

CENTRO UNIVERSITÁRIO FEI
FERNANDA GOMES PIEDADE
LARA CRISTINA DA SILVA CAMILO
MATHEUS MENNA BARRETO PREVEDEL
NATÁLIA BRAVIN NASCIMENTO

OTIMIZAÇÃO DE REATOR DE POLIMERIZAÇÃO

São Bernardo do Campo

2021

FERNANDA GOMES PIEDADE

LARA CRISTINA DA SILVA CAMILO

MATHEUS MENNA BARRETO PREVEDEL

NATÁLIA BRAVIN NASCIMENTO

OTIMIZAÇÃO DE REATOR DE POLIMERIZAÇÃO

Trabalho de Conclusão de Curso, apresentado ao Centro Universitário FEI, como parte dos requisitos necessários para obtenção do título de Bacharel em Engenharia Química. Orientado pelo Prof. Dr. Luis Fernando Novazzi.

São Bernardo do Campo

2021

Otimização de Reator de Polimerização / Fernanda Gomes
Piedade...[et al.]. São Bernardo do Campo, 2021.
54 p. : il.

Trabalho de Conclusão de Curso - Centro
Universitário FEI.Orientador: Prof. Dr. Luis Fernando
Novazzi.

1. Otimização. 2. Metacrilato de Metila. 3. Polimerização. I.
Piedade, Fernanda Gomes. II. Camilo, Lara Cristina da Silva. III.
Prevedel, Matheus Menna Barreto. IV. Nascimento, Natália
Bravin. V. Novazzi, Luis Fernando , orient. VI. Título.

Fernanda Gomes Piedade

Lara Cristina da Silva Camilo

Matheus Menna Barreto Prevedel

Natália Bravin Nascimento

OTIMIZAÇÃO DE REATOR DE POLIMERIZAÇÃO

Trabalho de Conclusão de Curso, apresentado ao Centro Universitário FEI, como parte dos requisitos necessários para obtenção do título de Bacharel em Engenharia Química.

Comissão julgadora

Orientador e presidente

Examinador

São Bernardo do Campo

Data de aprovação

AGRADECIMENTO

Agradecemos ao orientador Prof. Dr. Luis Fernando Novazzi por todo apoio, confiança, sugestões e por ser um exemplo e modelo de profissional.

Agradecemos também aos nossos familiares e amigos que permaneceram ao nosso lado durante todos esses anos, nos apoiando, incentivando e guiando nos momentos difíceis.

Por fim, e não menos importante, aos professores e funcionários da faculdade somos gratos por terem contribuído tanto para a nossa formação acadêmica como pessoal.

RESUMO

A indústria de tintas e vernizes no país evoluiu muito nos últimos anos devido à crescente necessidade dos mercados nacional e internacional, o que exigiu das empresas o fornecimento de produtos e serviços com melhor qualidade. Nessa indústria, o poli metacrilato de metila (PMMA) é um produto relevante, logo é necessário garantir que este apresente suas principais propriedades mecânicas e químicas dentro das especificações exigidas. Tais propriedades como resistência mecânica e química são afetadas por características poliméricas como massa molar média, índice de fluidez, compatibilidade entre o polímero e o solvente, dentre outras, que são amplamente influenciadas pelas condições de processo. Sendo assim, este trabalho propõe avaliar e otimizar o processo de polimerização de metacrilato de metila (MMA) realizado em um reator semi-batelada, cuja reação é conduzida em solução, aplicando como solvente o xilol e peróxido de benzoíla como iniciador da polimerização. Para isso, estudou-se o modelo matemático que descreve o sistema e, através do software *Matlab*, simulou-se e aprimorou-se as condições operacionais da polimerização do metacrilato de metila (MMA) em um reator industrial. A partir do ajuste de parâmetros cinéticos do modelo aplicado, que objetivavam a minimização do erro quadrático entre a conversão experimental e a prevista pelo modelo, foi possível adequar o valor para a energia de ativação de decomposição do iniciador, cujo valor é de 131,87 kJ/mol, permitindo que o reator industrial fosse melhor representado pelo modelo. Com isso foi possível avaliar as condições operacionais e realizar a otimização do processo, cujos principais resultados foram a diminuição da temperatura de 116°C do meio reacional para 110°C, e a redução do tempo de polimerização em até uma hora e do tempo de adição em até uma hora e meia, sem alterar a relação monômero/iniciador. Para esses resultados o grau de conversão e o peso molecular médio ponderal mínimos atingido são de 97,73% e $6,29 \cdot 10^4$ g/mol respectivamente. Entretanto a taxa de calor gerada na polimerização excede em 50% o valor limite de $4,5 \cdot 10^5$ W, sendo necessária uma futura análise econômica para verificar a possibilidade de expandir o potencial de resfriamento atual.

Palavras-chave: Otimização. Metacrilato de metila. Polimerização.

ABSTRACT

The paint and varnish industry in the country has been developed in recent years due to the needs of growing of the national and international markets, which required companies to provide better quality of their products and services. In this industry, methyl polymethacrylate (PMMA) is a relevant product, so it is necessary to ensure that it presents its main mechanical and chemical properties within the required specifications. The properties that could be mentioned are the mechanical and chemical resistance, that is affected by polymeric characteristics such as average weight, fluidity index, compatibility between polymer and solvent, among others, which is widely influenced by process conditions. Therefore, this work proposes to evaluate and optimize the process of polymerization of methyl methacrylate (MMA) performed in a semi-batch reactor, in which the reaction is conducted in solution, using xylol as the solvent and benzoyl peroxide as the initiator of polymerization. To achieve this aim, it was proposed to study the mathematical model that describes the system, using *Matlab* software to simulate and optimize the operational conditions of methyl methacrylate (MMA) polymerization in an industrial reactor. As of the adjustment of kinetic parameters of the model, which had the objective to minimize the quadratic error between the experimental conversion and that predicted by the model, it was possible to adjust the value for the initiator's decomposition activation energy, which value is 131.87 kJ/mol, allowing the industrial reactor to be better represented by the model. Therewith it was possible to evaluate the operational conditions and perform the optimization of the process, which main results were the decrease of the temperature from 116 °C of the reaction to 110 °C, the reduction of the polymerization time in until one hour and the time of addition by up to one and a half hour, without changing the monomer/initiator ratio. Therefore, the minimum conversion and average molecular weight achieved are 97.73% and $6.29 \cdot 10^4$ g/mol respectively. However, the heat rate generated in polymerization exceeds by 50% the limit value of $4.5 \cdot 10^5$ W, and a future economic analysis is necessary to be done to verify the possibility of expanding the current cooling potential of the process.

Keywords: Optimization. Methyl methacrylate. Polymerization.

LISTA DE SÍMBOLOS

A	[m ²]	Área de troca térmica
C		Custo
E_d	[kJ/mol]	Energia de ativação de decomposição do iniciador
E_f	[kJ/mol]	Energia de ativação da etapa de transferência de cadeia para o solvente
E_p	[kJ/mol]	Energia de ativação de propagação da polimerização
E_t	[kJ/mol]	Energia de ativação de terminação da polimerização
E_{tc}	[kJ/mol]	Energia de ativação de terminação por combinação
E_{td}	[kJ/mol]	Energia de ativação de terminação por desproporcionamento
f	[-]	Eficiência do iniciador na reação
$F_{M,in}$	[mol/s]	Vazão de entrada de monômero no meio reacional
$F_{I,in}$	[mol/s]	Vazão de entrada de iniciador no meio reacional
$[I]$	[mol/m ³]	Concentração de iniciador na mistura reacional
k_d	[s ⁻¹]	Constante cinética de decomposição do iniciador
k_f	[mol/m ³ .s ⁻¹]	Constante cinética da etapa de transferência de cadeia para o solvente
k_i	[mol/m ³ .s ⁻¹]	Constante cinética da reação de iniciação
k_p	[mol/m ³ .s ⁻¹]	Constante cinética de propagação da polimerização
k_s	[mol/m ³ .s ⁻¹]	Constante cinética de reação para radicais vivos e mortos
k_t	[mol/m ³ .s ⁻¹]	Constante cinética de terminação da polimerização
k_{tc}	[mol/m ³ .s ⁻¹]	Constante cinética de terminação por combinação
k_{td}	[mol/m ³ .s ⁻¹]	Constante cinética de terminação por desproporcionamento
$k_{d,0}^0$	[s ⁻¹]	Constante pré-exponencial para a etapa de decomposição
$k_{p,0}^0$	[mol/m ³ .s ⁻¹]	Constante pré-exponencial para a etapa de propagação
$k_{t,0}^0$	[mol/m ³ .s ⁻¹]	Constante pré-exponencial para a etapa de terminação
$k_{tc,0}^0$	[mol/m ³ .s ⁻¹]	Constante pré-exponencial para terminação por combinação
MW_I	[kg/kmol]	Peso molecular do iniciador
MW_M	[kg/kmol]	Peso molecular do monômero
MW_S	[kg/kmol]	Peso molecular do solvente
\bar{M}_w	[kg/kmol]	Peso molecular médio ponderal
$[M]$	[mol/m ³]	Concentração de monômero na mistura reacional
N_M	[mol]	Número de mols de monômero
$N_{M,in}$	[mol]	Número de mols de monômero inicial

N_I	[mol]	Número de mols de iniciador
P	[-]	Polidispersividade
Q	[W]	Calor gerado pela reação
R	[kJ/mol.K ⁻¹]	Constante universal dos gases
R_p	[mol/m ³ .s ⁻¹]	Taxa de propagação da polimerização
$[R]$	[mol/m ³]	Concentração de radical primário
$[R \bullet]$	[mol/m ³]	Concentração de radical livre na mistura reacional
$[S]$	[mol/m ³]	Concentração de solvente no meio reacional
T	[K]	Temperatura da mistura reacional
t_{ad}	[s]	Tempo de adição de monômero e iniciador no reator
V	[m ³]	Volume do meio reacional
V_l	[m ³]	Volume livre da mistura reacional
V_r	[m ³]	Volume do reator
V_S	[m ³]	Volume de solvente no reator
V_{t-1}	[m ³]	Volume do meio reacional no instante anterior
$X_{bat.}$	[-]	Grau de conversão da reação em operação batelada
X_{exp}	[-]	Grau de conversão da reação obtida pelo reator industrial
X_{mod}	[-]	Grau de conversão da reação previsto pelo modelo
X_{semi}	[-]	Grau de conversão da reação em operação semi-batelada
ε	[-]	Fator de contração
ΔH	[J/mol]	Entalpia de polimerização
ρ_m	[kg/m ³]	Densidade específica do monômero
ρ_p	[kg/m ³]	Densidade específica do polímero
ρ_S	[kg/m ³]	Densidade específica do solvente
ζ_m	[mol/m ³]	Conteúdo líquido de monômero adicionado no reator
μ_0	[-]	Momento do polímero morto de ordem zero
μ_1	[-]	Momento do polímero morto de ordem um
μ_2	[-]	Momento do polímero morto de ordem dois
λ_0	[-]	Momento do polímero vivo de ordem zero
λ_1	[-]	Momento do polímero vivo de ordem um
λ_2	[-]	Momento do polímero vivo de ordem dois

