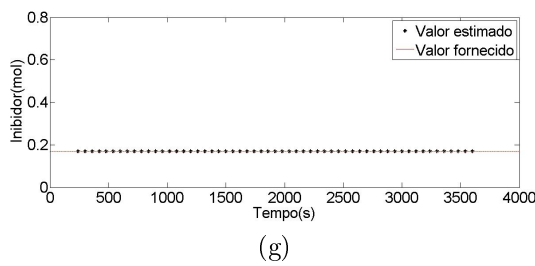
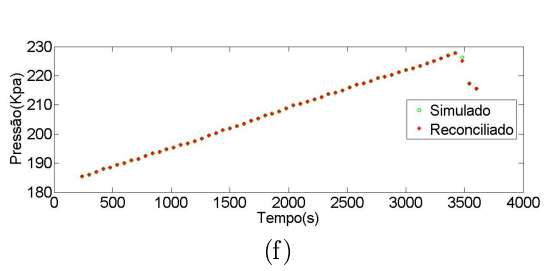
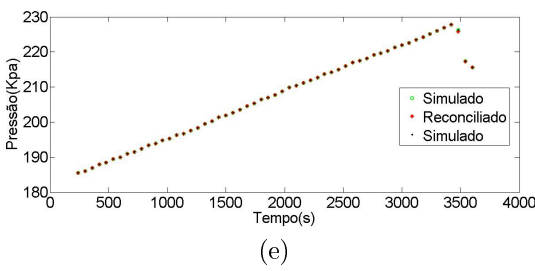
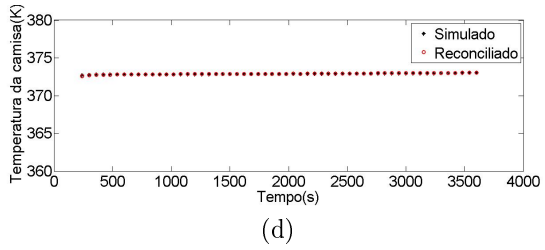
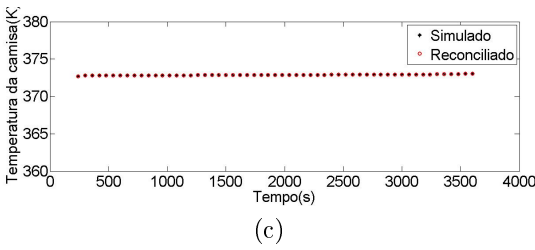
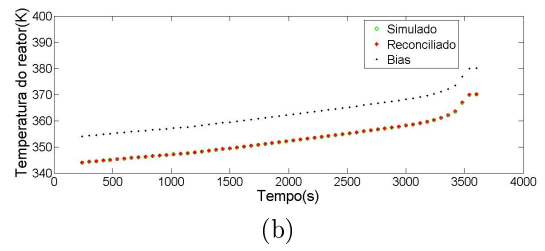
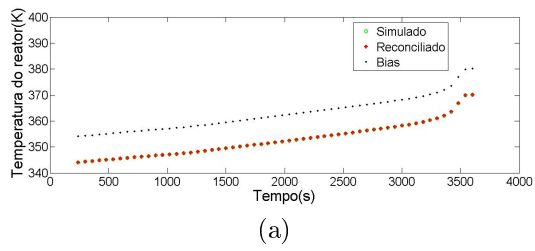
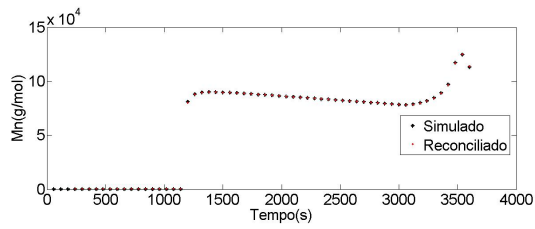
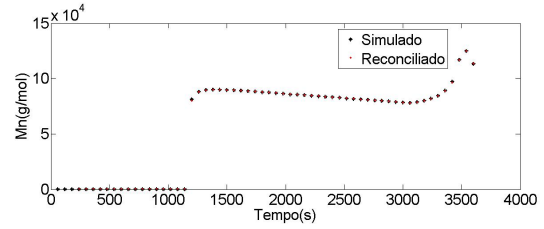


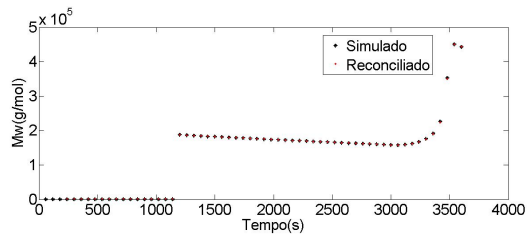
Figura 6.22: Perfis dinâmicos das variáveis de saída e dos parâmetros para o estimador de MQP (à esquerda) e de *Welsch* (à direita) na presença de redundância na medida de temperatura do reator (*bias* positivo).



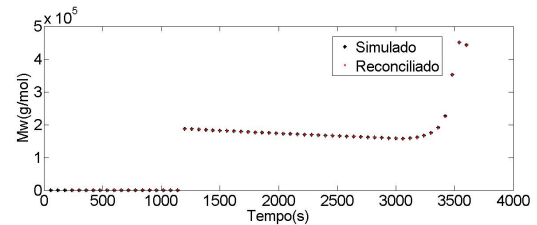
(a)



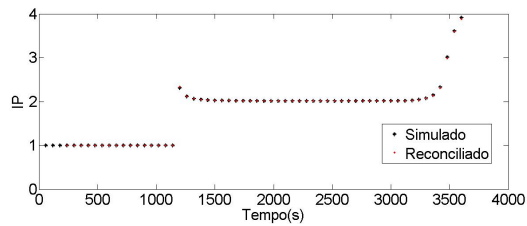
(b)



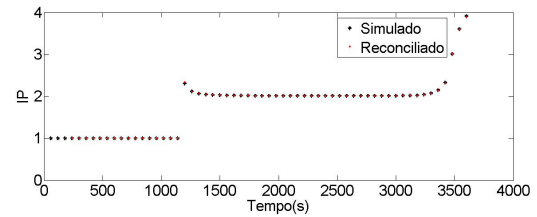
(c)



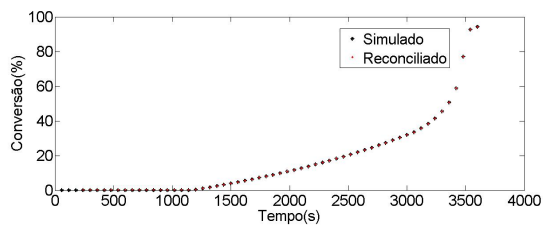
(d)



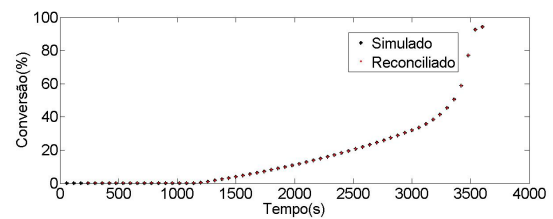
(e)



(f)



(g)



(h)

Figura 6.23: Perfis dinâmicos das variáveis de estado para o estimador de MQP (à esquerda) e de *Welsch* (à direita) na presença de redundância na medida de temperatura do reator (*bias* positivo).

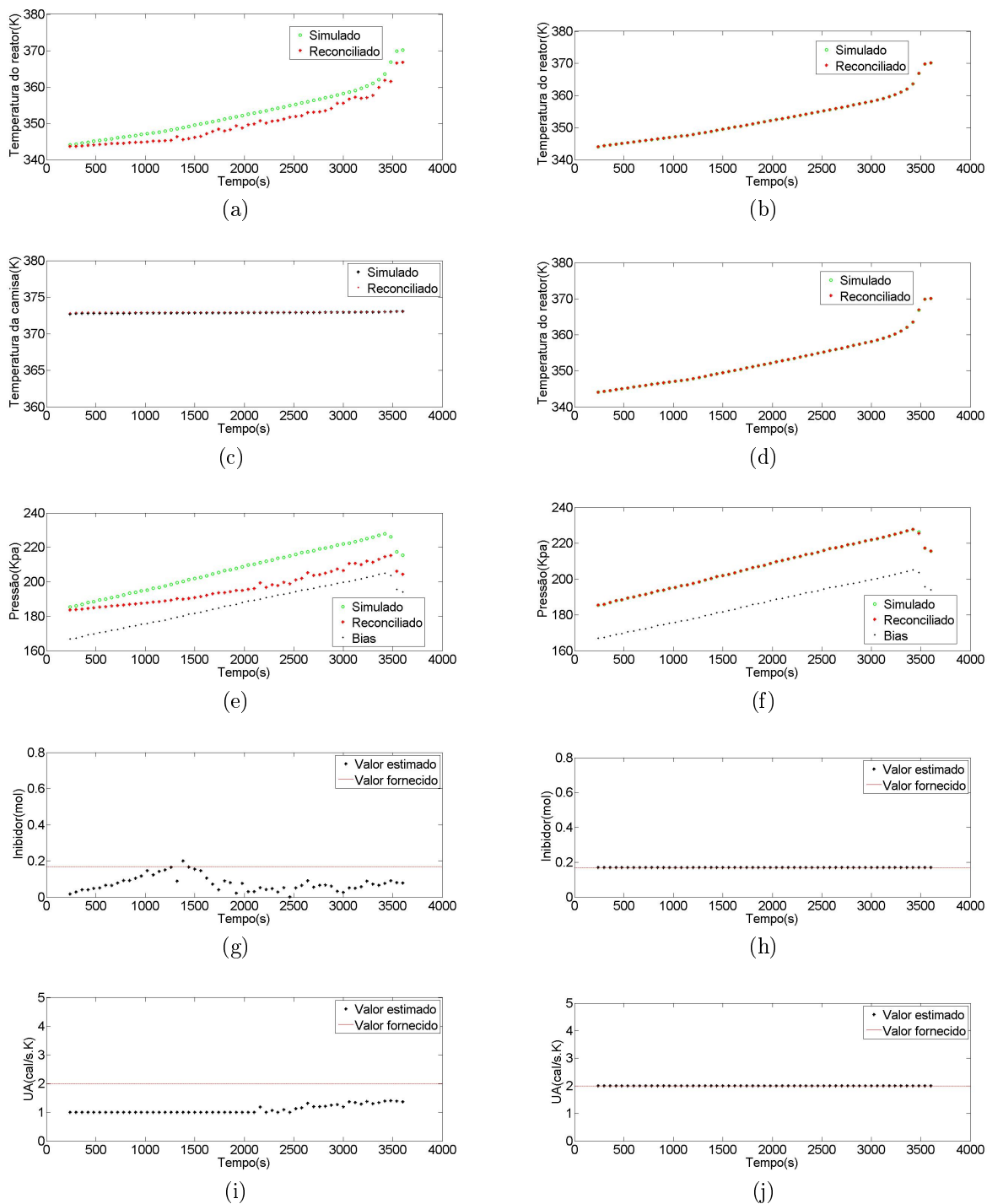
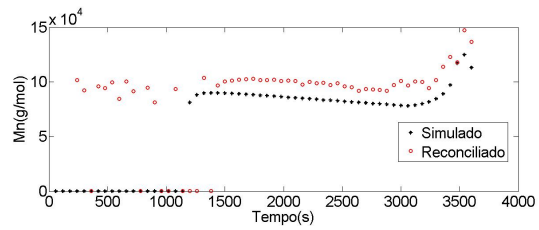
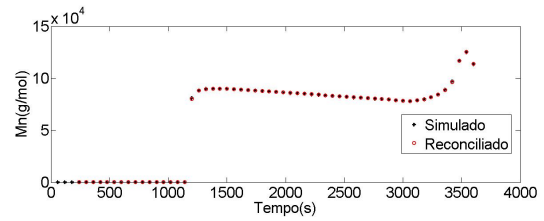


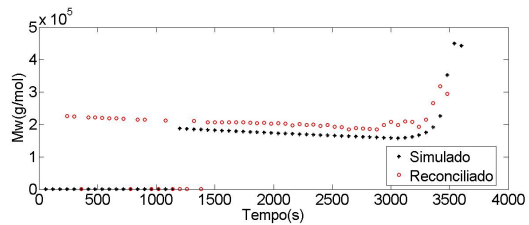
Figura 6.24: Perfis dinâmicos das variáveis de saída e dos parâmetros para o estimador de MQP (à esquerda) e de *Welsch* (à direita) na presença de redundância na medida de pressão do reator (*bias* negativo).



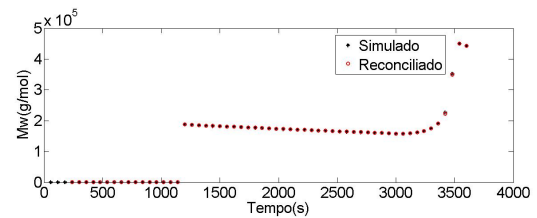
(a)



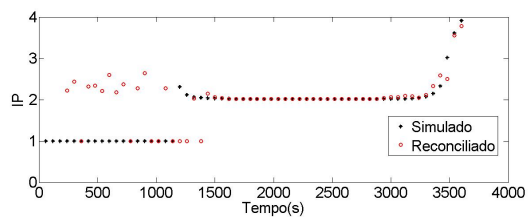
(b)



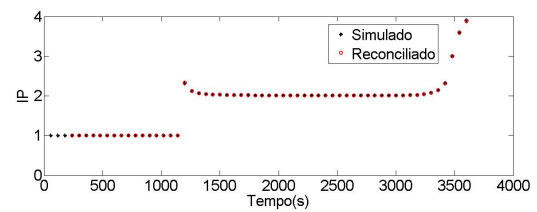
(c)



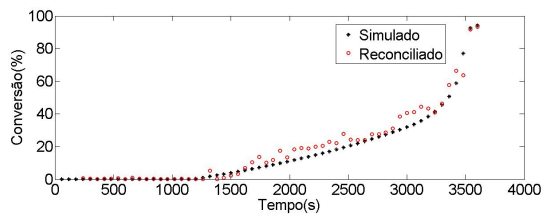
(d)



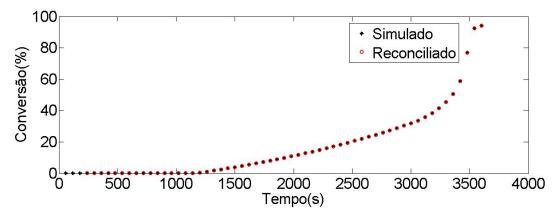
(e)



(f)



(g)



(h)

Figura 6.25: Perfis dinâmicos das variáveis de estado para o estimador de MQP (à esquerda) e de *Welsch* (à direita) na presença de redundância na medida de pressão do reator (*bias* negativo).



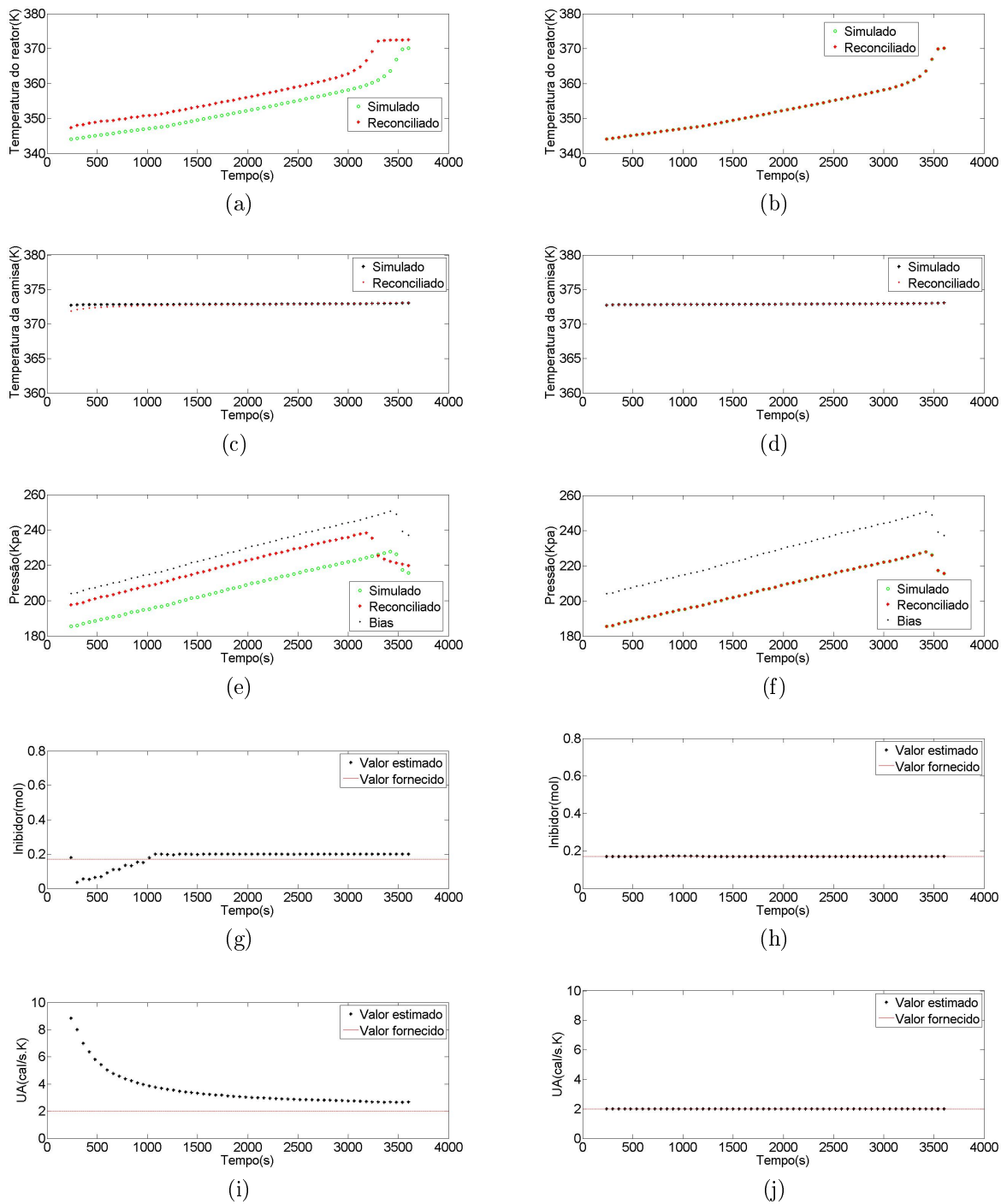
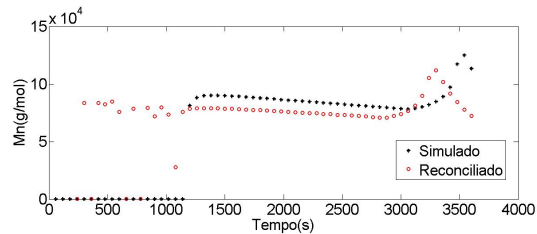
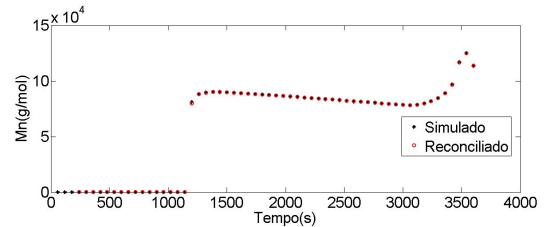


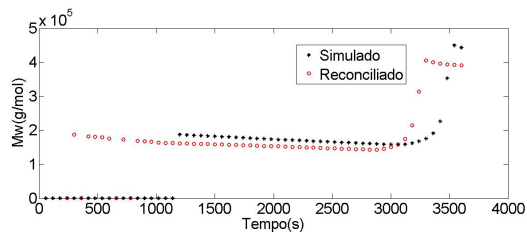
Figura 6.26: Perfis dinâmicos das variáveis de saída e dos parâmetros para o estimador de MQP (à esquerda) e de *Welsch* (à direita) na presença de redundância na medida de pressão do reator (*bias* positivo).