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1. Relação entre taxa de iniciação, número de moléculas e peso molecular.....	18
Figura 2. Comportamento da taxa de terminação em função da conversão.....	19
Figura 3. Reação de poliadição do metacrilato de metila.....	20
Figura 4. Fluxograma simplificado do processo de polimerização de MMA	23
Figura 5. Reator semi-batelada (R-01) e Tanque de pré-mistura (PM-01).	24
Figura 6. Gráfico do ajuste dos parâmetros cinéticos.....	35
Figura 7. Comparação dos ajustes dos parâmetros cinéticos.....	36
Figura 8: Comparação entre modelos obtidos.	37
Figura 9. Resultado de conversão para a varredura de temperatura.	39
Figura 10. Resultados de calor gerado para a varredura de temperatura.....	39
Figura 11. Resultados de peso molecular médio ponderal para a varredura de temperatura. ..	40
Figura 12. Resultados de peso molecular médio numérico para varredura de temperatura.	40
Figura 13. Resultados de polidispersividade para a varredura de temperatura.	41
Figura 14. Comparação do perfil de conversão do reator com o tempo de adição à 105°C	44
Figura 15. Comparação do peso molecular com o tempo de adição à 105°C.....	44
Figura 16. Comparação da taxa de calor gerado com o tempo de adição à 105°C	45
Figura 17. Comparação do perfil de conversão do reator com o tempo de adição à 110°C	46
Figura 18. Comparação do peso molecular com o tempo de adição à 110°C	47
Figura 19. Comparação da taxa de calor gerado com o tempo de adição à 110°C	47

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Parâmetros aplicados no modelo de polimerização juntamente com a referenciação da fonte.	28
Tabela 2. Correlações para as densidades.	29
Tabela 3. Sequência de ajustes estudados.	32
Tabela 4. Limites dos parâmetros para otimização	33
Tabela 5. Número de mols de monômero experimental coletados durante reação.	34
Tabela 6. Ajuste dos parâmetros cinéticos.	34
Tabela 7. Erro quadrático das energias de ativação.....	36
Tabela 8. Comparação dos dados da planta com o modelo matemático	37
Tabela 9: Resultados de conversão, calor gerado e peso molecular para a varredura de temperatura.	41
Tabela 10. Comparação dos tempos de adição e a conversão à 105°C	45
Tabela 11. Comparação dos tempos de adição e a conversão à 110°C.....	48
Tabela 12. Estudo tempo total de batelada em função do tempo de adição.....	49
Tabela 13. Opções viáveis de operação.....	49

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVAS	13
2.	OBJETIVO	13
2.1.	OBJETIVO GERAL.....	13
2.2.	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	14
3.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	14
3.1.	POLÍMEROS	14
3.2.	MASSA MOLAR MÉDIA	14
3.3.	POLIMERIZAÇÃO.....	15
3.3.1	Processos de polimerização	16
<i>3.3.1.1</i>	<i>Polimerização em massa (“bulk”)</i>	16
<i>3.3.1.2</i>	<i>Polimerização em solução</i>	16
<i>3.3.1.3</i>	<i>Polimerização em emulsão</i>	17
<i>3.3.1.4</i>	<i>Polimerização em suspensão</i>	17
3.4.	MECANISMO DE POLIMERIZAÇÃO POR ADIÇÃO	17
3.5.	PRODUÇÃO DE POLIMETACRILATO DE METILA - PMMA	19
3.6.	REATOR	20
3.7.	OTIMIZAÇÃO	21
4.	METODOLOGIA	22
4.1.	REATOR INDUSTRIAL E CONDIÇÕES DE OPERAÇÃO	22
4.2.	ESTUDO DA CINÉTICA E DO MODELO MATEMÁTICO DO REATOR DE POLIMERIZAÇÃO	25
4.3.	ESTUDO DO PESO MOLECULAR MÉDIO.....	29
4.4.	AJUSTE DOS PARÂMETROS CINÉTICOS.....	31
4.5.	OTIMIZAÇÃO DE PROCESSOS	33
5.	RESULTADOS	33
5.1.	AJUSTE DE PARÂMETROS CINÉTICOS.....	34
5.2.	ESTUDO DA TEMPERATURA DO MEIO REACIONAL	38
5.3.	ESTUDO DO TEMPO DE ADIÇÃO	43
6.	CONCLUSÃO	50
7.	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	51
	REFERÊNCIAS	52
	ANEXO A	53

1. INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVAS

A indústria de tintas no país evoluiu muito nos últimos anos, se preparando para atender às necessidades dos mercados nacional e internacional, o que aumentou o nível de exigência dos consumidores e das empresas que utilizam tintas em seus produtos e serviços (ABRAFATI, 2018).

O processo produtivo de tintas e vernizes apresenta caráter multidisciplinar, envolvendo ciências como químicas orgânica, inorgânica, dos polímeros e de superfície, eletroquímica, físico-química, entre outros. A fabricação de tintas e vernizes baseia-se principalmente nas combinações de reagentes com diferentes aditivos, que serão responsáveis por dar a característica desejada à tinta. Outra parte essencial nessa indústria são as etapas de mistura e dispersão, as quais são responsáveis por tornar o meio totalmente homogêneo à medida que se vai adicionando os reagentes (SOUZA, 2019). Para que todas as propriedades de um polímero sejam satisfeitas a fim de atender a alta exigência do mercado, o conhecimento do processo se torna fundamental para aprimorar o controle das variáveis diretas e indiretas. O maior gargalo de todo esse processo de fabricação está relacionado à dificuldade de se controlar de forma precisa todos os fatores envolvidos durante a reação, de modo eficiente (BIAGGI, 2021).

Tendo em vista a importância da fabricação de tintas e vernizes para o mercado com o aumento da demanda nos últimos anos e a necessidade de as empresas buscarem novas soluções de melhoria quali e quantitativa do processo em questão, este trabalho propõe a otimização do processo de polimerização do metacrilato de metila a partir do estudo das condições de processo com base em uma planta industrial já existente.

2. OBJETIVO

Esta seção visa estabelecer os objetivos geral e específicos para desenvolvimento deste Trabalho de Conclusão de Curso.

2.1. OBJETIVO GERAL

Este trabalho tem como principal meta aplicar um modelo matemático que descreve a reação de polimerização, disponível em literatura, para realizar a simulação e análise paramétrica num reator de polimerização de metacrilato de metila (MMA) e otimizar suas condições de operações.

2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Com o objetivo geral proposto, definiram-se os seguintes objetivos específicos do projeto, sendo eles:

- a) estudo das leis cinéticas reacionais do processo;
- b) estudo da modelagem matemática a ser aplicada no reator;
- c) ajuste dos parâmetros cinéticos;
- d) avaliação das condições de operação visando a otimização do processo.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Esta seção visa apresentar uma revisão da literatura para melhor compreensão do assunto a ser abordado no trabalho. Serão apontados os principais conceitos que serão desenvolvidos ao longo do estudo.

3.1. POLÍMEROS

Originalmente do grego, a palavra polímero pode ser definida como poli (muitas) e mero (unidade de repetição), ou seja, podemos dizer que um polímero é uma macromolécula formada por muitas unidades de repetição (CANEVAROLO JR., 2010; FERNANDES e LONA, 2004). Existem diversos polímeros cuja aplicação está associada às características físico-químicas, mecânicas, óticas entre outras do material. Essas características como resistência mecânica e química de um polímero são dependentes de outras propriedades poliméricas como massa molar média, índice de fluidez, compatibilidade entre o polímero e o solvente, que são amplamente influenciadas pelas condições de processo.

Existe um amplo leque de aplicações de polímeros, como na produção de tintas e vernizes, na indústria de adesivos, borrachas, embalagens, na indústria alimentícia e revestimentos. Dentre os polímeros mais consumidos e empregados nas indústrias, tem-se os polietilenos, poliestirenos e polipropilenos (CANEVAROLO JR., 2010; FERNANDES e LONA, 2004).

3.2.MASSA MOLAR MÉDIA

Como já mencionado, a massa molar média ou peso molecular médio é uma das propriedades que mais influenciam nas características finais de um polímero e essa, por sua vez, depende das condições do processo. Ao longo da reação de polimerização, é produzida uma mistura de polímeros com variados tamanhos de cadeia e de estruturas, o que influencia no seu peso molecular final. Portanto, é de suma importância para o controle da qualidade do

produto conhecer a distribuição dessas massas moleculares ou a massa molar média do polímero produzido (PEREIRA, 2007).

Na literatura são encontradas a Massa Molar Média Numérica, a qual depende da quantidade de moléculas presentes no polímero, e a Massa Molar Média Ponderal, que sofre interferência tanto do número quanto da massa de cada molécula que constitui a mistura polimérica. A primeira é determinada a partir da média ponderada dos pesos moleculares dos polímeros, aplicando como fator de ponderação a concentração dessas moléculas no meio. Já a segunda tem como fator de ponderação a massa total das moléculas com determinada quantidade de monômero (PEREIRA, 2007).

Com relação à distribuição de tamanho de cadeia e conseqüentemente de massa molar, existem diversos métodos para determiná-la, como o método diferencial ou instantâneo e o método dos momentos. O método instantâneo assume que, uma vez o polímero formado, suas moléculas são inertes, portanto, as reações de transferência de cadeia para o polímero não são consideradas. Esse método é indicado para polímeros lineares por apresentar melhores resultados (FERNANDES E LONA, 2004; FRANCO, 2007). Tal método reproduz a distribuição de tamanho de cadeia para cada instante de polimerização desde que a reação ocorra rapidamente, ou seja, no caso de reações mais lentas esse método não possui resultados satisfatórios (SILVA, 2019).

Por outro lado, se o polímero em estudo sofre ramificações em sua estrutura, o método diferencial ou instantâneo para a determinação do peso molecular não é o mais adequado para se aplicar. Nesse caso, para tal determinação é necessário utilizar o método dos momentos, cujas equações fornecem os pesos moleculares instantâneos e acumulados do polímero. Não é possível, no entanto, obter a distribuição dos pesos moleculares. Se a cadeia do polímero for linear, o método dos momentos será igual ao método da distribuição instantânea. (FERNANDES E LONA, 2004).

3.3. POLIMERIZAÇÃO

O polímero tem como matéria-prima o monômero, que é a unidade de repetição e que no decorrer da reação de polimerização se uni repetidamente, gerando de uma cadeia polimérica. Tal reação pode ocorrer por reações de adição, que é a formação de polímeros a partir de monômeros com dupla ligação, ou por condensação, que ocorre quando um polímero é formado a partir de dois monômeros não vinílicos reativos e que tem como subproduto a eliminação uma molécula pequena, normalmente a água (CANEVAROLO JR., 2010; FERNANDES e LONA, 2004). Além disso, o mecanismo de reação de um polímero pode ser

dividido em três etapas: a iniciação, etapa na qual são formados os radicais livres; a propagação, onde os radicais livres irão reagir com os monômeros, aumentando o comprimento da cadeia; e a terminação, onde dois radicais reagem e formam um ou dois polímeros (FERNANDES e LONA, 2004).

Um ponto de grande relevância no processo industrial de polimerização é alta liberação de calor por conta de as reações serem exotérmicas, o que acarreta o crescimento da viscosidade do meio reacional no decorrer da polimerização. Isso pode levar a um problema de segurança de processo, devido ao descontrole da reação durante a liberação de calor (BIAGGI, 2021).

3.3.1 Processos de Polimerização

A produção de polímeros pode ser realizada por meio de diferentes técnicas, cada uma com suas vantagens e desvantagens. Ao todo são quatro técnicas de polimerização que podem ser classificadas a partir da fase em que são realizadas (homogênea ou heterogênea). Quando a polimerização ocorre em fase homogênea podem ser aplicadas a polimerização em massa (“Bulk”) ou a polimerização em solução; caso seja realizada em fase heterogênea têm-se as técnicas de polimerização em emulsão e a em suspensão (FRANCO, 2007).

3.3.1.1 Polimerização em Massa (“Bulk”)

A polimerização em massa ou “bulk” é amplamente aplicada na indústria, visto que apresenta alta conversão e produz polímeros com alta grau de pureza. Entretanto, a viscosidade do meio cresce rapidamente acarretando problemas de controle da temperatura da reação devido à difícil agitação e dispersão do calor gerado, podendo levar à uma alta polidispersividade (BIAGGI, 2021; FERNANDES e LONA, 2004; FRANCO, 2007).

Ao aplicar tal técnica é importante destacar que a polimerização poderá se dar em meio homogêneo caso o polímero seja solúvel no seu monômero, como ocorre com o PMMA, ou em meio heterogêneo quando o polímero é insolúvel no monômero (FRANCO, 2007).

3.3.1.2 Polimerização em Solução

Nessa segunda técnica de polimerização em fase homogênea é utilizado um solvente juntamente ao iniciador e ao monômero de acordo com a compatibilidade com os reagentes. Esse sistema também pode ser dividido em heterogêneo (em lama) ou homogêneo.

A vantagem de ser utilizado solvente é que sua presença diminui a viscosidade do meio e a concentração dos reagentes e aumenta a transferência de calor resultando em um melhor controle da temperatura (BIAGGI, 2021; FERNANDES e LONA, 2004). Porém, a aplicação de um solvente pode gerar uma redução da polidispersividade, já que tal solvente pode atuar como um agente de transferência de cadeia (FRANCO, 2007). Além disso, deve-se ter atenção

ao aplicar tal processo de polimerização, pois os solventes utilizados podem ser tóxicos ou inflamáveis, o que requer cuidados com a estocagem.

3.3.1.3 Polimerização em emulsão

Nesse processo de polimerização em fase heterogênea, além do monômero, do solvente e do iniciador, é aplicado um emulsificante no meio. Em geral o solvente utilizado é a água e como nem o monômero nem o polímero formado ao longo da reação são solúveis neste meio, tais moléculas ficam dentro das moléculas orgânicas que foram adicionadas e dispersadas no meio. Essa característica da polimerização em emulsão é o que confere uma melhor agitação do meio e conseqüentemente maior dispersão do calor gerado pela reação exotérmica, embora seja uma técnica que apresenta menor rendimento (FRANCO, 2007).

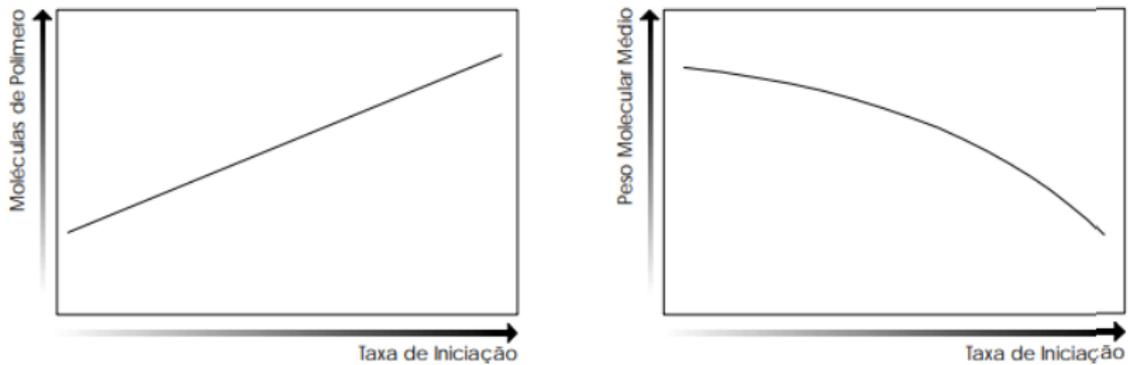
3.3.1.4 Polimerização em suspensão

Esta técnica de polimerização é muito similar a anterior, tendo como principal diferenças: a utilização de um iniciador solúvel na fase orgânica, a reação ocorrendo nas gotas de monômero e a formação de cadeias poliméricas maiores quando comparadas com as geradas na polimerização em emulsão. Por conta desta última característica, com o término do processo e da agitação, as moléculas de polímeros produzidas precipitam (FRANCO, 2007).

3.4.MECANISMO DE POLIMERIZAÇÃO POR ADIÇÃO

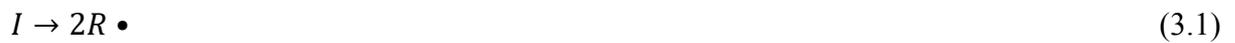
O mecanismo que descreve o processo em estudo é o de polimerização por adição, que é dividido por três fases. A iniciação é a primeira fase, na qual haverá a formação de radicais $R \bullet$ pela decomposição de uma molécula de iniciador I e será determinada a quantidade de moléculas de polímero a ser formado e conseqüentemente seu peso molecular médio, ou seja, taxa de iniciação é importante, pois o número de polímero formado será proporcional a ela, logo quanto maior for essa taxa, mais moléculas de polímeros serão formadas com menor tamanho de cadeia (BIAGGI, 2021; FERNANDES e LONA, 2004). Essa relação pode ser observada na figura 1.

Figura 1. Relação entre taxa de iniciação, número de moléculas e peso molecular.



Fonte: FERNANDES e LONA, 2004.

Após a iniciação, os radicais livres formados reagirão com moléculas de monômeros M que se encontram no meio reacional, como descrito nas equações (3.1) e (3.2).



Os radicais ligados às moléculas de monômero irão reagir com outras moléculas de monômeros, representando a fase de propagação, que é caracterizada pelo crescimento da cadeia do radical livre ($R_{r+1} \bullet$), como mostra a equação (3.3), e continuará até que haja o encontro e reação entre duas cadeias de radicais livre, levando à última fase, a terminação.



A terminação bimolecular pode ser dividida em duas, a terminação por combinação ou terminação por desproporcionamento, mostradas nas equações (3.4) e (3.5) respectivamente.

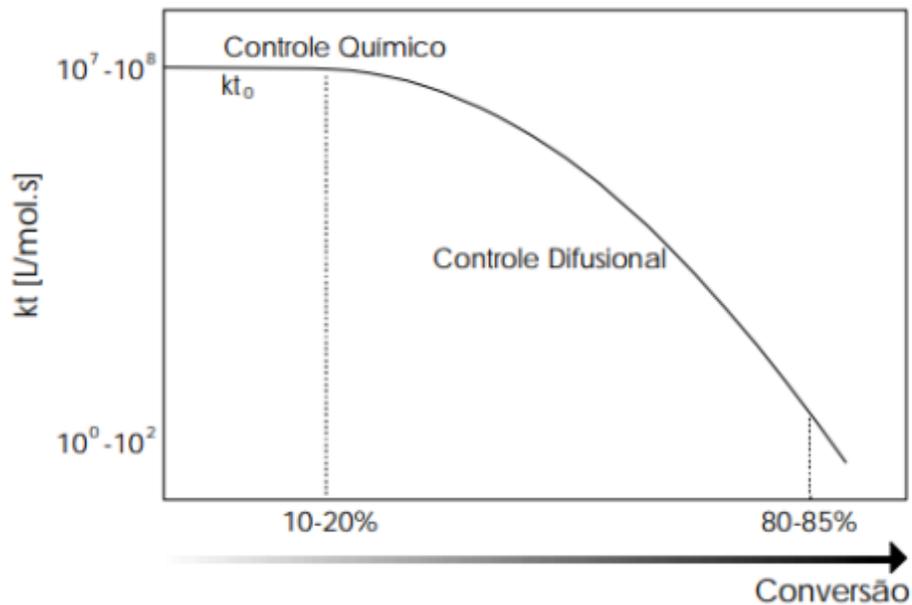


Essas terminações diferem no quesito de quais moléculas reagem para terminar a cadeia, sendo que na terminação por combinação dois radicais ($R_r \bullet$ e $R_s \bullet$) reagem formando uma única molécula de polímero (P_{r+s}) a partir de uma ligação simples e na terminação por desproporcionamento um dos radicais irá reagir com um hidrogênio de um segundo radical, formando uma molécula com ligação simples terminal pela transferência do hidrogênio e uma segunda molécula com ligação dupla terminal ($P_r + P_s$), (BIAGGI, 2021; FERNANDES e LONA, 2004). Este último mecanismo de terminação é o mais visto para descrever a reação de acrilatos, que representa a reação em estudo neste trabalho (FERNANDES e LONA, 2004).