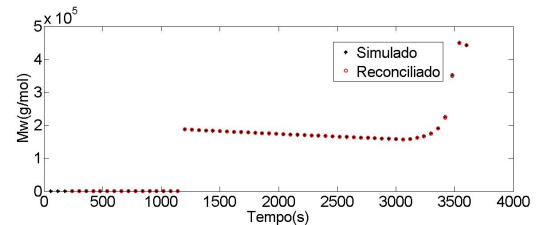
(a)



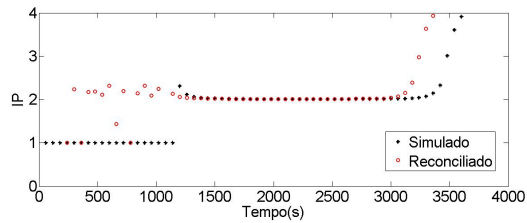
(b)



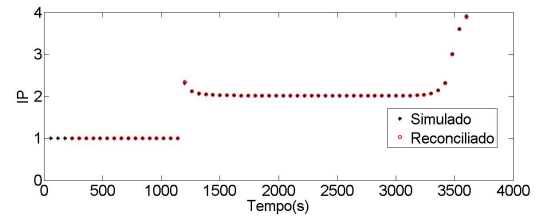
(c)



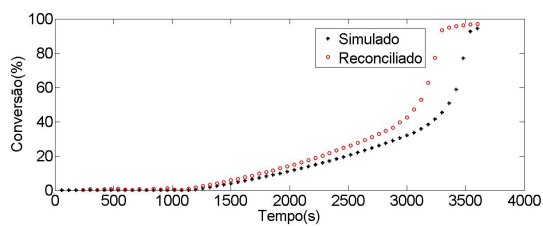
(d)



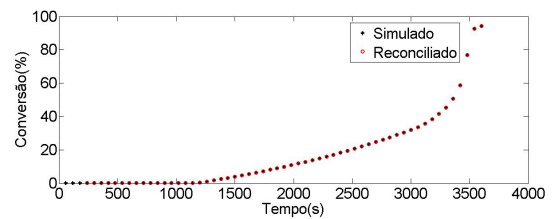
(e)



(f)



(g)



(h)

Figura 6.27: Perfis dinâmicos das variáveis de estado para o estimador de MQP (à esquerda) e de *Welsch* (à direita) na presença de redundância na medida de pressão do reator (*bias* positivo).

### 6.2.8 Comentários finais

A partir do estudo de sensibilidade, foi possível compreender melhor o comportamento do reconciliador no ajuste das variáveis de saída, dos parâmetros e dos estados frente às perturbações provocadas. De forma geral, percebeu-se o bom desempenho do reconciliador de *Welsch* e de MQP na identificação de mudanças e na geração de respostas muito similares às da planta piloto, a única exceção foi na análise de influência da medida de temperatura e da medida de pressão do reator. Nestes casos, os resultados apontaram que estes reconciliadores não foram robustos para erros do *bias* e como solução foram propostas melhorias no aparelhamento da planta piloto, mostrando os benefícios da instalação de múltiplos sensores. O estudo mostrou a importância da redundância de medição para identificar erros sistemáticos de medida e, neste caso, o estimador de *Welsch* apresentou desempenho superior ao de MQP, eliminando a presença de erros grosseiros. De forma geral, cabe ressaltar que o estudo de sensibilidade e redundância deve ser refeito para diferentes processos que se pretenda analisar. Além disso, o investimento na aquisição de mais instrumentos que medem variáveis de saída de processos, em geral, termopares e manômetros não é muito grande.

## 6.3 Reconciliação de dados e estimação simultânea dos parâmetros em linha

Nesta seção serão apresentados os resultados gerais do problema de REDESP dinâmica e não linear, para fins de monitoramento do processo real de polimerização e a discussão em torno deste tema. O primeiro aspecto a ser ressaltado diz respeito à abordagem do horizonte de estimação. De acordo com a literatura, a técnica da janela móvel foi apresentada por JANG *et al.* (1986) e representa uma redução do tamanho do problema de regressão, por dividi-lo em horizontes menores e mais recentes de operação (Figura 6.28). Neste caso, o tamanho da janela pode ser visto como um parâmetro de ajuste. Janelas pequenas podem levar a comportamentos excessivamente oscilatórios dos parâmetros estimados (LIEBMAN *et al.*, 1992), enquanto janelas longas elevam o custo computacional e podem filtrar e amortecer artificialmente o comportamento dinâmico do processo, podendo até mesmo inviabilizar a aplicação em tempo real (PRATA, 2005; PRATA, 2009).

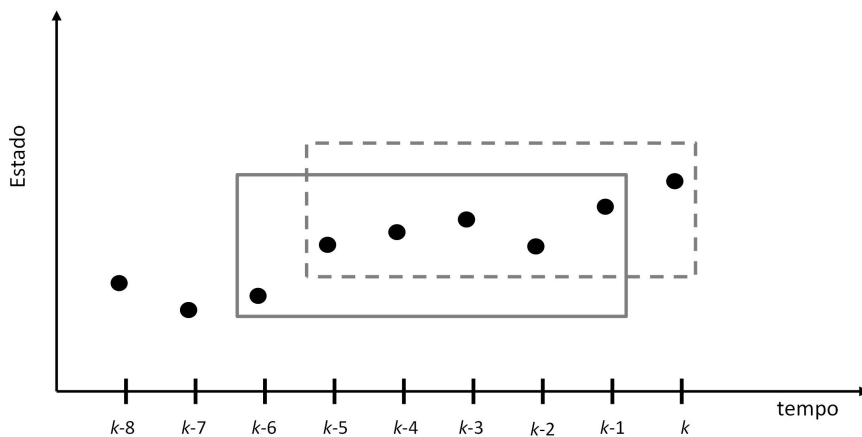


Figura 6.28: Esquema ilustrativo do horizonte móvel.

Com base nesse entendimento e nas características dinâmicas do processo (uma batelada curta), uma adaptação foi realizada nessa abordagem, tornando a janela expansível na primeira fase do estudo. Inicialmente, a metodologia de REDESP acompanhou a dinâmica de toda a operação, começando com um pequeno horizonte de análise que se estendia e abarcava todos os dados do processo, cujo intervalo de amostragem era de 1 minuto. Assim, a janela não descartava nenhuma informação e apenas adicionava o dado mais recente, recuperando toda a história de processo.

O fator motivador para o uso desta metodologia está relacionado com a curta duração do processo, em torno de 90 minutos, tornando possível analisar todo o histórico dos dados de uma batelada. Por isso, o fator custo computacional não se mostrou relevante para o caso estudado, como já discutido, apresentando potencial aplicação em tempo real.

A partir dos resultados das simulações passadas foi possível perceber que o estimador de MQP e o estimador de *Welsch* apresentaram desempenhos muito similares na maioria dos casos, o que justificou a utilização apenas do estimador de MQP nas etapas subsequentes.

A primeira proposta de implementação forneceu os resultados expressos na Figura 6.29 para a primeira reação (R1) e Figura 6.30 para a segunda reação (R2), a partir das condições de simulação apresentadas na Tabela 6.2. É possível observar que os valores reconciliados da temperatura da camisa e da pressão se distanciaram bastante dos valores medidos nos casos analisados, assim como a temperatura do reator na primeira reação. Nota-se que essas variáveis de saída se mantiveram praticamente inalteradas, não sendo obtido o ajuste desejado. Os estados seguiram uma trajetória bem definida, assim como os parâmetros, de maneira que a estimação pôde ser considerada satisfatória dentro dos limites especificados. No entanto, a reconciliação de dados não obteve um bom desempenho e pode ter afetado a trajetória da estimação dos estados e dos parâmetros, amplamente dependentes da temperatura do processo.

Tabela 6.2: Condições de simulação da implementação da REDESP em linha.

Condição inicial de operação	Valor (R1)	Valor (R2)	Faixa da estimação
$T$	344,95 $K$	343,15 $K$	Não estimado
$T_c$	359,95 $K$	349,65 $K$	Não estimado
$Te_c$	356,85 $K$	360,75 $K$	Não estimado
$F_c$	2,0 $g/s$	2,0 $g/s$	Não estimado
$Inib$	–	–	0,7 – 67,0 $ppm$
$UA$	–	–	1,0.10 <sup>-2</sup> – 10,0 $cal/s.K$
$UAa$	0,0 $cal/s.K$	0,0 $cal/s.K$	Não estimado

Nas Figuras 6.29 e 6.30 algumas observações ajudam a entender as mudanças propostas a seguir. Em primeiro lugar, as pressões reconciliadas variam muito menos que as medidas experimentais, em função do consumo do monômero. Em segundo lugar, o parâmetro UA muda ao longo de toda a trajetória, indicando a possível existência de uma dinâmica subjacente a esse parâmetro.

## 6.4 Adaptação da modelagem matemática

Após constatar que os dados reconciliados da pressão do reator se mantiveram essencialmente invariantes, a modelagem matemática do sistema teve que ser revista, sendo proposta algumas adaptações. É sabido que o modelo matemático deve ser representativo do sistema e algumas vezes as considerações limitam ou introduzem informações que não retratam, de fato, o processo.

Inicialmente, o modelo matemático proposto apresentava a seguinte formulação:

$$P = \sum_{i=1}^n Pp_i + P_{Ag}^{sat} + P_{inerte} \quad (6.1)$$

$$\ln \frac{Pp_i}{P_{isat}} = \ln(\phi_v^i) + \phi_v^p + \chi(\phi_v^p)^2 \quad (6.2)$$

em que  $Pp_i$  indica a pressão parcial das substâncias orgânicas voláteis presentes no meio,  $P_{Ag}^{sat}$  é a pressão de saturação do solvente (água) e  $P_{inerte}$  é a pressão do ar (inerte) no interior do reator. As substâncias orgânicas voláteis presentes no meio incluem a contribuição de parte do monômero não reagido descrita, pela Equação 6.2. Uma nova abordagem foi considerada, em que a Equação 6.1 é reescrita da seguinte forma:

$$P = P_{MMA}^{sat} + P_{Ag}^{sat} + P_{inerte} \quad (6.3)$$

A Equação 6.3 desconsiderou a equação de Flory-Huggins na modelagem matemática da pressão do processo. Essa hipótese é compatível com a idéia de que o monômero vaporizado condensa e forma gotas de monômero fresco, de maneira que a pressão de vapor se mantém essencialmente igual à pressão de vapor do monômero puro ao longo de toda a trajetória dinâmica da reação. Essa hipótese é também compatível com a idéia de que existem limitações para a transferência de massa de monômero fresco para o interior das partículas poliméricas. Os resultados obtidos com esse novo modelo estão apresentados nas Figuras 6.31 e 6.32, sujeito às condições descritas na Tabela 6.3.

Tabela 6.3: Condições de simulação com modelo sem o termo de Flory..

Condição inicial de operação	Valor (R1)	Valor (R2)	Faixa da estimacão
$T$	344,95 K	343,15 K	Não estimado
$T_c$	359,95 K	349,65 K	Não estimado
$Te_c$	356,85 K	360,75 K	Não estimado
$F_c$	2,0 g/s	2,0 g/s	Não estimado
$Inib$	–	–	0,7 – 67,0 ppm
$UA$	–	–	$1,0 \cdot 10^{-2} - 10,0 \text{ cal/s.K}$
$UAa$	0,0 cal/s.K	0,0 cal/s.K	Não estimado

 possível perceber uma melhora significativa no ajuste dos valores reconciliados da pressão, de forma que estes se aproximaram mais dos valores medidos em relao ao caso anterior. Isso parece dar suporte  interpretao feita para a trajetória de pressão. Além disso, observou-se que a alterao da dinâmica do processo foi sentida por esta variável, evidenciando que a alterao na modelagem termodinâmica pôde ser percebida positivamente pelo reconciliador. Mesmo que os dados da reao R1

não tenham se ajustado tão bem quanto os dados da reação R2, desvios observados parecem estar associados diretamente ao desajuste dos dados de temperatura, ainda não resolvido.

### 6.4.1 Estimando a vazão de água da camisa

A estratégia de estimar a vazão de água da camisa visou a obter melhores ajustes de temperatura, já que a operação real do reator apresentava uma variação na vazão de água que não estava sendo considerada no modelo matemático. A vazão de água é manipulada pelo sistema de controle da temperatura do reator, gerando uma trajetória intermitente das vazões por causa do pequeno volume e capacitância térmica elevada do sistema de reação. Infelizmente, as medidas de vazão da água não estão disponíveis em tempo real na planta piloto de polimerização. Assim, a vazão da camisa ( $F_c$ ) passou a ser ajustada ao longo do processo.  $F_c$  é maior na fase de aquecimento inicial do reator, exibindo pouca variação nas proximidades do *setpoint* (70 °C). É possível observar no CLP uma abertura de válvula variável de 0 a 30% da válvula globo de igual porcentagem usada para controlar o processo. A partir da carga de produção da caldeira, pôde-se definir uma faixa de operação de  $F_c$  entre 0,1 e 2 g/s. As condições de simulação estão especificadas na Tabela 6.4.

Tabela 6.4: Condições de simulação com estimacão de  $F_c$ .

Condição inicial de operação	Valor (R1)	Valor (R2)	Faixa da estimacão
$T$	344,95 K	343,15 K	Não estimado
$T_c$	359,95 K	349,65 K	Não estimado
$Te_c$	356,85 K	360,75 K	Não estimado
$F_c$	—	—	$1,0 \cdot 10^{-1} - 2,0 \text{ g/s}$
$Inib$	—	—	$0,7 - 67,0 \text{ ppm}$
$UA$	—	—	$1,0 \cdot 10^{-2} - 10,0 \text{ cal/s.K}$
$UAa$	$0,0 \text{ cal/s.K}$	$0,0 \text{ cal/s.K}$	Não estimado

Os resultados obtidos estão apresentados nas Figuras 6.33 e 6.34 e não apontaram uma melhora aparente na reconciliação das variáveis de saída. A temperatura do reator e da camisa foram superiores no processo para as duas reações, Figuras 6.33a,6.33b,6.34a e 6.34b.

É interessante notar que as trajetórias de  $F_c$  e de  $UA$  foram idênticas, tanto na reação R1 quanto na reação R2, pois tais variáveis estão intimamente relacionadas com a transferência de calor entre a camisa e o reator. Portanto, o perfil estimado do coeficiente de troca térmica é influenciado diretamente pela vazão de água, como mostrado nas Figuras 6.33e, 6.33f, 6.34e e 6.34f. Em outras palavras,  $UA$  e  $F_c$  estão fortemente correlacionados, prejudicando a análise dos dados.

Na primeira reação percebe-se que a vazão de água se manteve invariante no valor máximo. O modelo não foi sensível à variação de  $F_c$ , inferindo que este resultado pode ter afetado tanto a temperatura do reator quanto a temperatura da camisa, notando-se um *bias* positivo nos valores reconciliados (Figuras 6.33a e 6.33b).

Já na segunda reação, a variação da vazão de água foi sentida pela temperatura do reator, que apresentou um ajuste satisfatório. Os dados reconciliados foram mantidos próximos aos dados medidos (Figura 6.34a). Analogamente, este resultado afetou favoravelmente o ajuste da pressão (Figura 6.34c), tornando o desempenho da reconciliação da reação R2 superior ao da reação R1. Neste sentido, é possível perceber a forte relação existente entre as variáveis: temperatura e pressão do reator.

No entanto, a temperatura da camisa foi insensível às alterações de  $F_c$  nas duas reações, resultado que vai ser melhor abordado nas próximas seções.

## 6.4.2 Incertezas associadas à medida de temperatura

Não é rara em plantas industriais a existência de medições corrompidas, muitas vezes determinadas por falhas nos medidores. Além disso, é comum a existência de variabilidades operacionais naturais do processo, causadas por perturbações não controladas (PRATA, 2009). Sendo assim, incertezas de medida estão sempre presentes, inclusive na condição inicial do processo. Percebeu-se que nas simulações realizadas até o momento, a temperatura inicial do reator, principalmente na reação R1, diferiu do valor medido na planta piloto. Mesmo após rever o programa e as condições iniciais estabelecidas, corrigindo os eventuais erros de inicialização, percebeu-se que realmente existia essa diferença. Talvez este resultado esteja associado à elevada taxa de variação da temperatura no início da reação e à incerteza associada a determinação do exato momento de início do processo. Para que se entenda esse problema em termos fenomenológicos, vapor vivo é gasto para aquecer o reator nos instantes iniciais, sendo possível que esse fato perturbe as medidas iniciais disponibilizadas para o reconciliador. Deve-se observar que a Seção 6.2 mostrou que o reconciliador não é robusto para erros sistemáticos de medidas de temperatura.

Infelizmente, estes desvios interferem negativamente na reconciliação dos dados ao longo do horizonte de predição, podendo causar a propagação do erro nas iterações seguintes. Por isso, a fim de minimizar essas incertezas, a temperatura inicial, antes classificada como variável de entrada, tornou-se um parâmetro estimado dentro dos limites estabelecidos pelo conjunto de medidas iniciais, descrito na Tabela 6.5.

Baseado na discussão prévia, constatou-se uma melhora significativa na inicialização da temperatura do reator (Figura 6.35a e 6.36a). Apesar disso, o desempenho da reconciliação de dados da temperatura do reator e da camisa não foi satisfatório, principalmente na primeira reação. Neste caso, o reconciliador não acompanhou a



Tabela 6.5: Condições de simulação com estimacão de temperatura inicial.

Condição inicial de operação	Valor (R1)	Valor (R2)	Faixa da estimacão
$T$	–	–	340,0 K – 345,0 K
$T_c$	–	–	349,0 K – 360,0 K
$Te_c$	356,85 K	360,75 K	Não estimado
$F_c$	–	–	$1,0 \cdot 10^{-1} - 2,0 \text{ g/s}$
$Inib$	–	–	0,7 – 67,0 ppm
$UA$	–	–	$1,0 \cdot 10^{-2} - 10,0 \text{ cal/s.K}$
$UAa$	0,0 cal/s.K	0,0 cal/s.K	Não estimado

dinâmica do processo, o que ficou evidente na Figura 6.35a. Conseqüentemente, todos os resultados da REDESP para reação R1 foram negativamente comprometidos, devido à grande influência que a temperatura exerce nas demais variáveis e nos parâmetros (Figura 6.35).

Na segunda reação as trajetórias preditas da pressão e da temperatura do reator foram mais fidedignas aos dados reais da planta piloto, embora a temperatura da camisa tenha sido invariante ao longo do processo. As estimacões das variáveis e dos estados, no entanto, apresentaram uma trajetória tipicamente descontínua, característica indesejável neste caso (Figura 6.36). Talvez esta descontinuidade seja explicada pelas condições restritivas atreladas à não linearidade intrínseca ao modelo matemático.

### 6.4.3 Adaptaçao no balanço de energia

Com base nos resultados obtidos anteriormente, observou-se uma progressiva melhora no ajuste das variáveis de saída, exceto para a temperatura da camisa. A estratégia de estimar a vazão de água e a temperatura inicial da camisa não foram eficazes para eliminar esse problema. Como já discutido a pequena passagem de água pela válvula globo, dificulta a medida de vazão de água e gera uma trajetória descontínua para essa variável não medida.

Destaca-se que o sensor de temperatura não está localizado no ponto exato da entrada do reator. Portanto, o valor da entrada da temperatura da camisa não reflete, de fato, o valor verdadeiro. Adicionalmente, ao longo da operação foi possível observar perturbações controladas e não controladas, como mudanças do *setpoint*, em que a válvula se mostrou lenta na abertura e no fechamento, tornando a interferência nas operações inevitável. Sendo assim, há grande imprecisão associada à variável  $F_c$ , principalmente devido a mudanças do *setpoint*.

Pelos motivos destacados anteriormente, optou-se por remover a equação do balanço de energia da camisa e, conseqüentemente, remover a temperatura da camisa do esquema de reconciliação de dados. Portanto, a variável  $T_c$  (Equação 6.4), antes

calculada pelo balanço de energia da camisa, passou a ser obtida diretamente da medida disponível na planta piloto pelo sensor localizado na saída da camisa. As condições de processo para esta simulação estão apresentadas na Tabela 6.6.

$$Q_T = UA(T - T_C) \quad (6.4)$$

Tabela 6.6: Condições de simulação sem o balanço de energia da camisa.

Condição inicial de operação	Valor (R1)	Valor (R2)	Faixa da estimacão
$T$	–	–	340,0 K – 345,0 K
$T_c$	359,95 K	349,65 K	Não estimado
$Te_c$	356,85 K	360,75 K	Não estimado
$F_c$	2,0 g/s	2,0 g/s	Não estimado
$Inib$	–	–	0,7 – 67,0 ppm
$UA$	–	–	$1,0 \cdot 10^{-1}$ – 100,0 cal/s.K
$UAa$	0,0 cal/s.K	0,0 cal/s.K	Não estimado

Os resultados das novas simulações estão apresentados nas Figuras 6.37 e 6.38. Observou-se uma nítida melhora no ajuste das variáveis de saída, temperatura e pressão do reator neste novo cenário. Dessa forma, nota-se que a remoção do balanço de energia da camisa resultou em desempenho muito superior na abordagem da janela expansível do reconciliador. Por outro lado, existem melhorias que podem ser incorporadas, a fim de melhorar ainda mais a reconciliação dos dados de temperatura do reator na primeira reação.

Observou-se a presença de descontinuidades na estimacão dos estados nas duas reações, possivelmente devido aos problemas de mudanças dos parâmetros do processo. A estratégia de utilizar todo banco de dados para as variáveis medidas, com a inclusão dos valores mais recentes, torna a otimização mais complexa e custosa. Além disso, a mudança dos parâmetros acaba se refletindo sobre toda a trajetória dinâmica do processo, e não apenas ao momento atual experimentado pela operação.

#### 6.4.4 Abordagem da janela móvel

Em grande parte dos processos químicos ocorrem mudanças nos parâmetros e nas condições operacionais ao longo do processo. De acordo com JANG *et al.* (1986), a técnica do horizonte ou da janela móvel permite que o modelo se adapte continuamente às mudanças do processo. A partir da melhor compreensão do sistema de polimerização do MMA, principalmente do comportamento dinâmico intrínseco da operação em batelada, fez-se a avaliação do desempenho da REDESP em um horizonte móvel de tamanho 5. Assim, a janela se movia a cada conjunto de 5 dados, acrescentando o valor mais recente ao conjunto e descartando o valor mais antigo.

A primeira etapa desta abordagem incluiu no modelo matemático o balanço de energia da camisa e a estimação do parâmetro  $F_c$ , a fim de avaliar se a mudança de abordagem tornava a reconciliação dos valores da temperatura da camisa mais sensível às variações do processo. Além disso, a adaptação termodinâmica discutida anteriormente foi mantida. As condições de simulação estão descritas na Tabela 6.7 e os resultados estão apresentados nas Figuras 6.39 e 6.40.

Tabela 6.7: Condições de simulação com janela móvel e balanço de energia na camisa

Condição inicial de operação	Valor (R1)	Valor (R2)	Faixa da estimação
$T$	—	—	330,0 K – 350,0 K
$T_c$	—	—	305,0 K – 360,0 K
$Te_c$	356,85 K	360,75 K	Não estimado
$F_c$	—	—	$1,0 \cdot 10^{-1} - 2,0$ g/s
$Inib$	—	—	0,7 – 67,0 ppm
$UA$	—	—	$1,0 \cdot 10^{-1} - 1,0 \cdot 10^2$ cal/s.K
$UAa$	0,0 cal/s.K	0,0 cal/s.K	Não estimado

Os resultados indicaram que a trajetória reconciliada se ajustou perfeitamente a trajetória medida em R1 para a temperatura e a pressão do reator (Figuras 6.39a e 6.40c), respectivamente. No entanto, não se pode dizer o mesmo para a temperatura da camisa Figura 6.39b. Além disso, o desempenho da reconciliação de dados de R2 foi considerado insatisfatório. Observou-se a existência de desvios acentuados entre os valores reconciliados e os medidos (Figura 6.40). Não foi possível estimar a vazão de água da camisa nas duas reações, talvez pela presença de ruídos e pela imprecisão na medida de  $F_C$ . Os outros parâmetros, UA e quantidade de inibidor, apresentaram um comportamento muito oscilatório em determinado momento. Adicionalmente, as descontinuidades prejudicaram a consistência destas estimações.

Portanto, a inclusão da temperatura da camisa como variável reconciliável nas condições da simulação não pareceu constituir uma escolha acertada (Figuras 6.39 e 6.40). Sendo assim, a próxima etapa do trabalho excluiu o balanço energético da camisa e as variáveis de saída consideradas foram apenas a temperatura e a pressão do reator. Esta adaptação já havia sido feita anteriormente na abordagem da janela expansível e as condições do modelo desta simulação estão descritas na Tabela 6.8.

Os resultados obtidos estão apresentados nas Figuras 6.41 e 6.42. Nota-se que o ajuste das variáveis reconciliadas na reação R1 pode ser considerado satisfatório, ao contrário da reação R2 que apresentou uma descontinuidade logo no início da otimização. Assim, percebe-se que a estratégia empregada se mostrou mais eficaz para reconciliação dos dados da primeira reação. Além disso, não foi possível estimar a quantidade de inibidor na reação R1, já que ocorreu uma completa dispersão dos valores preditos para cada intervalo de amostragem, comportamento também

Tabela 6.8: Condições de simulação com janela móvel e sem balanço de energia na camisa.

Condição inicial de operação	Valor (R1)	Valor (R2)	Faixa da estimação
$T$	–	–	335,0 K – 350,0 K
$T_c$	359,95 K	349,65 K	Não estimado
$Te_c$	356,85 K	360,75 K	Não estimado
$F_c$	2,0 g/s	2,0 g/s	Não estimado
$Inib$	–	–	0,7 – 67,0 ppm
$UA$	–	–	$1,0 \cdot 10^{-1} - 1,0 \cdot 10^3 \text{ cal/s.K}$
$UAa$	0,0 cal/s.K	0,0 cal/s.K	Não estimado

observado na reação R2, mas em menor proporção.

Por outro lado, uma trajetória de estimação bem definida, sem descontinuidades, pode ser observada para o parâmetro UA nas duas reações. É provável que este perfil de estimação esteja associado à dificuldade de troca térmica, devido à presença das incrustações na parede do reator em determinado momento da operação. Dessa forma, pode ser notado um perfil de aquecimento e resfriamento diferente em cada ponto do processo.

Observa-se que a estimação dos estados nas duas reações foi inconsistente, não sendo possível perceber qualquer alteração dos valores preditos, apesar do processo exibir um comportamento bastante dinâmico (Figuras 6.42e, 6.42f, 6.42g e 6.42h). Os resultados não fizeram sentido: a conversão se manteve nula e a massa molar média numérica e ponderal foi mantida em 100 g/mol. Estes valores poderiam ser aceitáveis apenas no início do procedimento de reconciliação. De fato, parece que a condição inicial dos estados não foi atualizada para as próximas janelas. No entanto essa questão foi revista e as justificativas para este resultado serão expostas a seguir.

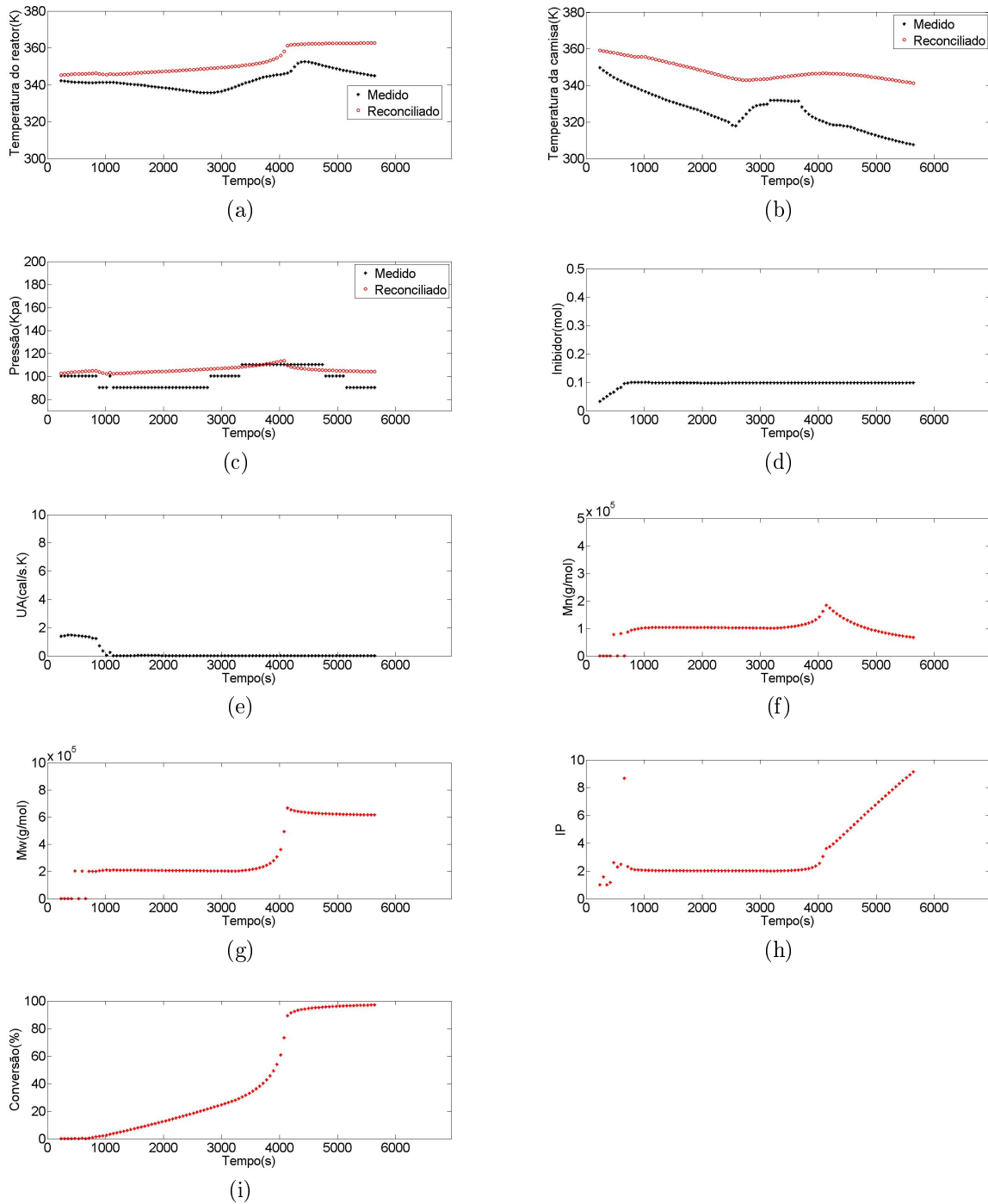


Figura 6.29: Perfis dinâmicos das variáveis de saída, dos parâmetros e dos estados para a primeira reação (R1).

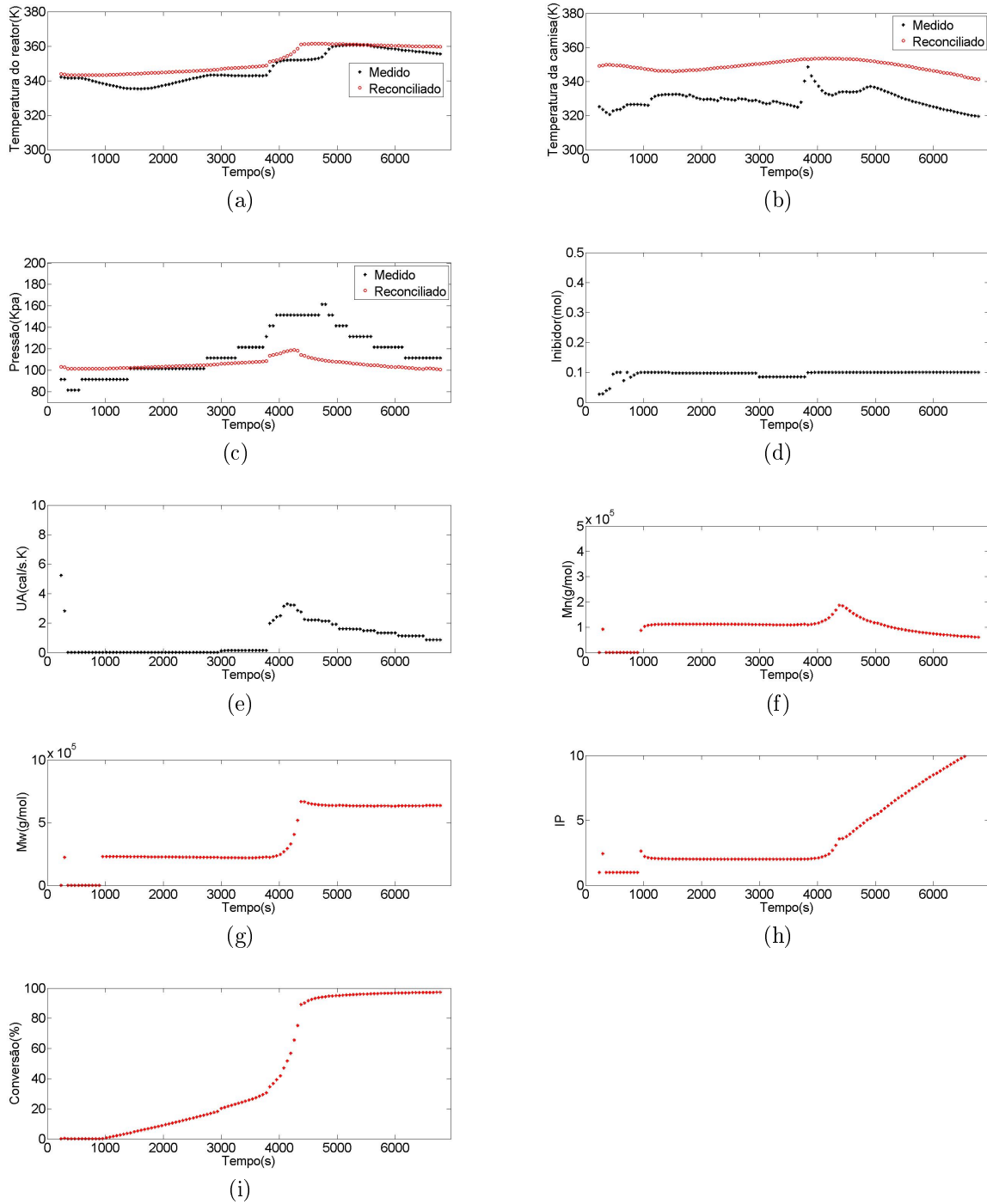


Figura 6.30: Perfis dinâmicos das variáveis de saída, dos parâmetros e dos estados para a segunda reação (R2).

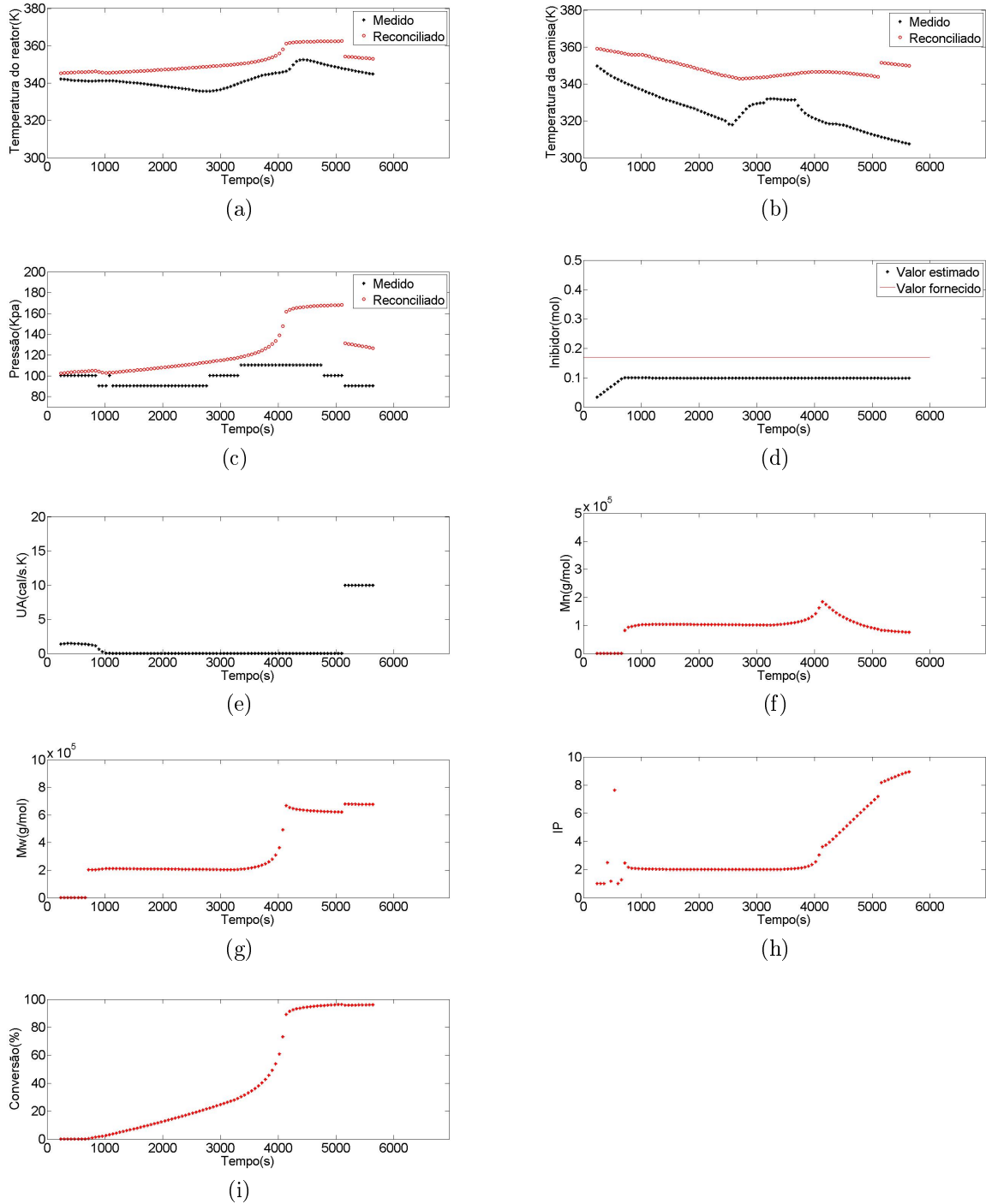


Figura 6.31: Perfis dinâmicos das variáveis de saída, dos parâmetros e dos estados para a primeira reação (R1), sem o termo de Flory no modelo matemático.