Vale destacar que o tamanho da cadeia do radical depende da constante de terminação. A figura 2, apresenta o comportamento da taxa de terminação em função da conversão. Pode-se notar que a constante de terminação diminuirá com o aumento da conversão, o que acarreta

o aumento da dificuldade de difusão dos radicais para que a terminação ocorra e que é justificado pelo crescimento do tamanho das cadeias poliméricas e pela quantidade de moléculas de polímeros formados (BIAGGI, 2021; FERNANDES e LONA, 2004).

Figura 2. Comportamento da taxa de terminação em função da conversão.



Fonte: FERNANDES e LONA, 2004.

3.5. PRODUÇÃO DE POLIMETACRILATO DE METILA - PMMA

O polimetacrilato de metila (PMMA) ou também conhecido como acrílico, é o polímero deste estudo. Ele é um termoplástico rígido, transparente e, apesar da leveza, apresenta alta resistência mecânica. Possui diversas aplicações no setor automotivo (como em lanternas traseiras), eletrodomésticos (jarras, copos), construção civil (tijolos transparentes), tintas e vernizes. Além disso, atualmente o PMMA vem sendo empregado na área de estética em bioplástica, na qual o polimetacrilato de metila é usado como preenchimento alterando o corpo do paciente.

O PMMA é formado pela reação de poliadição do metacrilato de metila (MMA), cuja rota de reação é apresentada na figura 3, sendo o peróxido de benzoíla o iniciador da reação.

de um processo em batelada. O reator estudado possui agitação, garantindo uma mistura perfeita no reator, opera com vazões contantes de entrada e é encamisado para garantir o controle da temperatura do processo isotérmico.

3.7. OTIMIZAÇÃO

A palavra otimização é a denominação dada para um processo de ações de melhoria aplicadas a uma situação, equipamento ou sistema, como um processo químico (TURTON et. al, 2009), sendo sua principal finalidade a criação condições para serem obtidos melhores resultados ou aumentar desempenho de uma grandeza ou negócio. Para uma empresa o processo de otimização de forma geral está ligado aos custos variáveis, como ao alto consumo de energia, matéria-prima, mão-de-obra e tempo de processo. Um processo de otimização para ter bons resultados deve ser bem estruturado, sendo assim, primeiramente é necessário ter o problema bem definido, compreender quais os gargalos, o que é passível de manipulação e o que se deseja otimizar. Em sequência, devem ser definidas as melhores metodologias e modelos a serem aplicados no caso em estudo e para isso devem ser levantadas hipóteses, parâmetros e lógica (BIAGGI, 2021).

A otimização de um processo apresenta alguns termos usuais que são as variáveis de projeto, a função objetivo e as restrições (TURTON et. al, 2009). O primeiro termo diz respeito as variáveis as quais se tem controle e estas podem ser variáveis discretas ou contínuas. Quanto a função objetivo, esta trata-se de uma função matemática que apresenta o valor otimizado do problema (máximo ou mínimo) quando a variável de projeto apresenta seu melhor resultado. Por fim, se têm as restrições que, como o próprio nome já diz, representam as limitações das variáveis de projeto e que podem ser lineares ou não lineares e envolver uma ou mais variáveis. Além disso, as restrições podem ser relações de igualdade, compreendendo duas ou mais variáveis, ou de desigualdade, abrangendo uma ou mais variáveis, e são denominadas restrições de igualdade e restrições de desigualdade respectivamente (TURTON et. al, 2009).

Outras duas expressões aplicadas em problemas de otimização são: ponto ótimo global e ponto ótimo local. Quando um problema apresenta ponto ótimo local não significa que foi encontrado a melhor solução para o problema, visto que tal ponto define apenas que nenhuma mudança nas variáveis de projeto irá aperfeiçoar o resultado obtido na função objetivo. Já com um ponto ótimo global se tem o ponto no qual a função objetivo apresenta o melhor valor possível para as variáveis de projeto (TURTON et. al, 2009). Por exemplo, se a função objetivo for a minimização de custos da empresa, esta pode apresentar uma solução de ponto mínimo

local, na qual a alteração dos valores obtidos para as variáveis não reduzirá mais os custos, ou uma solução de mínimo global, a qual apresenta os melhores resultados das variáveis para o problema.

Turton et al. (2009) ainda apresenta as denominações das funções objetivo segundo suas características de linearidade ou não linearidade. Se a função objetivo for linear para todas as variáveis de projeto e possuir restrições também lineares, se está lidando com um problema de programação linear cuja resolução é obtida por algoritmos específicos. Num segundo caso, se a função objetivo for uma função de segunda ordem para as variáveis de projeto e ainda apresentar restrições lineares, o método de otimização recebe o nome de programação quadrática. Entretanto, nos processos químicos grande parte das restrições são não lineares e com frequência as variáveis envolvidas são tanto discretas como contínua, o que define um problema de programação não linear.

4. METODOLOGIA

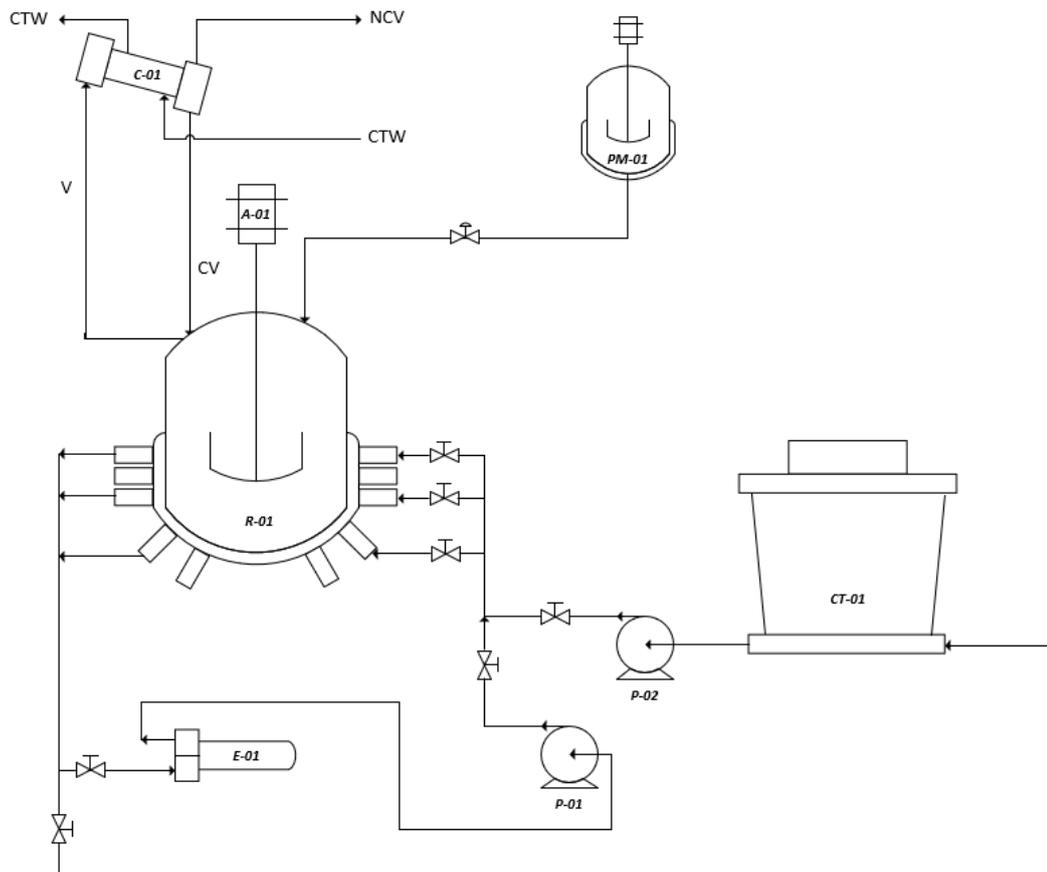
Nessa seção se faz a descrição do reator industrial utilizado e suas condições de operação (seção 4.1), do estudo da cinética e dos momentos para o cálculo da massa molar média (seção 4.2), e da otimização de processos (seção 4.3).

O estudo a ser realizado tem como objetivo otimizar as condições de operação do reator de polimerização, com o foco principal na diminuição do tempo de semi-batelada, sem a alteração da qualidade do produto. Alguns dos parâmetros e resultados apresentados neste trabalho já haviam sido obtidos através de uma análise prévia realizada por Biaggi (2021) e o estudo deste trabalho dará continuidade para uma melhor otimização do processo. Algumas das condições que serão analisadas e estudadas neste trabalho serão a utilização do xileno para auxiliar na dispersão de calor e a manipulação da relação iniciador-monômero.

4.1. REATOR INDUSTRIAL E CONDIÇÕES DE OPERAÇÃO

O reator utilizado como estudo de caso neste trabalho é instalado em uma planta química brasileira (sem identificação por motivos de confidencialidade), e sua esquematização simplificada encontra-se na Figura 4. Este reator é utilizado para a polimerização de MMA e outros polímeros, possuindo um volume (V_r) de 18 m³ e uma área de troca térmica (A) igual a 19,5 m².