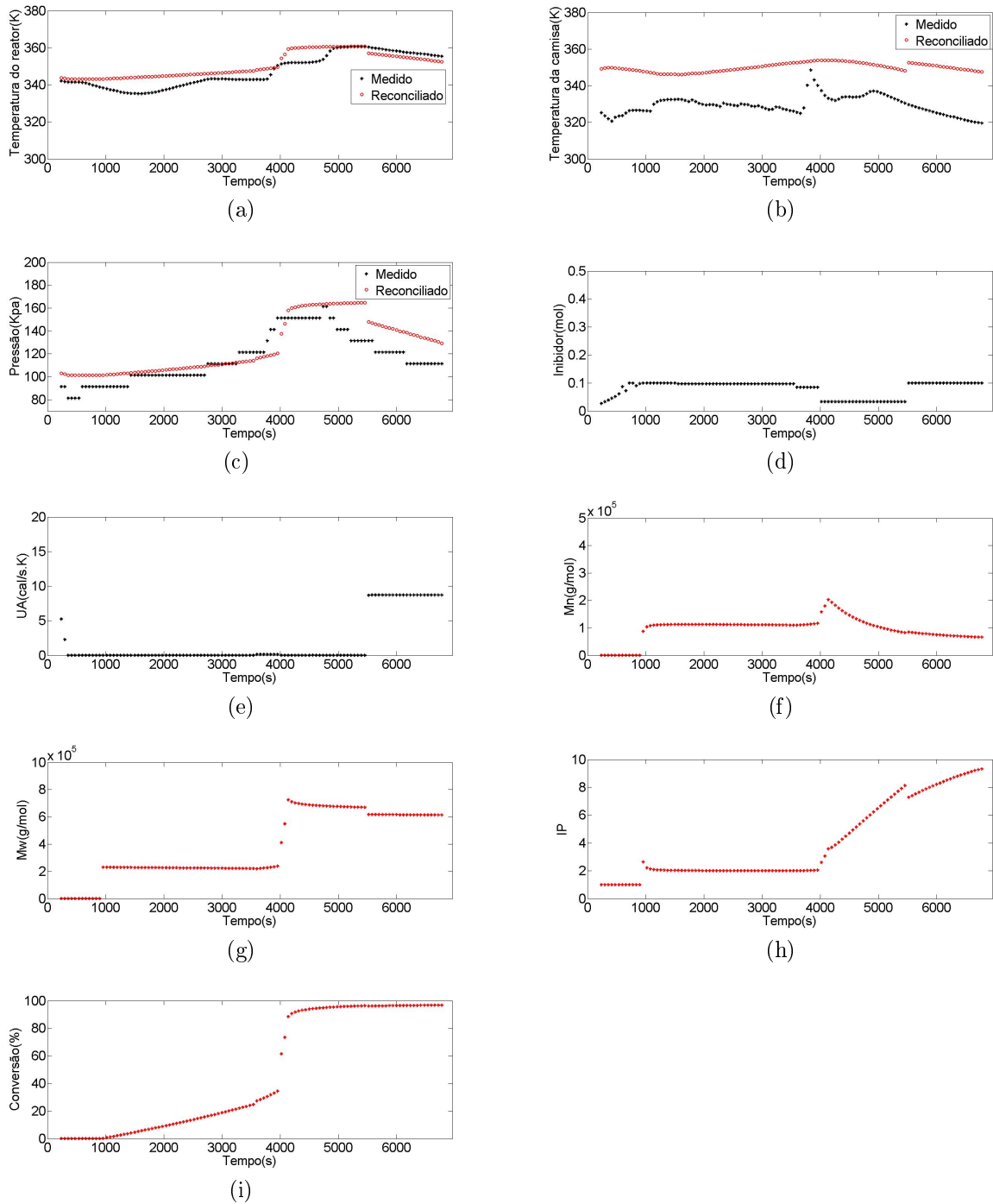


Figura 6.32: Perfis dinâmicos das variáveis de saída, dos parâmetros e dos estados para a segunda reação (R2), sem o termo de Flory no modelo matemático



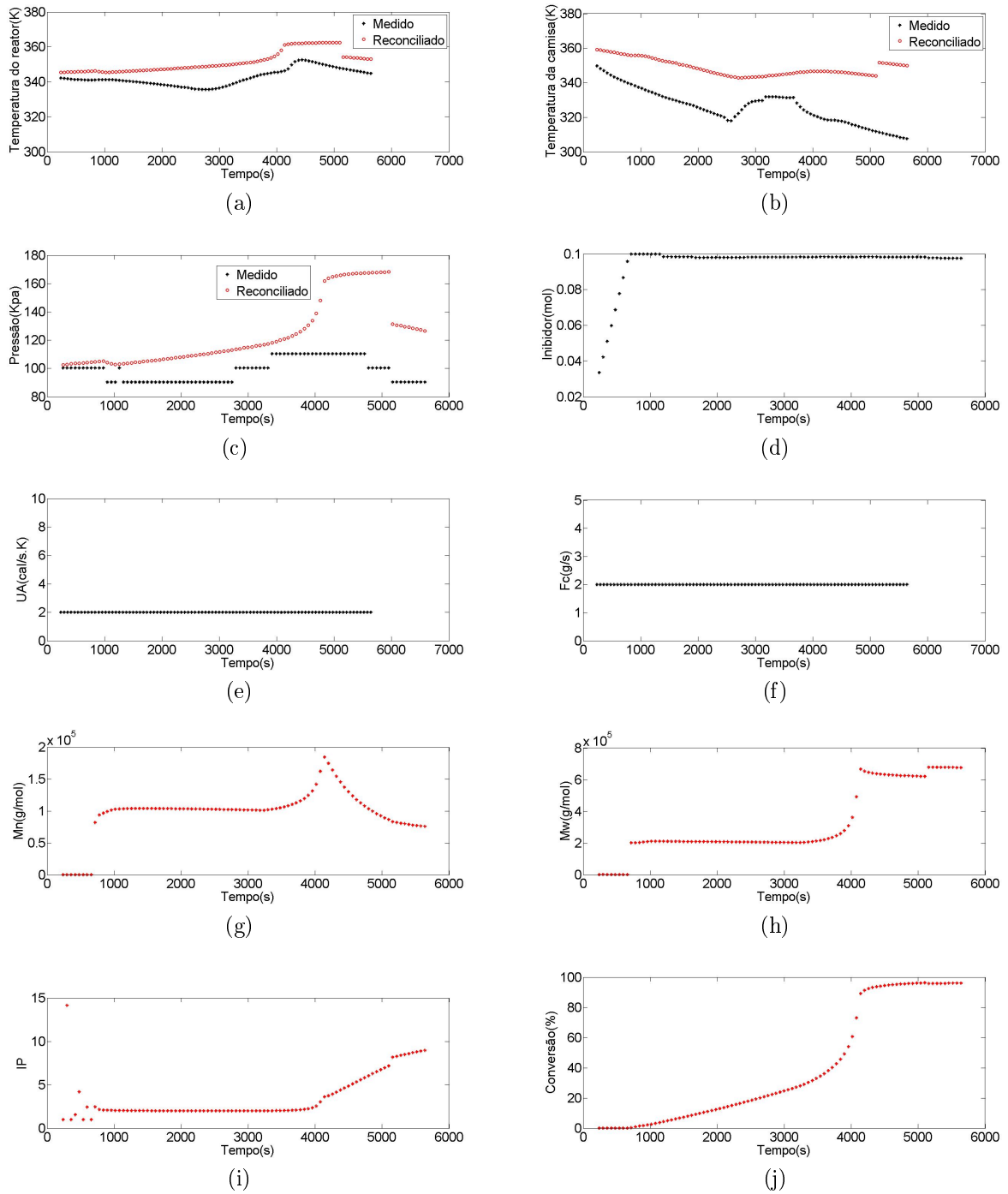


Figura 6.33: Perfis dinâmicos das variáveis de saída, dos parâmetros e dos estados para a primeira reação (R1), com estimação de  $F_c$ .

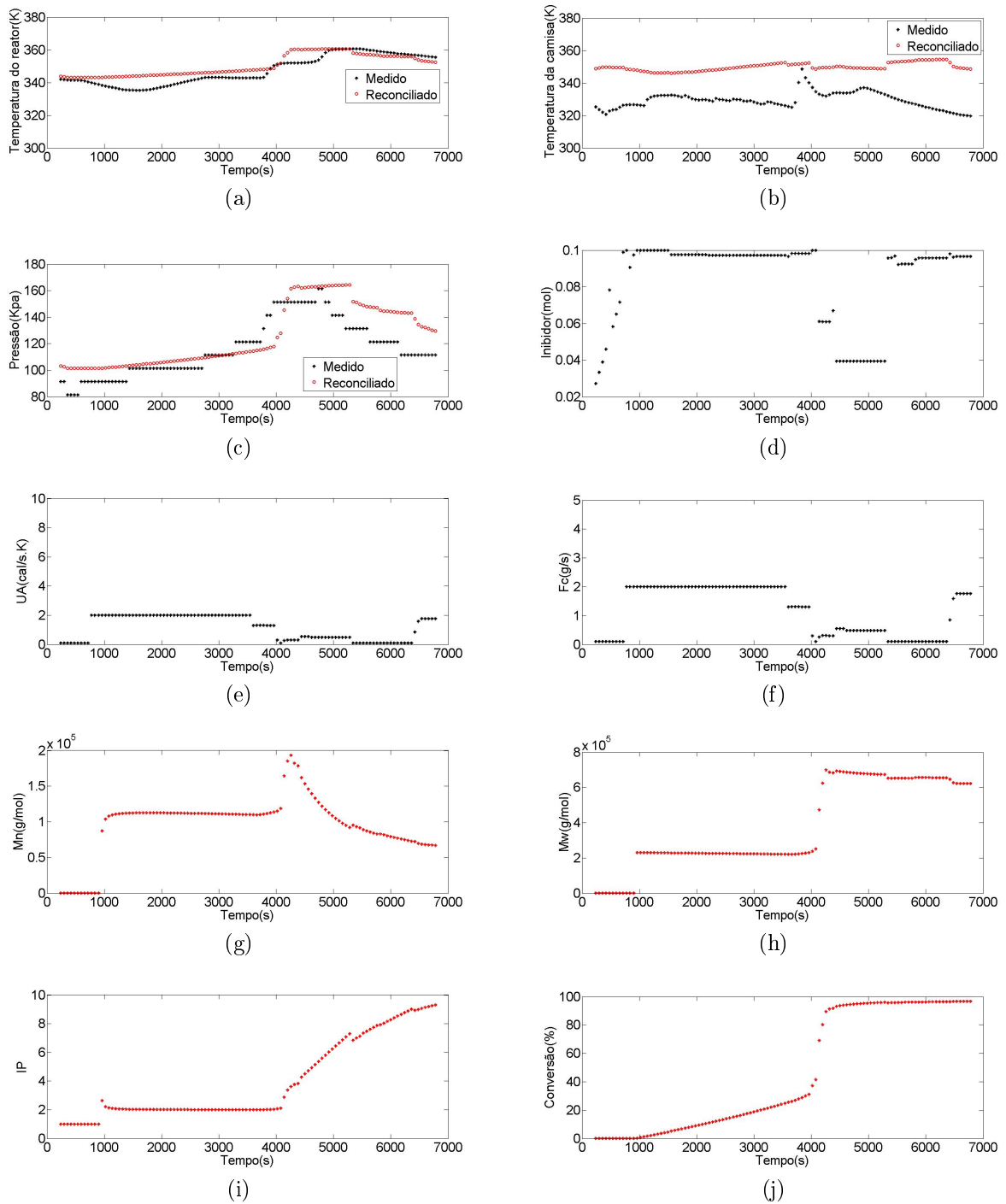


Figura 6.34: Perfis dinâmicos das variáveis de saída, dos parâmetros e dos estados para a segunda reação (R2), com estimação de  $F_c$ .

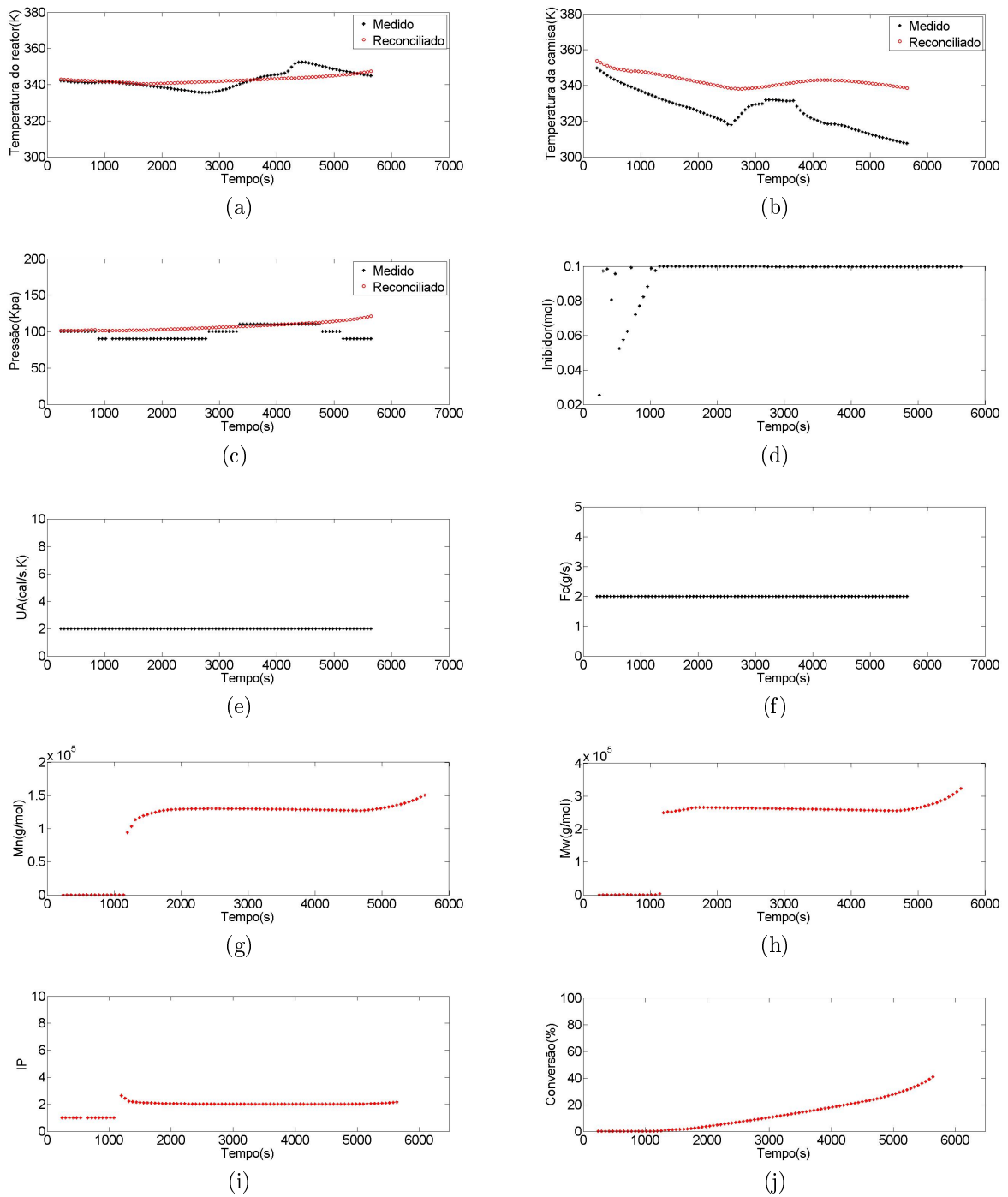


Figura 6.35: Perfis dinâmicos das variáveis de saída, dos parâmetros e dos estados para a primeira reação (R1), com estimativa de temperatura inicial.

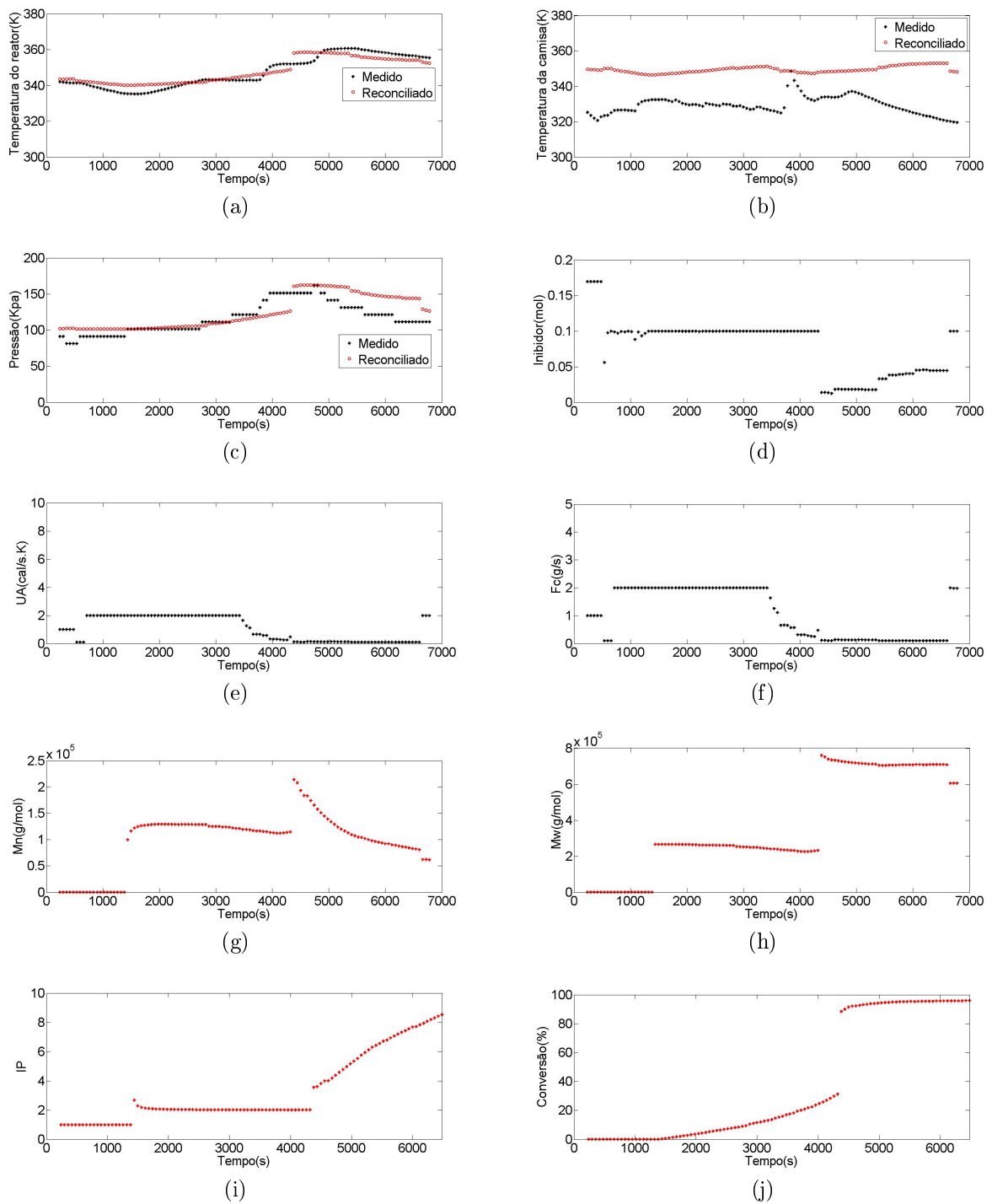
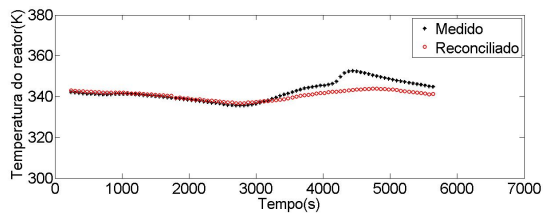
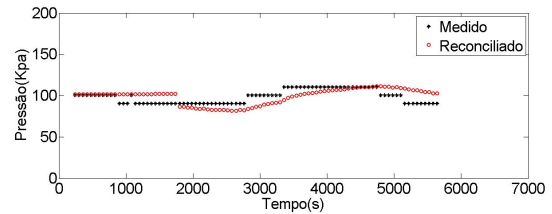


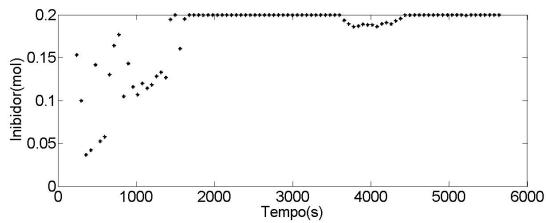
Figura 6.36: Perfis dinâmicos das variáveis de saída, dos parâmetros e dos estados para a segunda reação (R2), com estimativa de temperatura inicial.



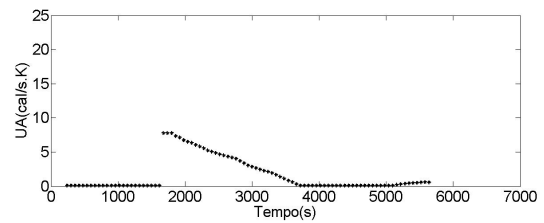
(a)



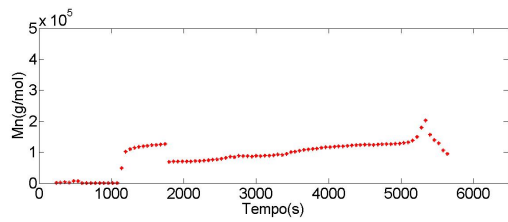
(b)



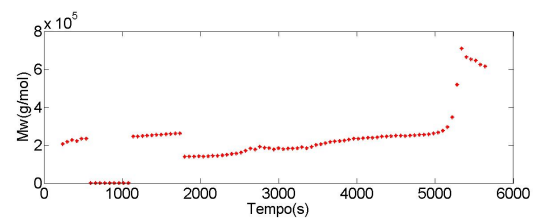
(c)



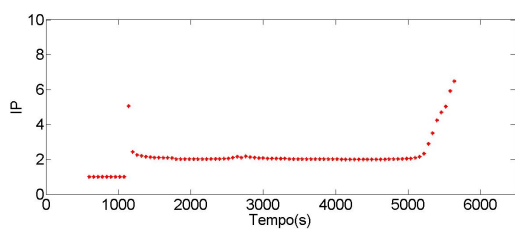
(d)



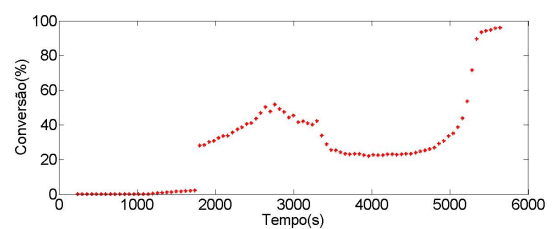
(e)



(f)



(g)



(h)

Figura 6.37: Perfis dinâmicos das variáveis de saída, dos parâmetros e dos estados para a primeira reação (R1), sem o balanço de energia da camisa.

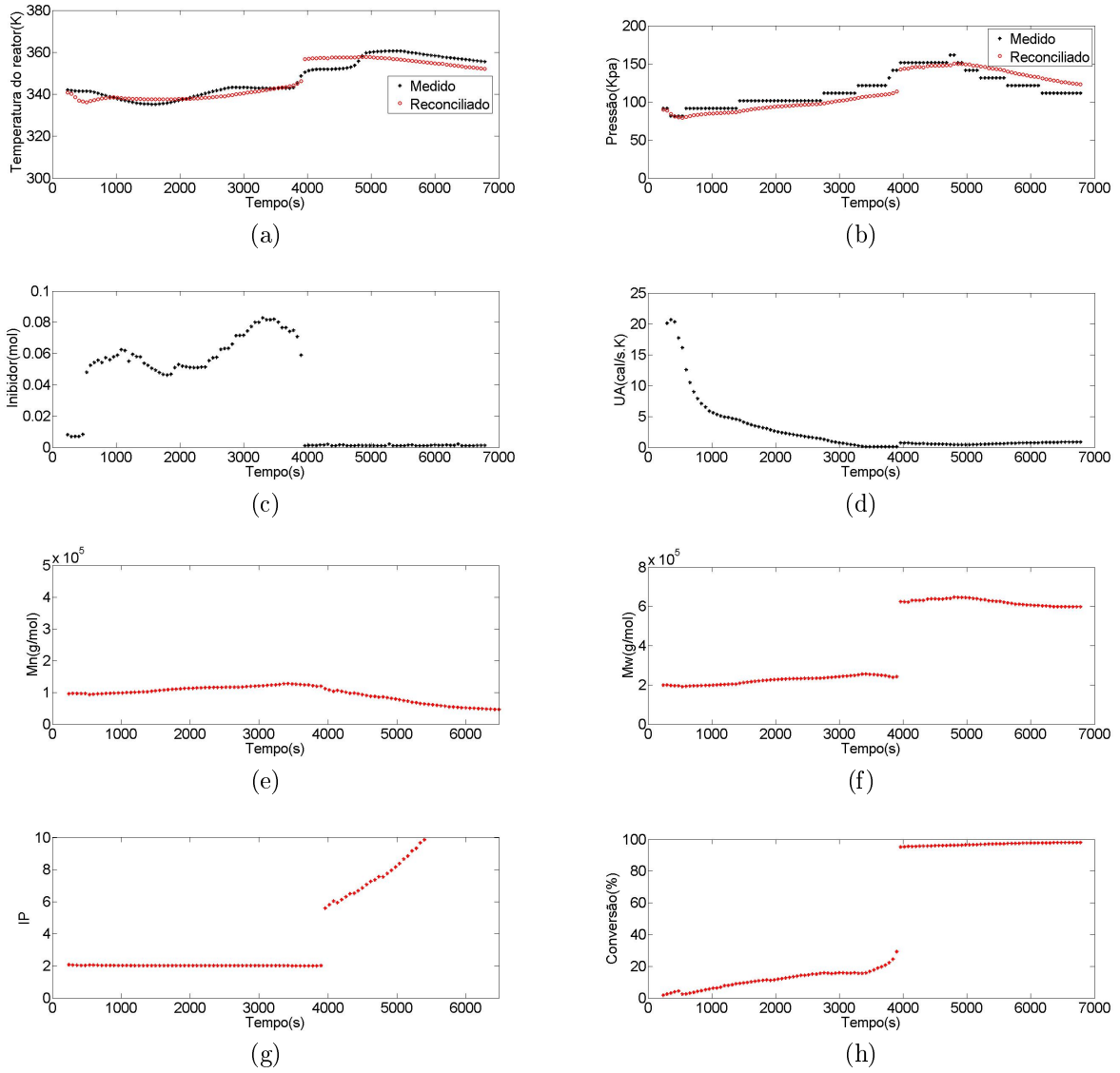
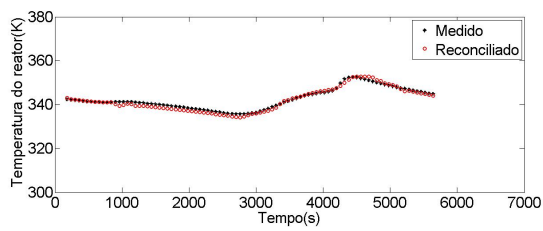
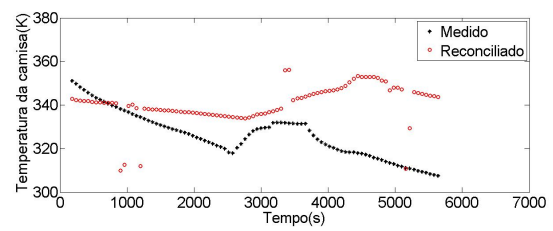


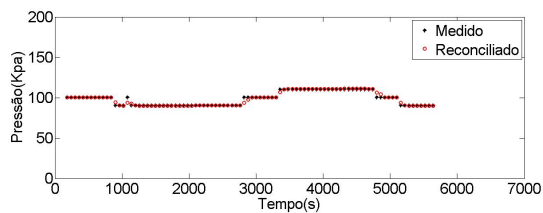
Figura 6.38: Perfis dinâmicos das variáveis de saída, dos parâmetros e dos estados para a segunda reação (R2), sem o balanço de energia da camisa.



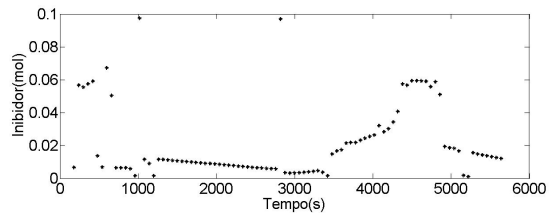
(a)



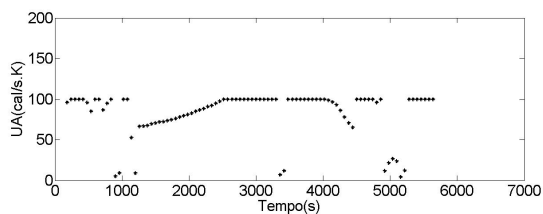
(b)



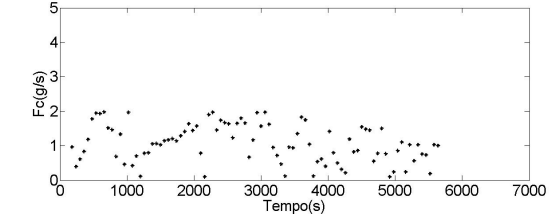
(c)



(d)

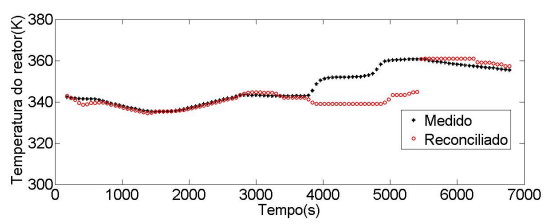


(e)

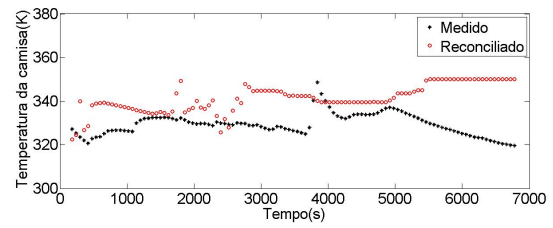


(f)

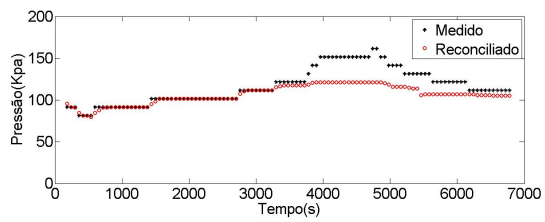
Figura 6.39: Perfis dinâmicos das variáveis de saída e dos parâmetros para a primeira reação (R1), com janela móvel e balanço de energia na camisa.



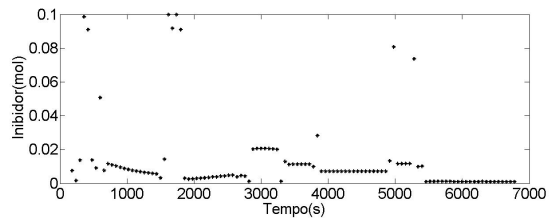
(a)



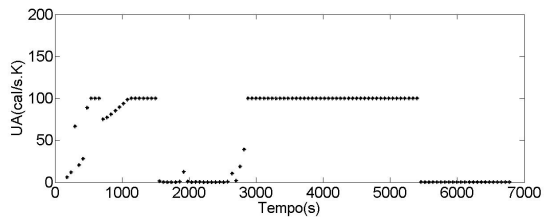
(b)



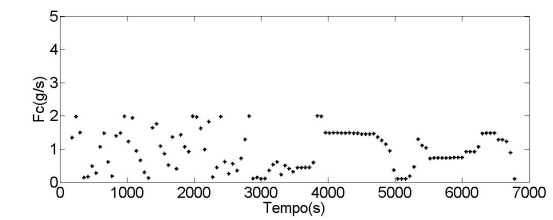
(c)



(d)



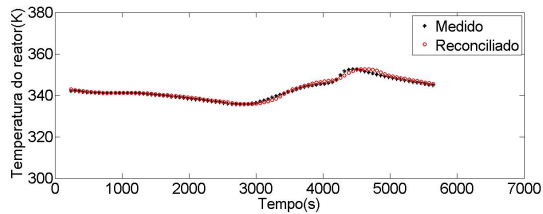
(e)



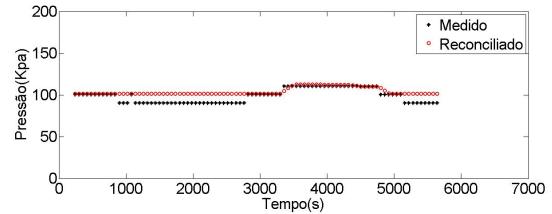
(f)

Figura 6.40: Perfis dinâmicos das variáveis de saída e dos parâmetros para a segunda reação (R2), com janela móvel e balanço de energia na camisa.

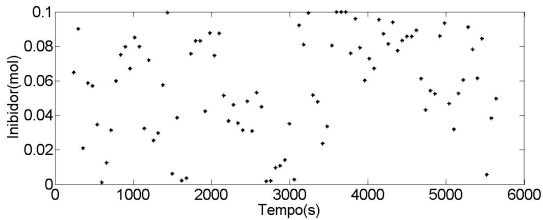




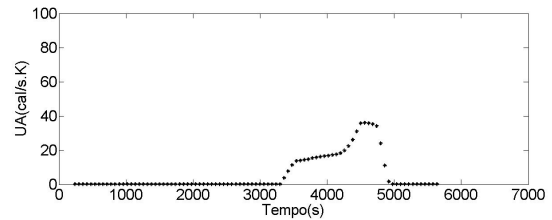
(a)



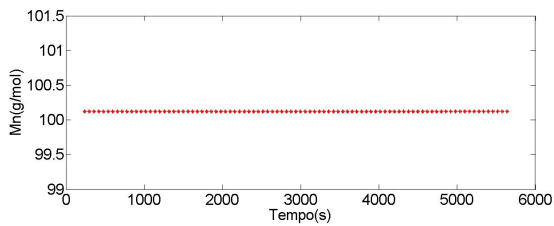
(b)



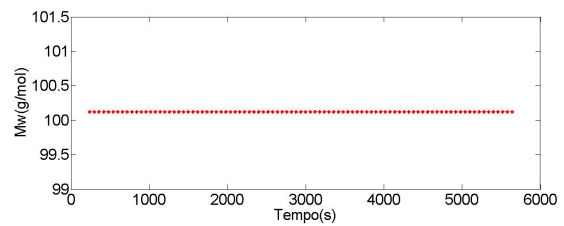
(c)



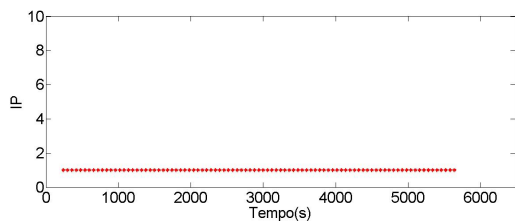
(d)



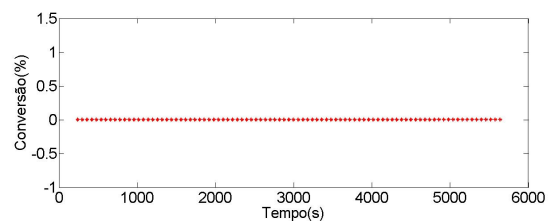
(e)



(f)

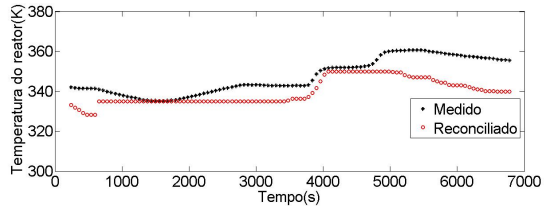


(g)

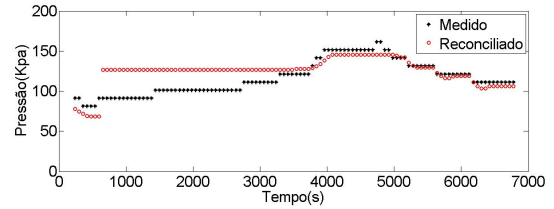


(h)

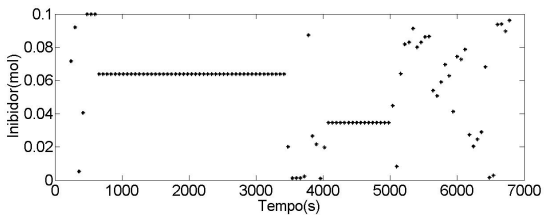
Figura 6.41: Perfis das variáveis de saída, dos parâmetros e dos estados para a primeira reação (R1), com janela móvel e sem balanço de energia na camisa.



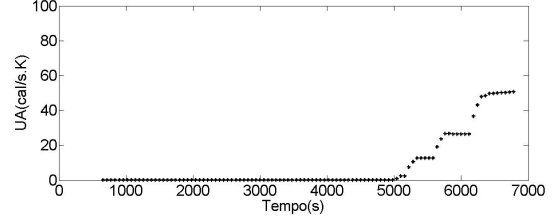
(a)



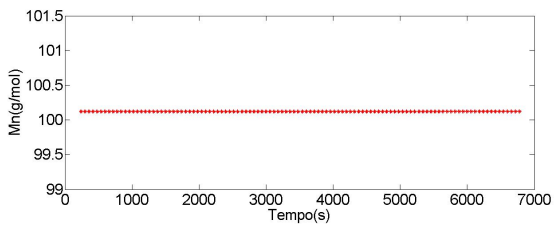
(b)



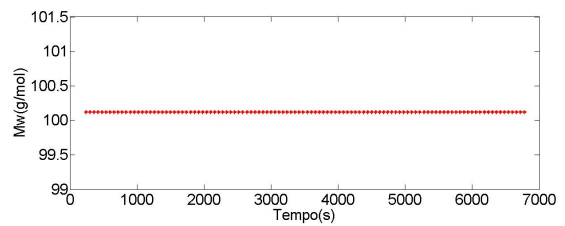
(c)



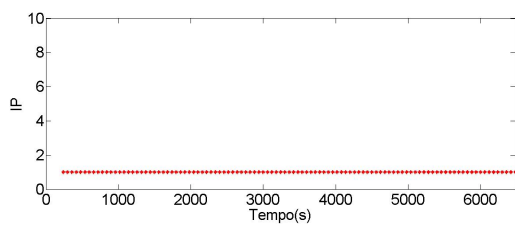
(d)



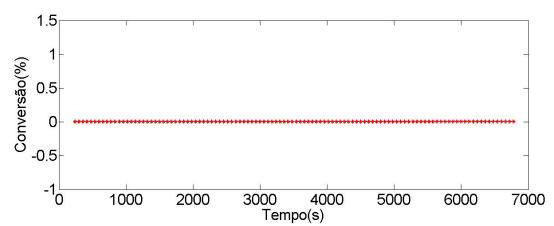
(e)



(f)



(g)



(h)

Figura 6.42: Perfis das variáveis de saída, dos parâmetros e dos estados para a segunda reação (R2), com janela móvel e sem balanço de energia na camisa.