Figura 4. Fluxograma simplificado do processo de polimerização de MMA



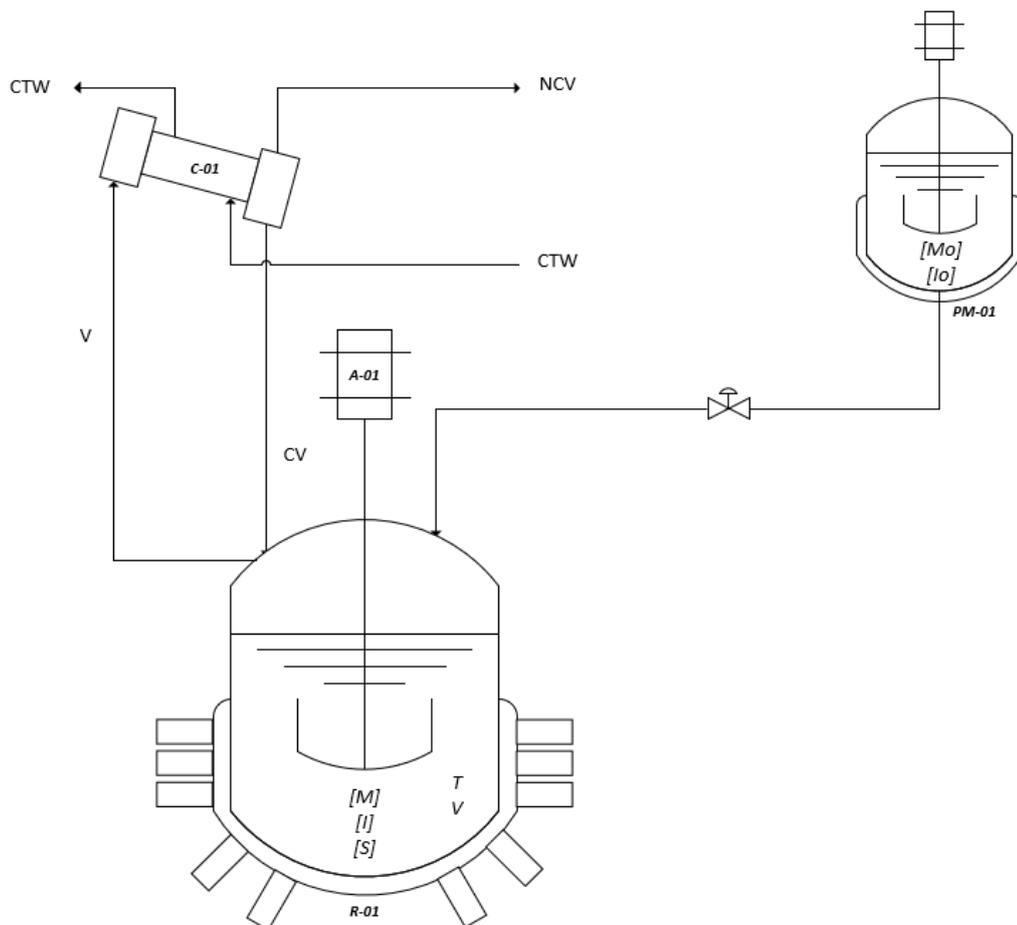
Fonte: BIAGGI Adaptado,2021

No fluxograma anterior C-01 é o condensador responsável por condensar todo o solvente evaporado a partir do calor gerado pela reação, utilizando água como fluido de resfriamento, vinda da torre de resfriamento (CT-01). Os vapores não condensáveis (NCV) são direcionados para um sistema de lavagem de gases de alta eficiência, que faz com que os gases de exaustão contêm baixa concentração de compostos orgânicos voláteis (VOCs). O equipamento E-01 é o trocador de calor responsável por aquecer o fluido de aquecimento do reator (R-01), na qual o fluido quente é vapor saturado gerado pela caldeira. P-01 é a bomba de recirculação do fluido de aquecimento, P-02 é a bomba de recirculação do fluido de resfriamento e PM-01 é o tanque de pré-mistura de iniciador e monômero para iniciar a dosagem no semi-batelada. No fluxograma anterior C-01 é o condensador responsável por condensar todo o solvente evaporado a partir do calor gerado pela reação, utilizando água como fluido de resfriamento vinda da torre de resfriamento (CT-01). Os vapores não condensáveis (NCV) são direcionados para um sistema de lavagem de gases de alta eficiência, que faz com que os gases de exaustão contêm baixa concentração de compostos orgânicos voláteis (VOCs). O equipamento E-01 é o trocador de calor responsável por aquecer o fluido de

aquecimento do reator (R-01), na qual o fluido quente é vapor saturado gerado pela caldeira. P-01 é a bomba de recirculação do fluido de aquecimento, P-02 é a bomba de recirculação do fluido de resfriamento e PM-01 é o tanque de pré-mistura de iniciador e monômero para iniciar a dosagem no semi-batelada (BIAGGI, 2021).

A vazão molar que adentra o reator de polimerização trata-se de uma mistura proveniente do tanque de pré-mistura contendo monômero ($F_{M,in}$) e iniciador ($F_{I,in}$) e cujas concentrações molares iniciais $[M_o]$ e $[I_o]$, de monômero e iniciador respectivamente, apresentam uma relação igual a 483,68. Já no reator, varia-se com o tempo o volume do reator (V) e as concentrações de monômero, iniciador e solvente, respectivamente representadas por $[M]$, $[I]$ e $[S]$. Além disso, o reator opera a uma temperatura (T) também representada na figura 4. Na figura 5 são apresentados mais detalhes do reator de polimerização e o tanque de pré-mistura.

Figura 5. Reator semi-batelada (R-01) e Tanque de pré-mistura (PM-01).



Fonte: BIAGGI Adaptado, 2021.

4.2. ESTUDO DA CINÉTICA E DO MODELO MATEMÁTICO DO REATOR DE POLIMERIZAÇÃO

O modelo cinético utilizado para o estudo se baseia no trabalho de Fernandes e Lona (2004). A velocidade de propagação R_p , associada à reação de um monômero $[M]$ com um radical livre $[R \bullet]$ e a constante cinética de propagação k_p , é expressa na equação (4.1):

$$R_p = k_p \cdot [M] \cdot [R \bullet] \quad (4.1)$$

A concentração de radicais livres no sistema é calculada através da equação (4.2), a qual foi obtida através do balanço de radicais livres, radicais livres iniciados pela reação de iniciação e os radicais consumidos pela reação de terminação. A equação envolve a eficiência do iniciador na reação (f), a constante cinética de decomposição do iniciador (k_d), a constante cinética de terminação da polimerização (k_t) e a concentração de iniciador $[I]$. A taxa de propagação não altera o número de radicais livres.

$$[R \bullet] = \left(\frac{2 \cdot f \cdot k_d \cdot [I]}{k_t} \right)^{0,5} \quad (4.2)$$

Assim, substituindo a equação (4.2) na equação (4.1), o modelo cinético se resume a Equação 4.3:

$$R_p = k_p \cdot [M] \cdot \left(\frac{2 \cdot f \cdot k_d \cdot [I]}{k_t} \right)^{0,5} \quad (4.3)$$

A constante cinética global de terminação será a soma das constantes cinéticas de terminação por combinação (k_{tc}) e de terminação por desproporcionamento (k_{td}) (equação 4.4).

$$k_t = k_{tc} + k_{td} \quad (4.4)$$

O efeito da temperatura sobre todas as constantes cinéticas (k_x) é regido pela lei de Arrhenius, pela equação (4.5), na qual envolve a constante pré-exponencial $k_{x,0}^0$, a energia cinética E_x , a constante dos gases R e a temperatura em estudo T .

$$k_x = k_{x,0}^0 \cdot \exp\left(-\frac{E_x}{R \cdot T}\right) \quad (4.5)$$

As hipóteses consideradas no modelo utilizado neste trabalho, foram tomadas da literatura (FERNANDES E LONA, 2004), que são: mistura perfeita no reator, vazões constantes ($F_{M,in}$ e $F_{I,in}$) e operação isotérmica do reator.

O balanço material do monômero é representado pela equação (4.6) para uma operação semi-batelada, com alimentação de monômero, proveniente do tanque de pré-mistura. Nessa equação N_M é o número de mols de monômero, $F_{M,in}$ é a vazão de entrada de monômero, R_p é a taxa de propagação de polimerização e V é o volume do meio reacional.

$$\frac{dN_M}{dt} = F_{M,in} - R_p \cdot V \quad (4.6)$$

O balanço de massa para o iniciador é análogo ao apresentado para o monômero, sendo $F_{I,in}$ a vazão de entrada de iniciador, k_d a constante cinética de decomposição do iniciador, $[I]$ concentração de iniciador e V o volume do meio reacional. Tal balanço é representado pela equação (4.7):

$$\frac{dN_I}{dt} = F_{I,in} - k_d \cdot [I] \cdot V \quad (4.7)$$

Segundo Chakravarty et al. (1997), para realizar o balanço material para o radical primário (equação 4.8) é necessário determinar a massa molar numérica que será calculada a partir dos métodos dos momentos, na qual $[R]$ é a concentração de radical, $[I]$ é a concentração de iniciador, k_i é a constante cinética da reação de iniciação, $[M]$ é a concentração de monômero e V_l o volume livre.

$$\frac{d[R]}{dt} = 2fk_d[I] - k_i \frac{[R] \cdot [M]}{V_l} \quad (4.8)$$

O volume utilizado não é o volume da mistura reacional V e sim o volume de mistura reacional livre V_l , no qual envolve a concentração de solvente no meio reacional $[S]$, concentração de monômero no meio reacional $[M]$, peso molecular do solvente (Mw_s), peso molecular do monômero (Mw_m), densidade específica do solvente (ρ_s), densidade específica do monômero (ρ_m), densidade específica do polímero (ρ_p) e conteúdo líquido de monômero adicionado no reator (ζ_m), representado pela equação (4.9):

$$V_l = \frac{[S] \cdot (Mw_s)}{\rho_s} + \frac{[M] \cdot (Mw_m)}{\rho_m} + \frac{(\zeta_m - [M]) \cdot (Mw_m)}{\rho_p} \quad (4.9)$$

Decorrente das diferenças de densidade específica no volume da mistura reacional, sendo ρ_m a densidade específica do monômero e ρ_p a densidade específica do polímero, é adotado o fator de contração ε (*shrinkage factor*) descrito na equação (4.10).

$$\varepsilon = \left(\frac{\rho_m}{\rho_p} - 1 \right) \quad (4.10)$$

O efeito da operação semi-batelada é equacionado pela equação (4.11), que leva em conta o volume da mistura reacional em determinado instante (V), o volume de mistura reacional no instante anterior (V_{t-1}), o fator de contração (ε) e o volume de solvente (V_s) com o qual o reator foi inicialmente carregado.

$$V = V_{t-1} (1 + \varepsilon X) + V_s \quad (4.11)$$

A conversão do sistema é representada por duas diferentes expressões. Durante a operação em batelada, a conversão ($X_{bat.}$) é dada pela diferença entre o número de mols inicial de monômero $N_{M,in}$ e o número de mols de monômero no tempo em estudo (N_M), dividido pelo número de mols de monômero inicial, como escrito na equação (4.12). Essa equação só será válida quando o tempo for maior que o tempo de adição de reagentes no reator.

$$X_{bat.} = \frac{N_{M,in} - N_M}{N_{M,in}} \quad (4.12)$$

Já a conversão para a operação semi-batelada (X_{semi}) é descrita pela equação (4.13), a qual será válida quando o tempo for menor ou igual que o tempo de adição dos reagentes, essa leva em conta a vazão molar de monômero inicial $F_{M,in}$, multiplicado pelo tempo de adição (t_{ad}), que representa o tempo no qual se encerrou a alimentação de reagentes no reator, subtraído do número de mols de monômero consumidos até determinado instante (N_M) e esta diferença dividida pela vazão de monômero multiplicada pelo tempo de adição.

$$X_{semi} = \frac{F_{M,in} t_{ad} - N_M}{F_{M,in} t_{ad}} \quad (4.13)$$

A troca térmica, no sistema em estudo, é limitada. Sendo assim, será avaliada a retirada de calor do sistema por meio da vaporização do xileno e posteriormente o refluxo desse componente. A taxa de calor gerada na polimerização Q pode ser obtida a partir da equação (4.14), na qual ΔH é a entalpia de polimerização.

$$Q = R_p \cdot (-\Delta H) \cdot V \quad (4.14)$$

As tabelas 1 e 2 apresentam os parâmetros utilizados no modelo de polimerização deste projeto.

Tabela 1. Parâmetros aplicados no modelo de polimerização juntamente com a referência da fonte.

Parâmetros	Valores	Unidade	Referência
f	1,00	-	Chakravarty et al., 1997
$k_{d,0}^0$	$1,64 \cdot 10^{14}$	s^{-1}	Chakravarty et al., 1997
$k_{p,0}^0$	$4,917 \cdot 10^2$	$m^3/mol \cdot s^{-1}$	Chakravarty et al., 1997
$k_{t,0}^0$	$9,8 \cdot 10^4$	$m^3/mol \cdot s^{-1}$	Chakravarty et al., 1997
$k_{tc,0}^0$	$1,426 \cdot 10^{-3}$	$m^3/mol \cdot s^{-1}$	Fernandes e Lona, 2004
$k_{f,0}^0$	$7,177 \cdot 10^6$	$m^3/mol \cdot s^{-1}$	Chakravarty et al., 1997
k_s	0,00	$m^3/mol \cdot s^{-1}$	Chakravarty et al., 1997
E_d	125,40	kJ/mol	Chakravarty et al., 1997
E_f	75,13	kJ/mol	Chakravarty et al., 1997
E_p	18,225	kJ/mol	Chakravarty et al., 1997
E_{td}	2,937	kJ/mol	Chakravarty et al., 1997
E_{tc}	-13,067	kJ/mol	Fernandes e Lona, 2004
E_t	2,935	kJ/mol	Fernandes e Lona, 2004
R	$8,314 \cdot 10^{-3}$	kJ/mol·K ⁻¹	Perry Handbook
Mw_m	100,12	kg/kmol	Ahn et al., 1998
Mw_s	106,16	kg/kmol	Perry Handbook
Mw_i	242,23	kg/kmol	Ahn et al., 1998

Fonte: BIAGGI Adaptado, 2021.

Tabela 2. Correlações para as densidades.

Parâmetros	Valores	Unidade	Referência
ρ_m	$965,4 - 1,09 \cdot (T - 273,15) - 9,7 \cdot 10^{-6} \cdot (T - 273,15)^2$	kg/m ³	Chakravarty et al., 1997
ρ_p	$\frac{\rho_m}{0,754 - 9 \cdot 10^{-4} \cdot (T - 343,15)}$	kg/m ³	Ellis et al., 1988
ρ_s	860,0	kg/m ³	Perry Handbook

Fonte: BIAGGI Adaptado, 2021.

4.3. ESTUDO DO PESO MOLECULAR MÉDIO

Para o cálculo do peso molecular médio dos polímeros, foi utilizado o método dos momentos definido por Ray (1972), o qual afirma que medir a distribuição de peso molecular em certas situações é impossível e, portanto, é conveniente a utilização de momentos principais da distribuição de peso molecular para representar o estado do polímero em um determinado instante de tempo.

O polímero em estudo, apesar de apresentar uma estrutura linear, sofre polimerização via radicais livres e, por este motivo, o método diferencial ou instantâneo para a determinação do peso molecular não é o mais adequado a ser aplicado. Logo, se faz necessária a aplicação do método dos momentos, que fornece o peso molecular instantâneo e acumulado do polímero (FERNANDES E LONA, 2004).

As equações desse método são definidas e apresentadas em Chakravarty et al. (1997), e assim ficam definidos os momentos de espécies poliméricas presentes na polimerização em um determinado ponto do processo.

Há os momentos de radicais mortos de polímeros, ou seja, aqueles que já não se propagam mais e já passaram pela fase de terminação, e os momentos de radicais vivos de polímeros, ou seja, aqueles que ainda estão propagando no meio reacional.

O momento de radical morto de ordem zero, sendo μ_0 o momento do polímero morto de ordem zero, λ_0 o momento de polímero vivo de ordem zero e V_l o volume livre da mistura reacional, é descrita pela equação (4.15):

$$\frac{d\mu_0}{dt} = \left(\frac{1}{2}k_{tc} + k_{td} \right) \frac{\lambda_0^2}{V_l} + \frac{(k_f \cdot [M] + k_s \cdot [S])(\lambda_0)}{V_l} \quad (4.15)$$

O momento de radical morto de ordem um, sendo μ_1 o momento do polímero morto de ordem um e λ_1 o momento de polímero vivo de ordem um, é descrita pela equação (4.16):

$$\frac{d\mu_1}{dt} = k_t \frac{\lambda_0 \cdot \lambda_1}{V_l} + \frac{(k_f \cdot [M] + k_s \cdot [S])(\lambda_1)}{V_l} \quad (4.16)$$

O momento de radical morto de ordem dois, sendo μ_2 o momento do polímero morto de ordem dois e λ_2 o momento de polímero vivo de ordem dois, é descrita pela equação (4.17):

$$\frac{d\mu_2}{dt} = k_{tc} \frac{\lambda_1^2}{V_l} + k_t \frac{\lambda_0 \cdot \lambda_2}{V_l} + \frac{(k_f \cdot [M] + k_s \cdot [S])(\lambda_2)}{V_l} \quad (4.17)$$

O momento de radical vivo de ordem zero é descrita pela equação (4.18):

$$\frac{d\lambda_0}{dt} = k_i \frac{[R] \cdot [M]}{V_l} - k_t \frac{\lambda_0^2}{V_l} \quad (4.18)$$

O momento de radical vivo de ordem um é descrita pela equação (4.19):

$$\frac{d\lambda_1}{dt} = k_i \frac{[R] \cdot [M]}{V_l} + k_p \cdot [M] \cdot \frac{\lambda_0}{V_l} - k_t \frac{\lambda_0 \cdot \lambda_1}{V_l} + \frac{(k_f \cdot [M] + k_s \cdot [S])(\lambda_0 - \lambda_1)}{V_l} \quad (4.19)$$

O momento de radical vivo de ordem dois é descrita pela equação (4.20):

$$\frac{d\lambda_2}{dt} = k_i \frac{[R] \cdot [M]}{V_l} + k_p \cdot [M] \cdot \frac{\lambda_0 + 2\lambda_1}{V_l} - k_t \frac{\lambda_0 \cdot \lambda_2}{V_l} + \frac{(k_f \cdot [M] + k_s \cdot [S])(\lambda_0 - \lambda_2)}{V_l} \quad (4.20)$$

O peso molecular médio numérico \overline{M}_n dado pela equação 4.21, pode ser definido como:

$$\overline{M}_n = M_{w_m} \cdot \frac{\mu_1}{\mu_0} \quad (4.21)$$

Sendo M_{w_m} a massa molar do monômero.

O peso molecular médio ponderal \overline{M}_w é dado pela equação 4.22:

$$\overline{M}_w = M_{w_m} \cdot \frac{\mu_2}{\mu_1} \quad (4.22)$$

A polidispersividade (P) é um parâmetro que dá uma ideia da distribuição de pesos moleculares e pode ser estimada em função da relação entre o peso molecular médio ponderal e o peso molecular médio numérico, conforme a Equação 4.23:

$$P = \frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n} \quad (4.23)$$

As equações diferenciais (4.15 a 4.20) para o cálculo do método dos momentos serão resolvidas simultaneamente com os balanços materiais para o monômero (eq. 4.6), iniciador (eq. 4.7) e radical primário (eq. 4.8) por meio de rotina *ode15s* do *Matlab* para resolução de um sistema rígido. As condições iniciais para solução do sistema de EDOs são descritas pelo vetor $x_0 = [0,0,0, 0, 0, 0, 0, 0]$, que correspondem, respectivamente, aos números de mols iniciais de monômero e iniciador, aos momentos do polímero vivo de ordem 0, 1 e 2 e aos momentos de polímero morto de ordem 0, 1 e 2 no instante de tempo $t=0$ da mistura reacional. A função criada para resolução de EDOs em *Matlab* está descrita no Anexo A.

4.4. AJUSTE DOS PARÂMETROS CINÉTICOS

Os trabalhos científicos publicados em literatura empregam reagentes de pureza elevada na parte experimental. Contudo isso não significa que ocorrerá em uma planta química. Para isso, foi realizado o ajuste desses parâmetros cinéticos visando melhor representar o comportamento do reator industrial em estudo, e assim chegar a um resultado mais preciso dos valores experimentais.

No estudo feito por Biaggi (2021), houve um ajuste da energia de ativação de decomposição do iniciador (E_d). O valor encontrado na literatura, de 125,4 kJ/mol (CHAKRAVARTY et al., 1997) resulta em um grau de conversão de 85,0%, sendo inferior ao valor mínimo de conversão, de 97,0%. Com o valor ajustado para 134,19 kJ/mol (BIAGGI, 2021), foi obtido um grau de conversão de 97,5%, sendo mais próximo ao valor da planta industrial.

Neste projeto, foi proposto realizar um novo ajuste do modelo, a fim de se atingir uma curva que descrevesse melhor o processo realizado industrialmente durante toda a operação. O ajuste foi feito utilizando o *Matlab*, minimizando-se a somatória da diferença quadrática entre a conversão do reator industrial e o valor de conversão previsto pelo modelo matemático, ponto a ponto (vide equação (4.24)). Para atingir esse objetivo, escolheu-se as energias de ativação de três etapas mais significativas para o processo: a de decomposição do iniciador, a de propagação e a de terminação.

$$f = \sum_{i=0}^n (X_{exp} - X_{mod})^2 \quad (4.24)$$

A rotina em *Matlab* foi desenvolvida para retornar um valor ou um conjunto de valores percentuais multiplicativos para essas energias de ativação atingisse o objetivo de minimização

do erro quadrático das conversões anteriormente mencionado. A função otimizadora aplicada para isto foi a *fmincon*, na qual eram inseridos os intervalos de busca e os chutes iniciais para cada parâmetro a ser ajustado. Para todos os testes de ajustes realizados, primeiramente, foram adotados intervalos maiores de busca que em seguida eram restringidos a fim de se garantir que os resultados iriam convergir no intervalo escolhido. O valor ou o conjunto de valores percentuais eram utilizados para determinar as conversões do modelo e pôr fim a somatória da diferença quadrática entre as conversões era retornada. A rotina do ajuste de parâmetro é descrita no Anexo A.