### 6.4.5 Solução proposta

Resumidamente, as simulações anteriores indicaram um mau desempenho da estimação dos estados, por horizonte móvel, além de um desajuste entre os dados medidos e preditos da temperatura da camisa nas duas abordagens de janela sugeridas. Avaliando o resultado da simulação anterior (Figura 6.42), constatou-se a deficiente caracterização do sistema em batelada, devido à baixa sensibilidade da receita diante das condições do processo; ou seja, não se notou o consumo do monômero e nem a formação do polímero, novas condições de simulação precisavam ser propostas e estão apresentadas na Tabela 6.9.

Tabela 6.9: Condições de simulação com a janela móvel e sem inibidor.

Reações	Condição inicial de operação	Valor	Faixa da estimação
R1	$T$	–	$335,0 K - 350,0 K$
R2	$T$	–	$335,0 K - 360,0 K$
R3	$T$	–	$335,0 K - 350,0 K$
R1	$T_c$	–	$300,0 K - 360,0 K$
R2	$T_c$	–	$320,0 K - 360,0 K$
R3	$T_c$	–	$298,0 K - 330,0 K$
R1	$UA$	–	$1,0 \cdot 10^{-1} - 1,0 \cdot 10^3 \text{ cal/s.K}$
R1	$UA$	–	$1,0 \cdot 10^{-1} - 1,0 \cdot 10^3 \text{ cal/s.K}$
R3	$UA$	–	$1,0 \cdot 10^{-1} - 1,0 \cdot 10^2 \text{ cal/s.K}$
R1	$Te_c$	$356,85 K$	Não estimado
R2	$Te_c$	$360,75 K$	Não estimado
R3	$Te_c$	$373,05 K$	Não estimado
R1	$F_c$	$2,0 \text{ g/s}$	Não estimado
R2	$F_c$	$2,0 \text{ g/s}$	Não estimado
R3	$F_c$	$2,0 \text{ g/s}$	Não estimado
R1	$UAa$	$0,0 \text{ cal/s.K}$	Não estimado
R2	$UAa$	$0,0 \text{ cal/s.K}$	Não estimado
R3	$UAa$	$0,0 \text{ cal/s.K}$	Não estimado

A análise anterior exigiu a revisão do código de programação e a identificação de causa de tais problemas. Foi importante constatar que estimar a quantidade de inibidor a cada janela não é correto numa estratégia móvel, pois esta espécie encontra-se presente e deve ser estimada apenas no início do processo. A presença de inibidor no meio diminui a quantidade de iniciador disponível e a reação é desencadeada quando o inibidor é consumido. Por isso, a estimação a cada janela de uma quantidade de inibidor não permite que a polimerização avance. Dessa forma, numa estratégia de janela móvel, não faz sentido estimar a presença de inibidor, com a exceção da primeira janela operacional. Percebeu-se que o desempenho da reconci-

liação foi consideravelmente melhor e que as estimações dos estados apresentaram resultados muito satisfatórios nas duas reações, inclusive para a reconciliação dos dados da temperatura da camisa, quando a estimativa da quantidade de inibidor foi removida (Figuras 6.44 e 6.45).

O próximo passo foi repetir o procedimento de REDESP na ausência do inibidor para a operação padrão (R3) da planta piloto. Os resultados continuaram satisfatórios, tornando possível o monitoramento das variáveis de segurança do processo (Figuras 6.46a, 6.46b e 6.46c) e das propriedades finais da resina (Figuras 6.46e, 6.46f, 6.46g e 6.46h). O parâmetro UA apresentou uma trajetória de estimativa bem definida, por causa do gradiente de troca térmica existente no reator, conforme discutido anteriormente (Figura 6.46d). É muito importante observar em todos os casos que as trajetórias de UA são muito similares, apresentando valores decrescentes ao longo da reação. Esse comportamento sugere a ocorrência de incrustações no reator como se observa na Figura 6.43 ou mudanças expressivas na viscosidade do meio ao longo do tempo.

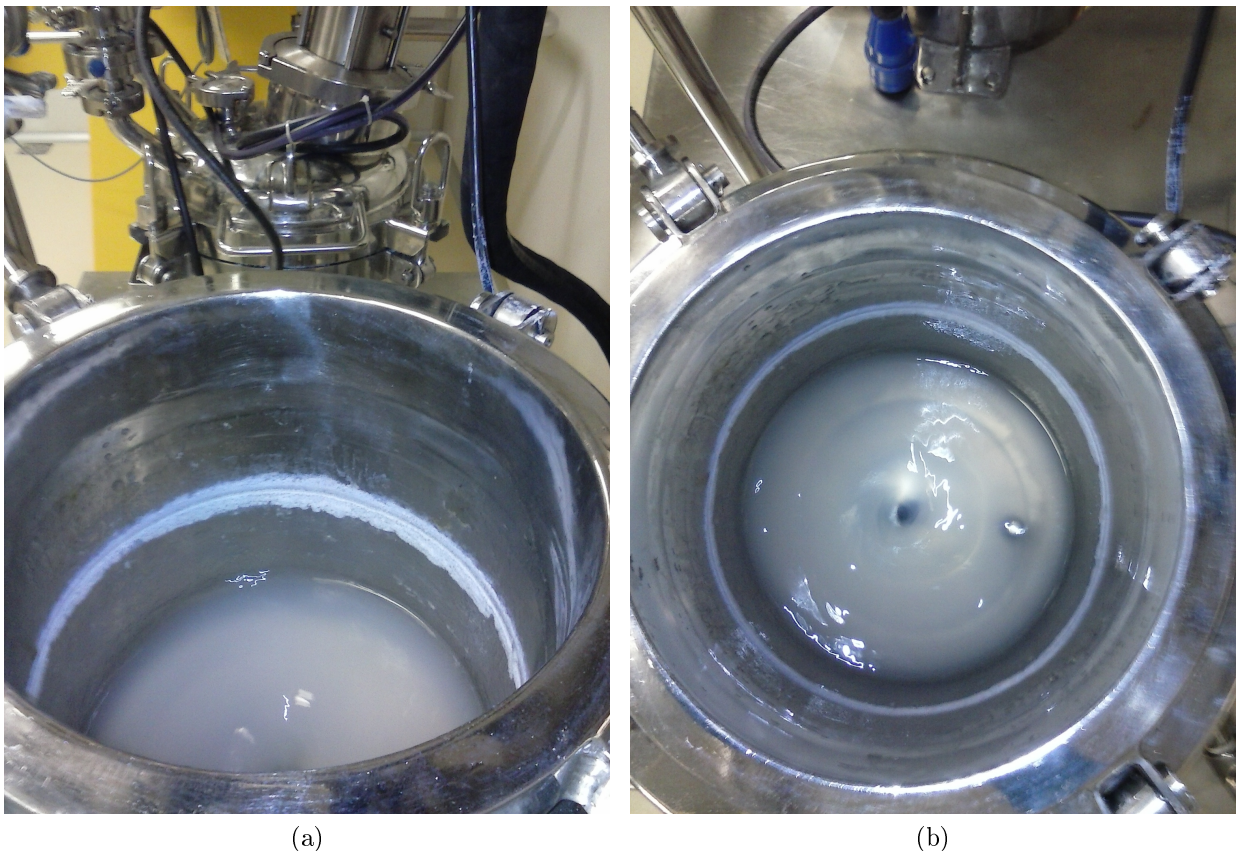


Figura 6.43: Incrustação do reator após a reação de polimerização (R3), vista lateral (a) e superior (b).

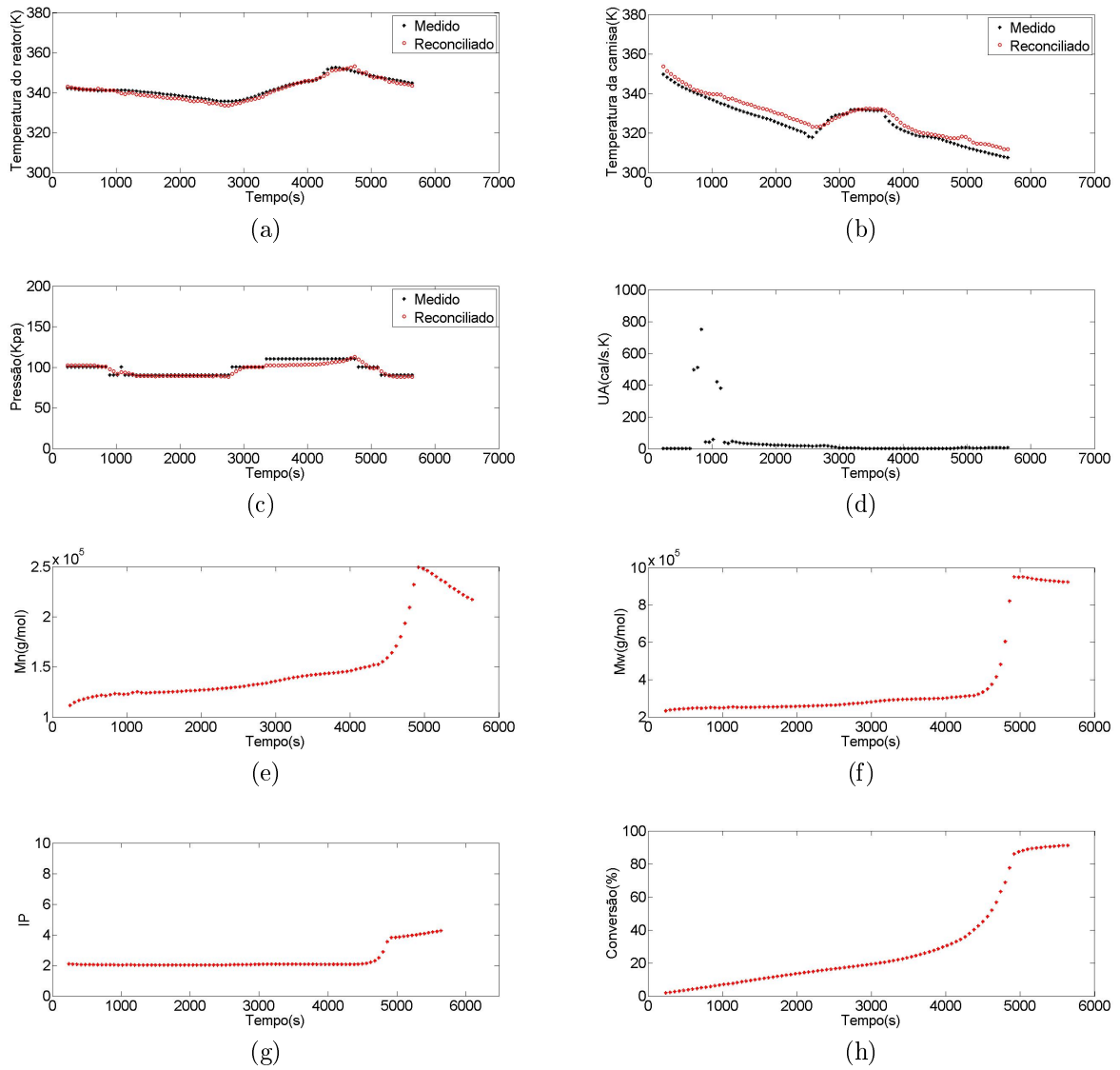


Figura 6.44: Perfis dinâmicos das variáveis de saída, dos parâmetros e dos estados para a primeira reação (R1), com a janela móvel e sem inibidor.

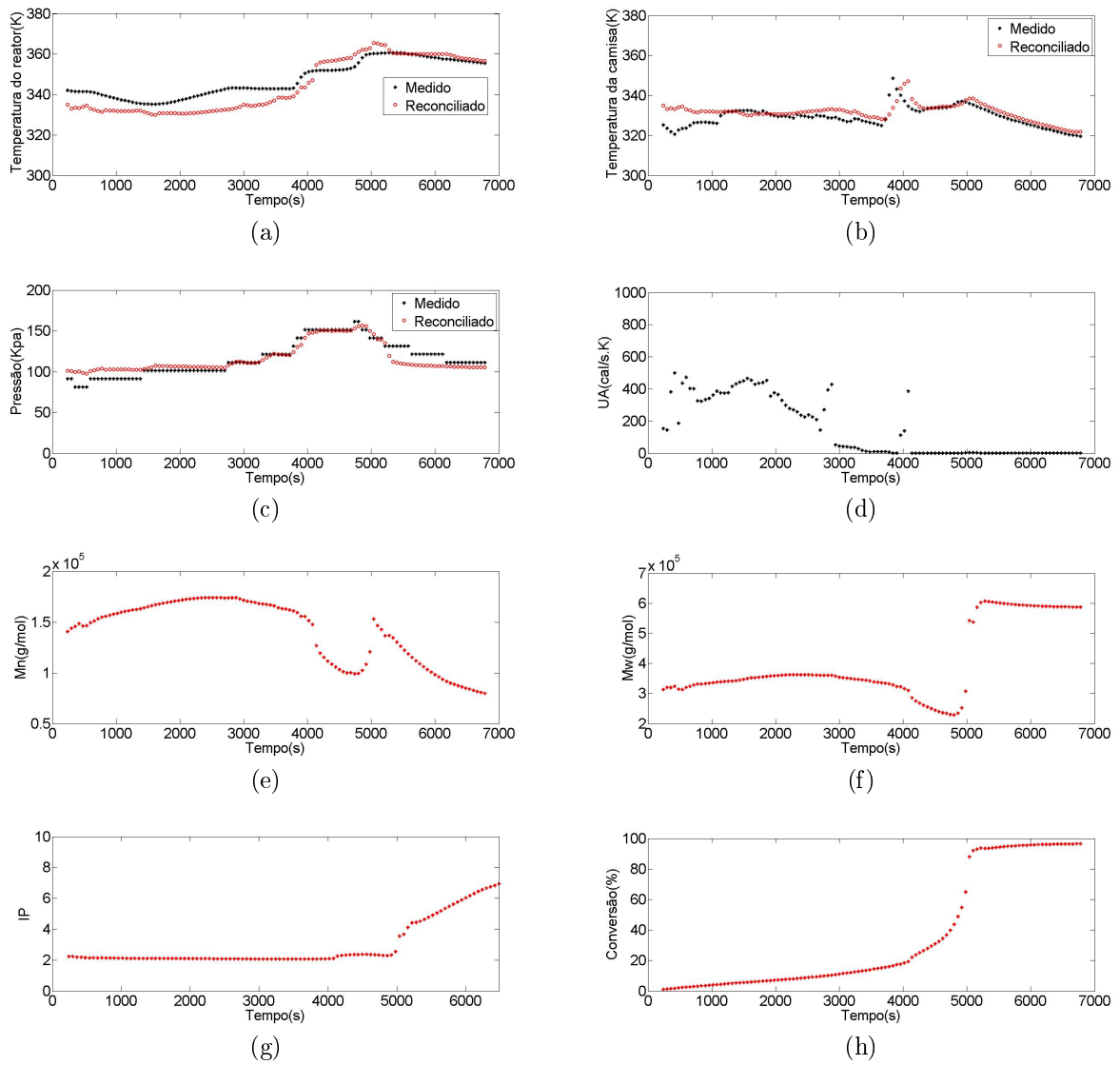


Figura 6.45: Perfis dinâmicos das variáveis de saída, dos parâmetros e dos estados para a segunda reação (R2), com a janela móvel e sem inibidor.

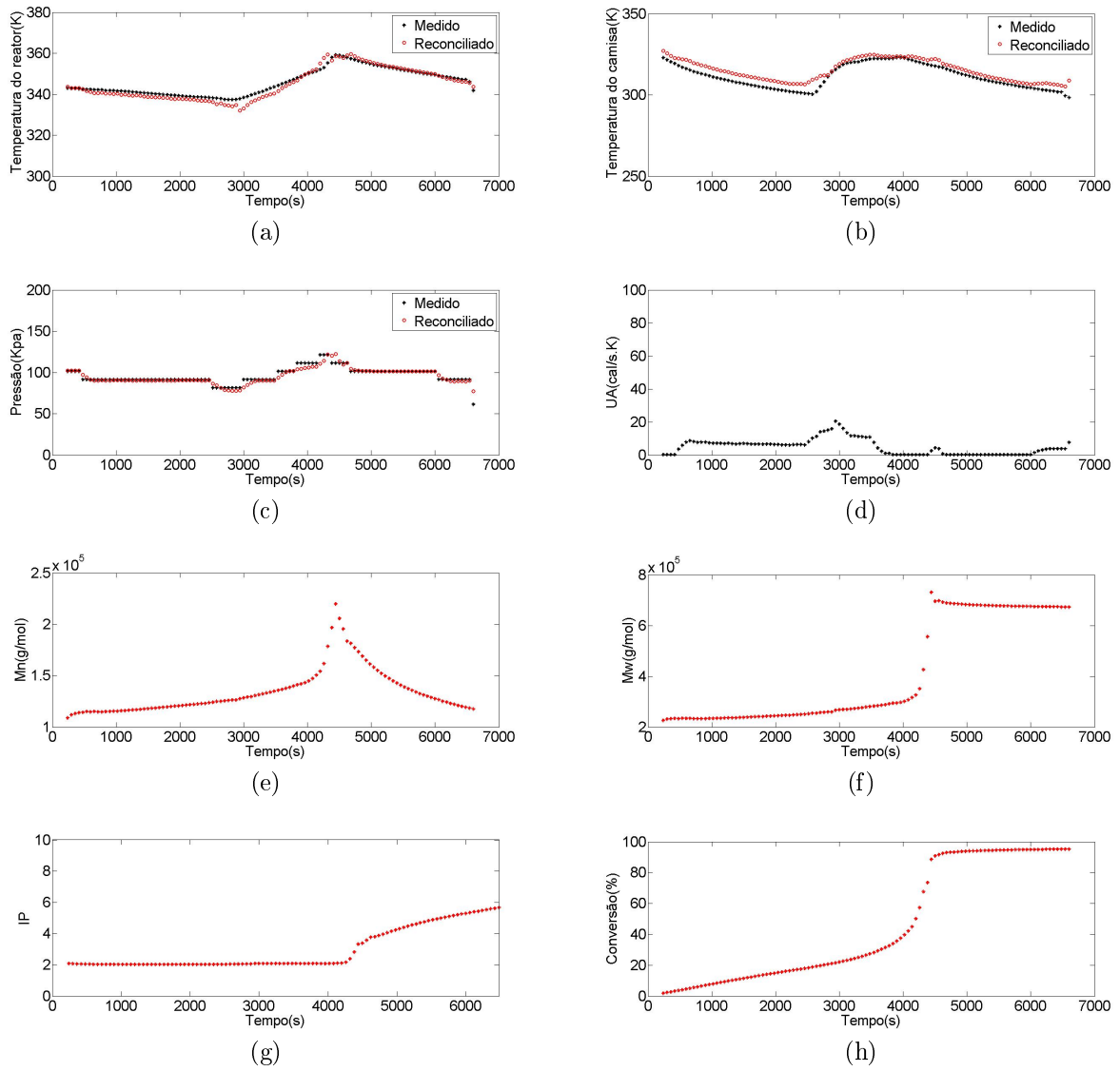


Figura 6.46: Perfis dinâmicos das variáveis de saída, dos parâmetros e dos estados para a terceira reação (R3), com a janela móvel e sem inibidor.