Inicialmente, o ajuste foi realizado individualmente para cada energia de ativação de cada etapa da polimerização (decomposição do iniciador, propagação da polimerização e terminação por desproporcionamento) a fim de se observar a influência isolada de cada variável.

Após essa análise preliminar, foi realizada uma segunda série de avaliações, simulando o modelo cinético aplicando combinações dos fatores de correção dos parâmetros cinéticos determinados pelo otimizador na análise inicial, visando aproximar ainda mais o modelo dos dados experimentais. As combinações realizadas foram entre: o ajuste para a energia de ativação de decomposição do iniciador e o ajuste para a energia de ativação de terminação por desproporcionamento; o ajuste para a energia de ativação de decomposição do iniciador e o ajuste para a energia de ativação de propagação; e os três ajustes obtidos.

Tabela 3. Sequência de ajustes estudados.

Ajuste	Variáveis ajustadas
1	E_d
2	E_p
3	E_{td}
4	$E_d + E_p$
5	$E_d + E_{td}$
6	$E_d + E_p + E_{td}$

Fonte: Autor.

Optou-se por realizar apenas associações dos parâmetros ajustados que incluíssem a otimização para a energia de ativação de decomposição do iniciador, visto que individualmente este aprestou menor erro quadrático e que poderia ser aprimorado com a adição dos demais parâmetros.

4.5. OTIMIZAÇÃO DE PROCESSOS

Como dito anteriormente na seção 3.7, para se realizar a otimização do processo é preciso se ter definido o problema e o que se pretende otimizar. Para setores industriais ou empresariais é interessante se ter a redução dos custos operacionais, maximização da produção ou dos lucros. Visando diminuir custos operacionais e, conseqüentemente, aumento do lucro, é proposto para este projeto minimizar o tempo de processo para produção de PMMA que contabiliza a adição da mistura de monômero e iniciador em operação semi-batelada e a polimerização em operação batelada do reator.

A definição matemática para tal otimização é descrita em função do tempo total de batelada do processo (t) e do consumo de utilidades (u) como descrito nas equações (4.25), sendo C o custo de produção:

$$\min C(t, u) \quad (4.25)$$

sujeito a:

$$Q \leq Q_{max} \quad (4.25a)$$

$$\bar{M}_{w,min} \leq \bar{M}_w \leq \bar{M}_{w,max} \quad (4.25b)$$

$$X_{min} \leq X \quad (4.25c)$$

A tabela 4 apresenta os valores de máximo e mínimo dos parâmetros:

Tabela 4. Limites dos parâmetros para otimização

Parâmetros	Valor mínimo	Valor máximo	Referência
Q / W	-	$4,5 \cdot 10^5$	BIAGGI, 2021
$\bar{M}_w / (\text{g/mol})$	57800	78200	BIAGGI, 2021
X	0,97	1,0	BIAGGI, 2021

Fonte: Autor.

5. RESULTADOS

Na seção 5.1 apresentam-se os resultados encontrados do ajuste de parâmetro cinético que foram utilizados nas análises de forma a trazer resultados gerais mais aprimorados. É discutida na seção 5.2 a validação do modelo matemático, considerando além do ajuste cinético o método dos momentos, sendo possível dar continuidade na otimização e análises no sistema a partir destes dados obtidos. Foram levados em consideração para a otimização do sistema a

temperatura do meio reacional, discutido na seção 5.3, o tempo de adição de monômero e iniciador.

5.1. AJUSTE DE PARÂMETROS CINÉTICOS

Com o objetivo de aprimorar o ajuste do modelo cinético, foram realizadas uma série de testes com o auxílio do software *Matlab*. A partir da função otimizadora *fmincon* e aplicando um fator corretivo nas energias de ativação da reação, simulou-se a minimização do erro quadrático entre as conversões previstas pelo modelo e as conversões experimentais. As conversões experimentais são descritas na tabela 5.

Tabela 5. Número de mols de monômero experimental coletados durante reação.

t /s	Nm / mol	t /s	Nm /mol
0	0,00	7200	20925,44
600	3968,00	9000	22824,70
1200	6790,70	10800	26353,40
1800	8454,59	12600	6727,89
3000	14344,89	16200	2733,86
3600	14375,46	18000	1078,53
5400	1948,48		

Fonte: BIAGGI Adaptado, 2021

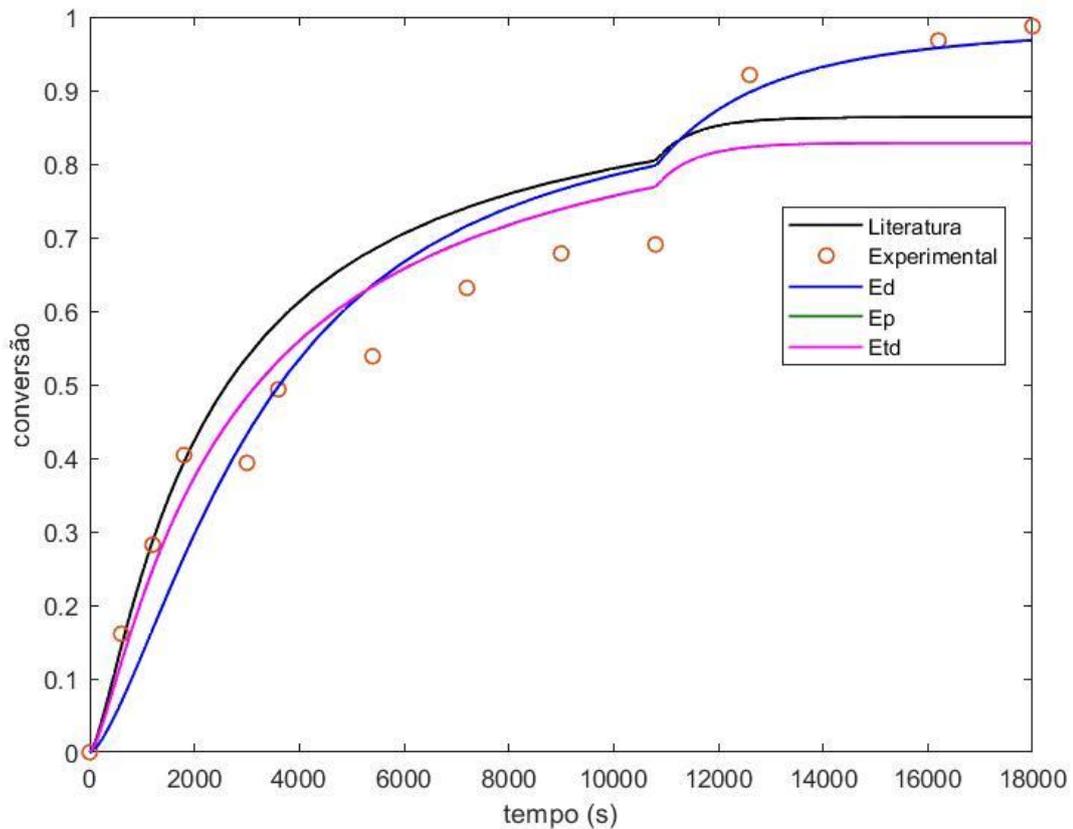
Tal ajuste foi realizado a partir dos dados obtidos na literatura (tabela 1) que apresentou um erro quadrático, amplificado por um fator de 10^4 , de 1215,2. Os resultados para a primeira análise, que otimiza o valor de uma energia de ativação por vez, são descritos na tabela 6 e na figura 6.

Tabela 6. Ajuste dos parâmetros cinéticos.

Parâmetro	Dado da literatura	Fator de correção	Erro Quadrático ($\cdot 10^4$)
Ed	125,4 kJ/mol	1,0516	808,8
Ep	18,22 kJ/mol	1,0319	1005,1
Etd	2,937 kJ/mol	0,6043	1005,1

Fonte: Autor.

Figura 6. Gráfico do ajuste dos parâmetros cinéticos.



Fonte: Autor.

Dentre os valores corretivos, aquele que apresentou uma melhora mais significativa no ajuste do modelo cinético foi a correção para a energia de ativação de decomposição do iniciador o que é comprovado tanto pelo valor de erro quadrático obtido quando pela curva (em azul) da figura 6, na qual é observada uma melhor aproximação com os valores experimentais ao longo de todo o tempo de polimerização.

Quanto aos ajustes da energia de ativação de propagação e o da energia de ativação de terminação por desproporcionamento, embora estes apresentem uma previsão de conversão satisfatória durante o início da reação, no fim da produção o modelo não apresentou uma boa representação da realidade. Por conta dessa queda na representatividade no término da polimerização, ambos ajustes apresentaram um erro de 1005,1 que apesar de melhor do que o erro calculado com os valores da literatura, é pior do que o alcançado com o ajuste da energia de ativação de decomposição do iniciador (808,8).