## 6.4.6 Estudos independentes de validação

Com o êxito obtido na última implementação, foi possível validar os resultados das variáveis de qualidade previstas por simulação computacional para as três corridas efetuadas na planta piloto. Caso o modelo matemático seja validado também para estas variáveis de interesse, torna-se viável a sua aplicação como *softsensor*, visando ao monitoramento da reação de polimerização e da evolução das propriedades do polímero (massas molares médias, índice de polidispersão e conversão) a partir das variáveis de processo medidas (temperatura e pressão).

Tabela 6.10: Validação das propriedades de interesse do PMMA

Simulações	Variáveis de qualidade	R1	R2	R3
Dados Experimentais	Conversão(%)	97,02	100,00	97,57
	Mn(g/mol)	$3,18 \cdot 10^5$	$2,87 \cdot 10^5$	$1,79 \cdot 10^5$
	Mw(g/mol)	$1,07 \cdot 10^6$	$7,44 \cdot 10^5$	$1,11 \cdot 10^6$
	IP	3,36	2,60	6,22
Dados Simulados	Conversão(%)	91,22	96,50	95,25
	Mn(g/mol)	$2,49 \cdot 10^5$	$1,52 \cdot 10^5$	$2,20 \cdot 10^5$
	Mw(g/mol)	$9,50 \cdot 10^5$	$5,98 \cdot 10^5$	$6,73 \cdot 10^5$
	IP	2,89	2,73	2,82
Erro(%)	Conversão(%)	5,98	0,54	0,02
	Mn(g/mol)	21,43	47,01	18,68
	Mw(g/mol)	10,97	19,68	39,49
	IP	14,06	4,99	54,61

Os resultados apresentados na Tabela 6.10 indicaram que o valor da conversão e da massa molar média ponderal se mantiveram próximos dos valores experimentais (erro inferior a 11%) para R1. Os valores simulados de massas molares diferiram significativamente dos valores desejados na segunda e na terceira reação. Especificamente, na terceira reação ocorreu um problema com o preparo da amostra, tendo o procedimento sido repetido três vezes para reinjeção no equipamento. No entanto, foi percebido um desajuste da linha de base do cromatógrafo, dificultando a detecção dos picos e tornando-a bastante sujeita aos erros experimentais.

É válido destacar acerca do alto grau de incerteza associado às medições de Mn e IP. O equipamento apresenta uma forte sensibilidade à presença de impurezas e este fator contribui para o alto valor do erro, admitindo como sendo da ordem de 20% para estas variáveis. Além disso, é possível perceber uma queda no valor de Mn e acréscimo de IP a partir de determinado instante para as simulações estudadas. Por isso, foi registrado o valor de Mn relativo ao pico das Figuras 6.44, 6.45 e 6.46 e neste instante foi registrado o valor de IP. Este foi o procedimento adotado no preenchimento da Tabela 6.10. Essas mudanças podem estar associadas à correlação do



efeito vítreo ou à queda da concentração de monômero no meio, ajudando a explicar o desvio tendencioso para menos das massas molares médias e de conversão no final do processo. Apesar disso, as estimativas obtidas podem ser consideradas boas porque capturaram as tendências do processo (em outras palavras, dados simulados e experimentais variam na mesma direção).

Foi também surpreendente perceber a ampla variação do coeficiente de troca térmica em um sistema reacional pequeno (reator de 15 L) para um curto intervalo de tempo (90 minutos) nas reações realizadas. Talvez nos sistemas que exibam perfis de alimentação por longos tempos, a variação expressiva de UA seja esperada. No entanto, na operação em batelada e curta, espera-se pequena (ou nula) variação de UA. Em geral, a diminuição de UA tende a aumentar a temperatura do reator e, conseqüentemente, as taxas de reação e conversão. Por outro lado, valores elevados de temperatura podem contribuir para a degradação do produto, aumento rápido da viscosidade do meio e formação de uma camada de polímero incrustado na área de troca de calor. Portanto, este é um parâmetro fundamental que pode afetar praticamente todas as variáveis do processo e requer uma análise crítica.

Nesse sentido, a estratégia desenvolvida foi avaliar a trajetória dos valores preditos pelo reconciliador em dois casos. Inicialmente, foi feito o teste com água pura (6 kg) e registraram os dados de temperatura do reator e da camisa. Estes dados foram comparados com os valores reconciliados, sendo o parâmetro UA estimado. Em seguida, o teste foi repetido com uma suspensão de água (4,5 kg) e PMMA (1,5 kg) e o procedimento foi repetido.

A análise das trajetórias de UA foram feitas a partir do seguinte princípio: caso o comportamento de UA seja idêntico nos dois testes, a trajetória de UA pode não estar sendo influenciada pela capacidade de troca térmica do meio e o fenômeno observado nas simulações configura um provável problema de incrustação do reator. Por outro lado, caso haja alguma mudança na trajetória de UA para os dois testes, pode-se atribuir ao meio reacional parte de influência sobre a trajetória da troca térmica. De acordo com os resultados apresentados nas Figuras 6.47, 6.49, 6.50 e 6.52 ocorrem variações expressivas de UA que podem ser atribuídas ao meio reacional. Inicialmente, a camisa de aquecimento é ligada, provocando um aumento da temperatura do reator, sendo desligada a seguir, com o intuito de resfriar o meio como mostrado nas Figuras 6.48 e 6.51. Observou-se na Figura 6.49 que a capacidade de troca térmica do reator com a camisa, tanto no aquecimento quanto no resfriamento, era baixa e em torno de 0,2 cal/s.K.

Por outro lado, quando o meio reacional foi a solução polimérica, o valor de UA foi mantido próximo a zero até determinado momento. Resultados apontam que as condições do meio se alteram tornando-o mais propício para trocar calor em determinado instante, fato não esperado, mas observado pela alteração de UA acima

de 4500 segundos (Figura 6.52).

Inúmeros são os fatores que influenciam as trajetórias de UA, tais como a condutividade térmica do material, a agitação, a densidade, a viscosidade e a tensão interfacial das fases. Portanto, existe uma imbricada relação entre estes fatores e a atuação no tempo, não sendo possível fazer uma análise acurada sem levar em conta todos estes fatores, ainda mais que alguns destes fatores não estão considerados no balanço de energia do modelo estudado.

No entanto, nesta análise foi possível constatar que as mudanças de UA podem ser atribuídas ao menos em parte às mudanças do meio polimérico. As incrustações podem também estar presentes, mas não de forma significativa, como foi observado na unidade.

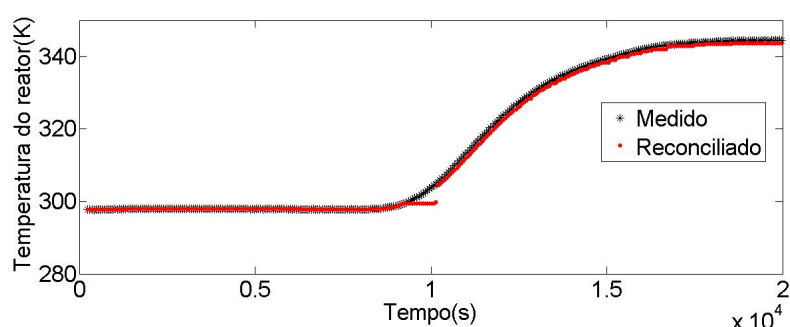


Figura 6.47: Perfil dinâmico da temperatura do reator para o teste com água pura.

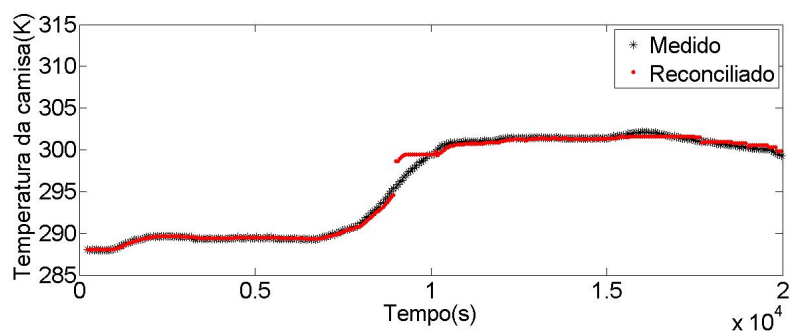


Figura 6.48: Perfil dinâmico da temperatura da camisa para o teste com água pura.

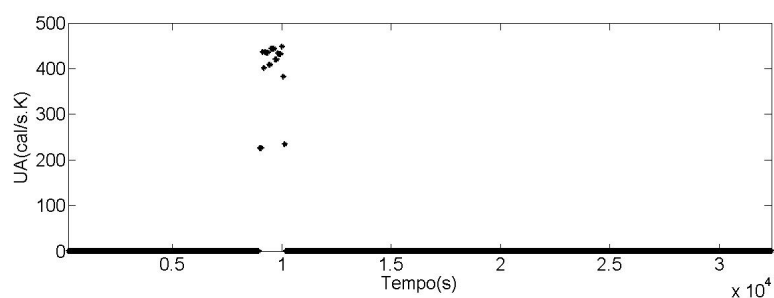


Figura 6.49: Perfil dinâmico do parâmetro UA para o teste com água pura.

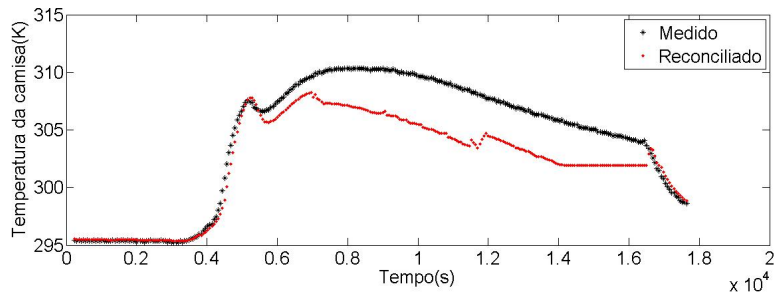


Figura 6.50: Perfil dinâmico da temperatura do reator para o teste com água e polímero.

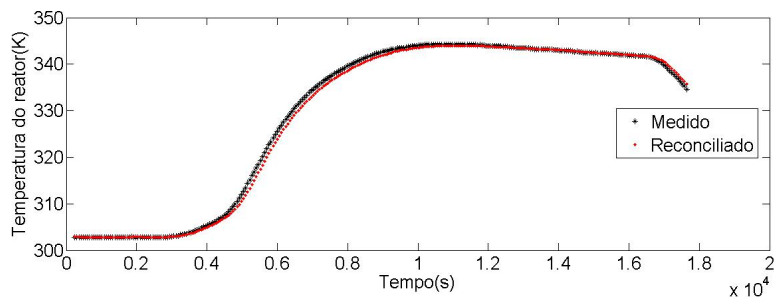


Figura 6.51: Perfil dinâmico da temperatura da camisa para o teste com água e polímero.

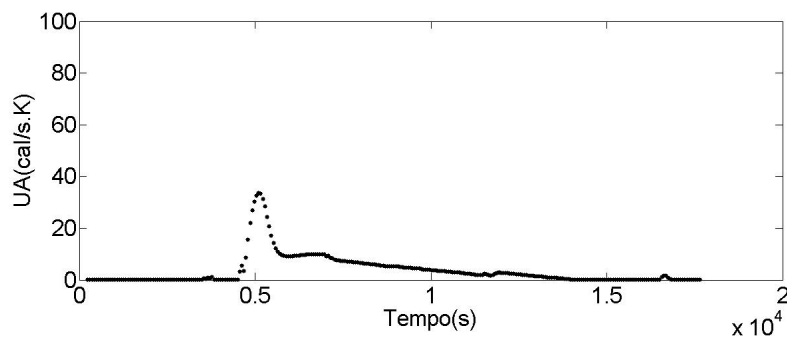


Figura 6.52: Perfil dinâmico do parâmetro UA para o teste com água e polímero.

# Capítulo 7

## Conclusões

Neste trabalho foi desenvolvido um procedimento para reconciliação de dados e estimação simultânea dos parâmetros em uma unidade de polimerização do metacrilato de metila em suspensão, a partir de um modelo fenomenológico do processo. A estimação dos estados atuais do processo foi possível, permitindo monitorar as propriedades de interesse da resina, mantendo-as atualizadas em relação às mudanças nas condições de operação. Em particular, foi analisada a influência de incertezas da receita, do efeito gel e das variáveis de medida na estimação dos parâmetros, ficando claro que as medidas de temperatura e pressão do reator são críticas para o bom desempenho do reconciliador.

Estudos de reconciliação mostraram a importante tarefa de obter medidas redundantes para o ajuste dos dados de processo, principalmente na presença de erros sistemáticos. Uma medida imediata, portanto, é investir no aparelhamento da unidade, possibilitando a condução de múltiplas medições, tarefa que pode permitir a eliminação do *bias* de medidas críticas do processo. Especificamente, foi mostrado o bom desempenho do estimador robusto de *Welsch* para executar essa tarefa.

O *softsensor* foi desenvolvido para implementação em linha na planta piloto de polimerização. Sendo assim, foram propostas adaptações e melhorias na modelagem matemática, visando a representar mais fielmente o processo real de polimerização. Percebeu-se que a abordagem tradicional de Flory-Huggins não foi adequada para o monitoramento da pressão do sistema, possivelmente devido à resistência a transferência de massa no meio viscoso, que torna o equilíbrio termodinâmico dificultado, e à existência de monômero volátil livre, resultante da condensação de voláteis. Problema semelhante deve ocorrer em plantas de maior porte.

Foram constatadas incertezas associadas à definição do momento exato do início da reação, sendo por isso necessário estimar alguns estados iniciais do processo. Desafios relacionados ao ajuste dos dados da temperatura da camisa resultaram na remoção do balanço térmico da camisa do esquema de reconciliação. A abordagem do horizonte de estimação expansível teve desempenho pior do que a abordagem

de horizonte móvel, porque a abordagem móvel permite recuperar a dinâmica do processo de forma mais eficiente.

Finalmente, deve-se considerar que os parâmetros podem variar com o tempo, devido as variações nas condições operacionais na unidade como mudanças no *set-point*, distúrbios não controlados, dentre outras. Neste contexto, percebeu-se que a capacidade de troca térmica variou durante a reação, apresentando uma trajetória de estimação bem definida. Os prováveis motivos deste comportamento estão relacionados com a complexidade das características do meio polimérico ao longo do tempo.

É válido ressaltar que o programa apresentou bom desempenho na reconciliação de dados e na estimação dos parâmetros/estados após as melhorias terem sido incorporadas. O tempo de execução de cálculos das duas abordagens tanto no horizonte móvel quanto no horizonte expansível permite o uso em tempo real. Esta ferramenta torna-se poderosa por permitir o aumento da flexibilidade na operação, a minimização do tempo de batelada, a obtenção de um produto com qualidade superior e torna as condições de operação mais seguras.

Portanto, com base nas melhorias incorporadas ao longo do trabalho, propõe-se a utilização da abordagem mais adaptativa para o procedimento de REDESP, devido a existência dos perfis altamente dinâmicos das variáveis e dos parâmetros de processo. Além disso, deve-se descartar a presença do inibidor neste sistema, devido a piora dos ajustes do reconciliador e considerar a estimação da temperatura do reator na condição inicial.

## 7.1 Sugestões

A determinação da quantidade de inibidor presente no meio é importante para o atendimento das especificações de qualidade e de produção. Por esta razão seria interessante estimar a quantidade de inibidor presente, já que esta espécie não pode ser medida. Portanto, uma nova abordagem para a estimação deste parâmetro pode ser proposta neste sistema em batelada. Sugere-se paralelamente o estudo do procedimento de REDESP para o sistema batelada alimentada e a avaliação do desempenho da otimização dinâmica. Inclusive, a estimação da quantidade de inibidor provavelmente será um problema superado neste novo sistema, uma vez que esta espécie estará presente em todo processo. Assim, a estimativa deste parâmetro pode ser usada como variável de entrada do sistema em batelada.

Particularmente na planta piloto, a estimação do fluxo de vapor na camisa não foi satisfatória, há uma grande imprecisão na medida de  $F_C$ . Percebe-se que a quantidade de vapor liberada na válvula é muito pequena, ocorrendo a sua condensação ao longo do caminho percorrido na tubulação, ao atingir a entrada da camisa. Portanto,

é bem provável que o valor deste parâmetro se altere continuamente e de maneira imprecisa. Dessa forma, sugere-se alterar o fluido de aquecimento de vapor para água quente, tendo em vista as restrições da válvula. Talvez, a capacidade de troca térmica e a de transferência de calor sejam favorecidas, reduzindo o aparecimento de perfis tão evidentes de aquecimento em todo o reator.

De forma geral, em vasos de processo relativamente pequenos (15 litros), operando em regime batelada pode ocorrer grande variação do gradiente da temperatura da camisa e do reator. Neste caso, a capacidade global de troca térmica (UA) deve ser favorecida, sendo esta sensivelmente beneficiada pelo aumento da agitação. Percebe-se que a trajetória de UA exibe trajetórias bem definidas, principalmente quando a agitação é mantida constante, sendo melhor estimada. Sugere-se monitorar continuamente a velocidade de agitação e mantê-la constante, uma vez que aumentos bruscos da temperatura devem ser compensados pelo aumento da capacidade de trocar calor, a fim de que a qualidade do polímero produzido não seja prejudicada. Sugere-se também que as estratégias de RD sejam aplicadas em tempo real.

# Referências Bibliográficas

ABU-EL-ZEET, Z. H., BECERRA, V. M., ROBERTS, P.D., 2002, "Combined Bias and Outlier Identification in Dynamic Data Reconciliation", *Computers and Chemical Engineering*, v.26, pp. 921-935.

ACHILIAS, D.S., KIPARISSIDES, C., 1992, "Development of a General Mathematical Framework for Modeling Diffusion-Controlled Free-Radical Polymerization Reactions", *Macromolecules*, v. 25, pp. 3739-3750.

ALBUQUERQUE, J. S., BIEGLER, L. T., 1995, "Decomposition Algorithms for On Line Estimation with Nonlinear Models", *Computers and Chemical Engineering*, v. 19, pp. 1031-1039.

ALBUQUERQUE, J. S., BIEGLER, L. T., 1996, "Data Reconciliation and Gross-Error Detection for Dynamic Systems", *AIChE Journal*, v. 42, pp. 2841-2856.

ALICI, S., EDGAR, T. F., 2002, "Nonlinear Dynamic Data Reconciliation via Process Simulation Software and Model Identification Tools", *Industrial and Engineering Chemistry Research*, v. 41, pp. 3984-3992.

ALMASY, G. A., SZTANO, T., 1975, "Checking and Correction of Measurements on the Basis of Linear System Model", *Problems of Control and Information Theory*, v. 4, pp. 57-69.

ALMEIDA, A., 1997. *Balço de energia em tempo real para o monitoramento e controle de reatores de polimerização não-contínuos*. Tese de Doutorado, COPPE/UFRJ. Universidade Federal do Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

ARORA, N., BIEGLER, L. T., 2001, "Redescending estimators for Data Reconciliation and Parameter Estimation", *Computers and Chemical Engineering*, v. 25, pp. 1585- 1599.

BAGAJEWICZ, M. J., JIANG, Q., 1997, "Integral Approach To Plant Linear Dynamic Reconciliation", *AIChE Journal*, v. 43, pp. 2546-2558.

BAGAJEWICZ, M. J., 2000, "A Brief Review of Recent Developments in data Reconciliation and Gross Error Detection/Estimation", *Latin American Applied Research*, v. 30, pp. 335-342.

BAGAJEWICZ, M. J., CABRERA E., 2003, "Data Reconciliation in Gas Pipeline Systems". *Industrial and Engineering Chemistry Research*, v. 42, pp. 5596-5606.

- BAHAKIM, S.S., LUIS, A., RICARDEZ-SANDOVAL, 2014, "Simultaneous Design and MPC-Based Control for Dynamic Systems under Uncertainty: A Stochastic Approach", *Computers & Chemical Engineering*, v. 63, pp. 66–81.
- BAI, S., MCLEAN, D. D., THINBAULT, J., 2007, "Impact of Model Structure on the Performance of Dynamic Data Reconciliation", *Computers & Chemical Engineering*, v. 31, pp. 127-135.
- BAMFORD, C.H., EASTMOND, G.C. WHITTLE, D., 1969, "Network Formation III-Influence of Organometallic Initiator on Network Structure", *Polymer*, v. 10, pp. 771-783.
- BENQLILOU C., 2004. *Data Reconciliation as Framework for Chemical Process of Optimization and Control*, Thesis, Universitat Politècnica de Catalunya.
- BILLMEYER, F.W., 1971, *Textbook of Polymer Science*, 2 ed., New York, John Wiley & Sons.
- BOYER, S. A., 1999, "SCADA – Supervisory Control and Data Acquisition", 2 ed., North Carolina, *ISA – Instrumentation Systems and Automation Society*.
- BRANDRUP, J., IMMERGUT, E.H., GRULKE, E.A., 1999, *Polymer Handbook*, 4 ed., New York – EUA, New Technical Books.
- CASTOR JR, C.A., 2010. *Incorporação IN-SITU de Cargas Poliméricas na Polimerização em Suspensão*. Dissertação de Mestrado, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- CHEN, J., ROMAGNOLI, J. A., 1998, "A Strategy for Simultaneous Dynamic Data Reconciliation and Outlier Detection", *Computers and Chemical Engineering*, v. 22, pp. 559-562.
- CHIU, W.Y., CARRAT, G.M., SOONG, D.S., 1983, "A Computer Model for the Gel Effect in Free-Radical Polymerization", *Macromolecules*, v. 16, pp. 348-357.
- CHU, Y., YOU, F., 2013, "Integrated Scheduling and Dynamic Optimization of Sequential Batch Processes with Online Implementation", *AIChE Journal*, v. 59, pp. 2379–2406.
- CROWE, C. M., GARCIA CAMPOS, Y.A., HRYMAK, A., 1983, "Reconciliation of Process Flow Rates by Matrix Projection. Part I: Linear Case", *AIChE Journal*, v. 29, pp. 881-888.
- CROWE, C. M., 1986, "Reconciliation of Process Flow rates by Matrix Projection. Part II: The Nonlinear Case", *AIChE Journal*, v. 32, pp. 616-623.
- CROWE, C. M., 1989, "Observability and Redundancy of Process Data for Steady State Reconciliation", *Chemical Engineering Science*, v. 44, pp. 2909-2917.
- CROWE, C. M., 1996, "Data Reconciliation - Progress and Challenges", *Journal Process Control*, v. 6, pp. 89-98.
- DOVI, V.G., DEL BORGHI, A., 2001, "Rectification of Flow Measurements in



Continuous Process Subject to Fluctuations”, *Chemical Engineering Science*, v.56, pp.2851-2857.

FARIAS, A. C., 2009, *Avaliação de Estratégias para a Reconciliação de Dados e Detecção de Erros Grosseiros*. Dissertação de Mestrado, Departamento de Engenharia Química - UFRS, Rio Grande do Sul, Brasil.

FELDMAN, R.N., 2007, *Reconciliação de Dados em Tempo Real para Monitoração e Detecção de Falhas em Terminal de Transporte e Armazenamento de Derivados de Petróleo*. Dissertação de Mestrado, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

FILLON, M., MEYER, M., ENJALBERT, M., 1996, “An Efficient Formulation for Batch Reactor Data Reconciliation”. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 5885, pp. 2288–2298.

GOLDFEDER, P.M., VOLPERT, V.A., 1998, “A Model of Frontal Polymerization Including the Gel Effect”, *Mathematical Problems in Engineering*, v. 4, pp. 377-391.

GROSS, S., CAMOZZO, D., NOTO V. D., ARMELAO L., TONDELO E., 2007, “PMMA: A Key Macromolecular Component for Dielectric Low- $\kappa$  Hybrid Inorganic-Organic Polymer Films”, *European Polymer Journal*, v. 43, pp. 673-696.

HIROTA, W. H., 2009, *Avaliação de técnicas calorimétricas aplicadas ao monitoramento de processos químicos*. Tese de Doutorado, Departamento de Engenharia Química - USP, São Paulo, Brasil.

HOAGLIN, D. C., MOSTELLER, F., TUKEY, J. W., 1983, *Understanding Robust and Exploratory Data Analysis*, New York, John Wiley.

JAEBLON, T., 2010, “Polymethylmethacrylate: Properties and Contemporary Uses in Orthopaedics”, *Journal of the American Academy of Orthopaedic Surgeons*, v. 18, pp. 297-305.

JANG, H., LEE, J. H., BRAATZ, R. D., KIM, K. K., 2014, "Fast Moving Horizon Estimation for a Two-Dimensional Distributed Parameter System", *Computers & Chemical Engineering*, v. 63, pp. 159–172.

JESUS, N.J.C., 2011. *Otimização em Tempo Real em um Processo Industrial de Produção de Etileno*. Tese de Doutorado, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

KARJALA, T. W., HIMMELBLAU, D. M., MIIKKULAINEN, R., 1992, “Data Rectification using Recurrent (Elman) Neural Networks”, *In: Proceedings of the International Joint Conference on Neural Networks*, pp. 1-6, Baltimore.

KARJALA, T. W., HIMMELBLAU, D. M., 1994, “Dynamic Data Rectification by Recurrent Neural Networks Versus Traditional Methods”, *AIChE Journal*, v. 40, pp. 1865-1875.

KELLER, J.Y., DAROUACH, M., KRZAKALA, G., 1994, “Fault Detection of Multiple Biases or Process Leaks in Linear Steady State Systems”, *Computers and Chemical Engineering*, v. 18, pp. 1001-1004.

- KIM, I. W., EDGAR, T. F., BELL, N. H., 1991, "Parameter Estimation for a Laboratory Water-Gas-Shift Reactor using a Nonlinear Error-in-Variables Method", *Computers and Chemical Engineering*, v. 15, pp. 361-367.
- KIPARISSIDES, C., 1996, "Polymerization Reaction Modeling: A Review of Recent Developments and Future Directions", *Chemical Engineering Science*, v. 51, pp. 1637-1659.
- KNEPPER, J.C., GORMAN, J.W., 1980, "Statistical Analysis of constrained data Sets", *AIChE Journal*, v. 26, pp. 260-264.
- KONG, M., CHEN, B., LI, B., 2000, "An Integral to Dynamic Data Rectification", *Computers and Chemical Engineering*, v. 24, pp. 749-753.
- KORBEL, M., BELLEC, S., JIANG, T., STUART, P., 2014, "Steady state identification for on-line data reconciliation based on wavelet transform and filtering". *Computers & Chemical Engineering*, v. 63, pp. 206–218.
- KUHEN, D. R., DAVIDSON, H., 1961, "Computer control. II. Mathematics of control", *Chemical Engineering Progress*, v. 57, pp. 44-47.
- LATADO, A., EMBIRUÇU, M., NETO, A.G. M., PINTO, J. C., 2001, "Modeling of enduse properties of poly(propylene/ethylene) resins". *Polymer Testing*, v. 20, pp.419-439.
- LAWRENCE, P. J., 1989, "Data reconciliation: Getting better information", *Hydrocarbon*, v. 68, pp.55-60.
- LIEBMAN, M. J., EDGAR, T. F., 1988, "Data reconciliation for Nonlinear Processes", *AIChE Annual Meeting*, Washington DC.
- LIEBMAN, M. J., EDGAR, T. F., LASDON, L. S., 1992, "Efficient Data Reconciliation and Estimation for Dynamic Processes Using Nonlinear Programming Techniques", *Computers and Chemical Engineering*, v. 16, pp. 963-986.
- LUCIA, S., FINKLER, T., ENGELL, S., 2013, "Multi-stage Nonlinear Model Predictive Control Applied to a Semi-Batch Polymerization Reactor under Uncertainty Prediction Horizon", *Journal of Process Control*, v. 23, pp. 1306–1319.
- MACHADO, F.; LIMA, E.L.; PINTO, J.C. "Uma Revisão sobre os Processos de Polimerização em Suspensão" *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v. 17, pp. 166-179, 2007.
- MAH, R. S. H., STANLEY, G. M., DOWNING, D. M., 1976, "Reconciliation and Rectification of Process Flow and Inventory Data", *Industrial Engineering and Chemical Process Design Development*, v. 15, pp. 175-183.
- MANO, E.B., MENDES L.C., 1999, *Introdução a Polímeros*, 2 ed., Editora Edgar Blucher.
- MARQUES, J. A., 2006. *Reconciliação de Dados na Identificação e Caracterização de Balanços Hídricos em Plantas Industriais*. Dissertação de Mestrado,

COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

MCBRAYER, K. F., EDGAR, T. F., 1995, "Bias Detection and Estimation In Dynamic Data Reconciliation", *Journal of Process Control*, v. 5, pp. 285-289.

MEYER, T., KEURENTJES, J.J., 2005, *Handbook of Polymer Reaction Engineering*, 1 ed., Weinheim, Wiley-VCH.

MORO, L. F. L., CAMOLESI V. J., ZANIN A. C., 2008. "Implantação de um Otimizador em Tempo Real (RTO)". *Revista Controle & Automação*, v.19, pp. 128-137.

NARASHIMHAN, S., JORDACHE, C., 2000, *Data Reconciliation and Gross Error Detection: An Intelligent Use of Process Data*, Gulf Professional Publishing. Houston, TX.

NARASIMHAN, S., MAH, R.S.H., 1987, "Generalized Likelihood Ratio Method for Gross Error Detection", *AIChE Journal*, v. 33, pp. 1514-1521.

NORRISH, R.G.W., SMITH, R.R., 1942, "Catalysed Polymerization of Methyl Methacrylate in the Liquid Phase", *Nature*, v. 150, pp. 336-337.

O'NEIL, G.A., WISNUDEL, M.B., TORKELSON, J.M., 1996, "A Critical Experimental Examination of the Gel Effect in Free Radical Polymerization: Do Entanglements Cause Autoacceleration?", *Macromolecules*, v. 29, pp. 7477-7490.

O'NEIL, G.A., WISNUDEL, M.B., TORKELSON, J.M., 1998, "Gel Effect in Free Radical Polymerization: Model Discrimination of Its Cause.", *AIChE Journal*, v. 44, pp. 1226-1231.

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

OLIVEIRA JÚNIOR, A. M., 2006. *Estimação de Parâmetros em Modelos de Processo Usando Dados Industriais e Técnica de Reconciliação de Dados*. Tese de Doutorado, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

ÖZYURT, D. B., PIKE, R. W., 2004, "Theory and Practice of Simultaneous Data Reconciliation and Gross Error Detection for Chemical Process", *Computers and Chemical Engineering*, v. 28, pp. 381-402.

PAI, C. C. D., FISHER, G. D., 1988, "Application of Broyden's Method to Reconciliation of Nonlinearly Constrained Data", *AIChE Journal*, v. 34, pp. 873-876.

PERRY, R.H., GREEN, D.W., 1997, *Perry's Chemical Engineers' Handbook*, 7 ed. New York – EUA, McGraw-Hill.

PETZOLD, L. R., 1989. DASSL code, version 1989, Computing and Mathematics Research Division, Lawrence Livermore National Laboratory, L316, Po Box 808, Livermore, CA 94559.

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, pp. 715–736.
- PRATA, D. M., 2005. *Reconciliação de Dados em um Reator de Polimerização*. Dissertação de Mestrado, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- PRATA, D. M., PINTO, J.C., LIMA, E. L., 2008, "Comparative Analysis of Robust Estimators on Nonlinear Dynamic data Reconciliation", *Computer-Aided Chemical Engineering*, v. 25, pp. 501-506.
- PRATA, D. M., 2009. *Reconciliação Robusta de Dados para Monitoramento em Tempo Real*. Rio de Janeiro. Tese de Doutorado, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- PRATA, D. M., SCHWAAB, M., LIMA E.L. e PINTO J.C., 2009, "Nonlinear Dynamic Data Reconciliation in Real Time in Actual Processes", *Computer-Aided Chemical Engineering*, v. 27, pp. 47-54.
- PRATA, D. M., SCHWAAB, M., LIMA L. E., PINTO J. C., 2010, "Simultaneous Robust Data Reconciliation and Gross Error Detection through Particle Swarm Optimization for an Industrial Polypropylene Reactor", *Chemical Engineering Science*, v. 65, pp. 4943–4954.
- QUELHAS, A. D., JESUS N. J. C., PINTO, J.C. "Common Vulnerabilities of RTO Implementations in Real Chemical Processes", *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, v. 91, pp. 652-668.
- RAMAMURTHI, Y., SISTU, P. B., BEQUETTE, P. W., 1993, "Control-Relevant Dynamic Data Reconciliation and Parameter Estimation", *Computers and Chemical Engineering*, v. 17, pp. 41-59.
- RINCÓN, F.D., ESPOSITO, M., ARAÚJO, P.H.H., LIMA, F. V., LE ROUX, G.A.C., 2014, "Robust Calorimetric Estimation of Semi-Continuous and Batch Emulsion Polymerization Systems with Covariance Estimation", *Macromolecular Reaction Engineering*, v. 8, pp. 456–466.
- RINCÓN, F.D., ESPOSITO, M., ARAÚJO, P.H.H., SAYER, C., LE ROUX, G.A.C., 2013, "Calorimetric Estimation Employing the Unscented Kalman Filter for a Batch Emulsion Polymerization Reactor", *Macromolecular Reaction Engineering*, v. 7, pp. 24–35.
- RODRIGUEZ, M. T. D., 1989, *Reconciliação de dados em um Programa Simulador de Processos*. Dissertação de Mestrado, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- ROLLINS, D. K., DAVIS, J. F., 1992, "Unbiased Estimation of Gross Error in Process Measurements", *AIChE Journal*, v. 38, pp. 563-572.
- ROLLINS, D. K., DAVIS, J. F., 1993, "Gross Error Detection When Variance-Covariance Matrices are Unknown", *AIChE Journal*, v. 39, pp. 1335-1341.
- ROMAGNOLI, J. A., STEPHANOPOULOS, G., 1981, "Rectification of Process Measurement Data in the Presence of Gross Errors", *Chemical Engineering Science*, v. 36, pp. 1849-1863.

- ROMAGNOLI, J. A., SANCHEZ, M. C., 2000, *Data Processing and Reconciliation for Chemical Process Operations*, Academic Press. San Diego.
- SÁNCHEZ, M., ROMAGNOLI, J. A., 1996, “Use of Orthogonal Transformations in Data Classification – Reconciliation”, *Computers and Chemical Engineering*. v. 20, pp. 483-493.
- ROMAGNOLI, J. A., SANCHEZ, M. C., 2000, *Data Processing and Reconciliation for Chemical Process Operations*, Academic Press. San Diego.
- SÁNCHEZ, M., ROMAGNOLI, J. A., 1996, “Use of Orthogonal Transformations in Data Classification – Reconciliation”, *Computers and Chemical Engineering*. v. 20, pp. 483-493.
- SÁNCHEZ, M., ROMAGNOLI, J. A., JIANG, Q., BAGAJEWICZ, M., 1999, “Simultaneous Estimation of Biases and Leaks In Process Plants”, *Computers and Chemical Engineering*, v. 23, pp. 841-857.
- SANTOS JR, J.G.F., 2012. *Monitoramento e Controle dos Tamanhos de Partículas em Polimerizações em Suspensão do MMA Usando NIRS*. Tese de Doutorado, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- SAVAFI, A. A., CHEN J., TOMAGNOLI, J.A., 1997, “Wavelet Based Density Estimation and Application to Process Monitoring”, *AIChE Journal*, v. 43, pp. 1227-1241.
- SCHWAAB, M., 2005. *Avaliação de algoritmos heurísticos de otimização em problemas de estimação de parâmetros*. Dissertação de Mestrado, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- SCHWAAB, M., PINTO, J. C., 2007, *Análise de Dados Experimentais I – Fundamentos de Estatística e Estimação de Parâmetros*, e-Papers, Rio de Janeiro.
- SCHWAAB, M., BISCAIA Jr., E. C., MONTEIRO, J. L., PINTO, J. C., 2008, “Non-linear Parameter Estimation through Particle Swarm Optimization”, *Chemical Engineering Science*, v. 63, pp. 1542-1552.
- 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.
- SOARES, M., MACHADO, F., GUIMARÃES, A., AMARAL, M. M., PINTO, C, 2011. “Real-Time Monitoring and Parameter Estimation of the Emulsion Polymerization of Carboxylated Styrene / Butadiene Latexes”, *Polymer Engineering and Science*, v. 51, pp. 1920-1932.
- SOUZA P. N., SOARES M., AMARAL M. M., LIMA E. L., PINTO, J. C, 2011, “Data Reconciliation and Control in Styrene-Butadiene Emulsion Polymerizations”, *Macromolecular Symposia*, v. 302, pp. 80–89.
- STANLEY, G.M., MAH, R. S. H., 1981, “Observability and Redundancy in Process Data Estimation”, *Chemical Engineering Science*, v. 36, pp. 259-272.

- TJOA, I. B., BIEGLER, L. T., 1991a, "Simultaneous Solution and Optimization Strategies for Parameter Estimation of Differential-Algebraic Equation Systems", *Industrial and Engineering Chemistry Research*, v. 30, pp. 376-385.
- TJOA, I. B., BIEGLER, L. T., 1991b, "Simultaneous Strategy for Data Reconciliation and Gross Error Detection of Nonlinear Systems", *Computers and Chemical Engineering*, v. 15, pp. 679-690.
- TONG, H., CROWE, C. M., 1996, "Detecting Persistent Gross Errors by Sequential Analysis of Principal Components", *AIChE Journal*, v. 41, pp. 1712-1722.
- VACHHANI, P., RENGASWAMY, R., VENKATASUBRAMANIAN, V., 2001, "A Framework for Integrating Diagnostic Knowledge with Nonlinear Optimization for Data Reconciliation and Parameter Estimation in Dynamic Systems", *Chemical Engineering Science*, v. 56, pp. 2133-2148.
- VÁCLAVEK, V., 1969, "Studies on System Engineering – III Optimal Choice of the Balance Measurements in Complicated Chemical Engineering Systems", *Chemical Engineering Science*, v. 24, pp. 947-955.
- WONGRAT, M., SRINOPHAKUN, T. SRINOPHAKUN, P., 2005, "Modified Genetic Algorithm for Nonlinear Data Reconciliation", *Computers and Chemical Engineering*, v. 29, pp. 1059-1067.
- YUAN, H.G., KALFAS, G., RAY, W.R., 1991, "Suspension Polymerization - A Review", *Journal of Macromolecular Science - Review of Macromolecular Chemistry and Physics*, v. 31, pp. 215-299.

(7.1)