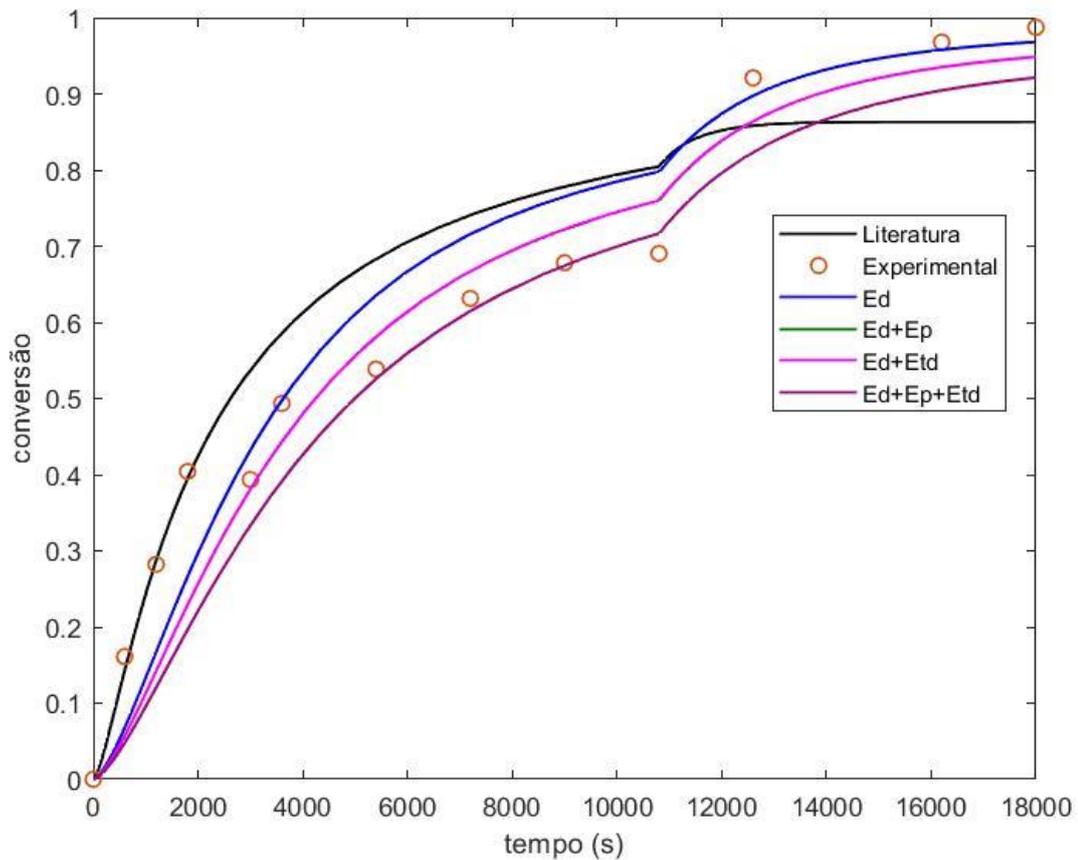
Para a análise de combinações dos fatores de correções foram obtidos os resultados descritos na tabela 7 e figura 7.

Tabela 7. Erro quadrático das energias de ativação.

Combinação	Erro Quadrático ($\cdot 10^4$)
Ed + Ep	823,4
Ed + Etd	823,3
Ed + Etd + Ep	1199,7

Fonte: Autor.

Figura 7. Comparação dos ajustes dos parâmetros cinéticos.



Fonte: Autor.

Dentre as combinações feitas, as combinações de E_d com E_p e de E_d com E_{td} apresentaram melhores resultados, sendo que suas curvas praticamente não apresentam diferenças, como é comprovado pela sobreposição de suas curvas no gráfico gerado. O mesmo pode ser notado pela diferença mínima entre os erros quadráticos alcançados por essas combinações de ajustes.

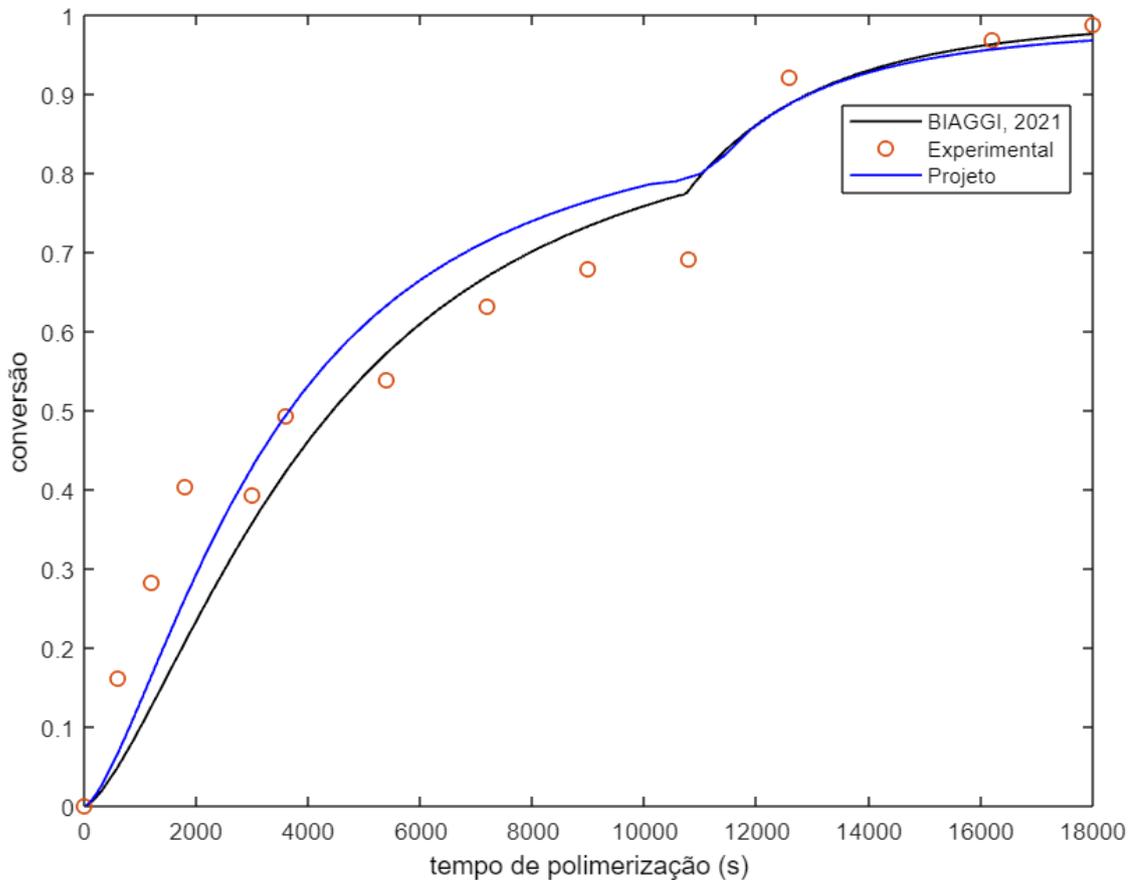
Entretanto, nenhuma das combinações de ajustes superou a correção isolada da energia de ativação de decomposição do iniciador (E_d). Isso pode ter ocorrido por conta de dificuldades numéricas durante a otimização, o que impossibilitou a obtenção de uma curva mais aprimorada. De todos os ajustes realizados, esse foi o que melhor se aproximou dos dados experimentais ao longo de todo o processo de polimerização. Nos tempos iniciais e finais o modelo com tal ajuste permanece abaixo dos pontos experimentais, fato que se inverte em tempos intermediários (entre 4000 e 12000 segundos), o que torna a curva uma média. Na tabela 8 constam os resultados das conversões obtidas no reator industrial (planta) e as obtidas pelo modelo após o ajuste de tal parâmetro.

Tabela 8. Comparação dos dados da planta com o modelo matemático

Parâmetro	Conversão (X) / %	Referência
Planta	99,2	BIAGGI, 2021
Modelo	96,82	Autor

Fonte: BIAGGI, 2021; Autor.

Figura 8: Comparação entre modelos obtidos.



Fonte: Autor

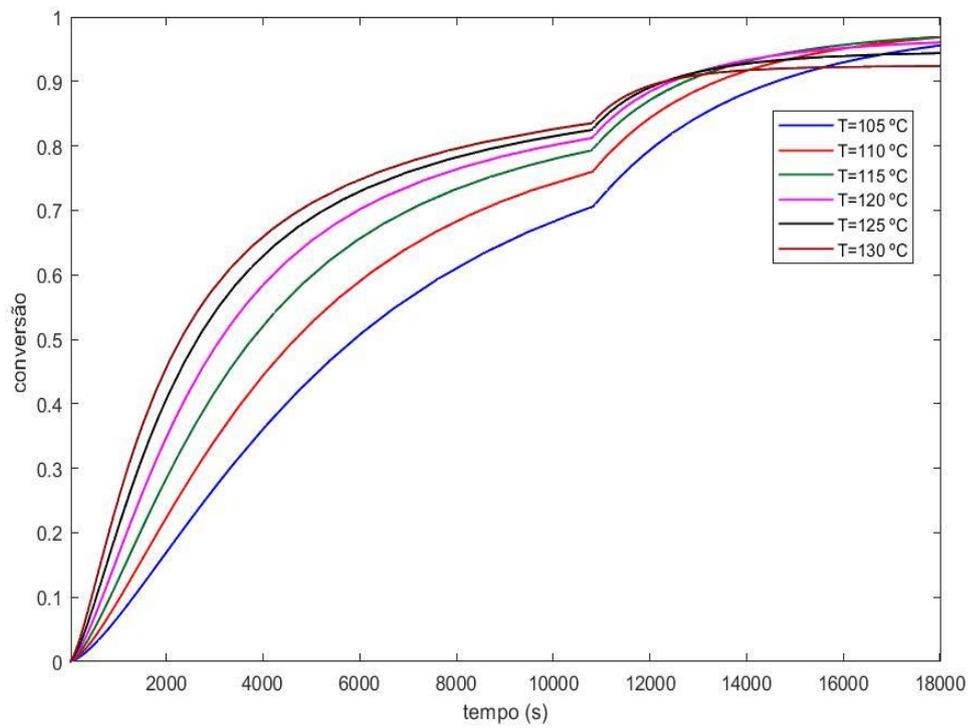
Além disso, pode ser feita uma comparação entre o ajuste encontrado neste projeto e o proposto por Biaggi (2021) como mostra a figura 8. Tanto a curva do modelo de Biaggi (2021) quanto a curva do ajuste estudado neste trabalho representam bem a operação do reator industrial estudado, acompanhando o trajeto dos pontos experimentais e atingindo uma conversão final próxima a alcançada na indústria. Contudo, é possível notar que há diferenças entre os dois modelos para os tempos iniciais da polimerização (até 4000 segundos) sendo que a curva de Biaggi (2021) está mais distante dos pontos experimentais quando comparada à curva desenvolvida neste projeto (em azul). Por outro lado, para tempos intermediários (entre 4000 e 12000 segundos) a curva de Biaggi (2021) possui valores mais aproximados dos reais. A partir de 12000 segundos, ambas as curvas têm comportamento similar, sendo a de Biaggi (2021) a que apresenta valor de conversão final mais próximo do resultado obtido em campo. É possível comparar também os valores de erro quadrático calculado, cujos valores foram de 808,8 para o ajuste deste projeto e 991,9 para o ajuste de Biaggi (2021). Essa pequena melhoria pode ter se dado devido à melhor aproximação dos valores iniciais do modelo aos dados iniciais reais.

5.2. ESTUDO DA TEMPERATURA DO MEIO REACIONAL

Com o ajuste do modelo cinético realizado, optou-se por iniciar os estudos da polimerização do PMMA por uma varredura de temperatura. Para isso foi estipulado um range de estudo de 105 °C a 130 °C e o passo de temperatura de 5 °C. Os demais parâmetros do processo permaneceram inalterados, sendo a razão de monômero e iniciador igual a 483,68 e tempo de adição de 3 horas.

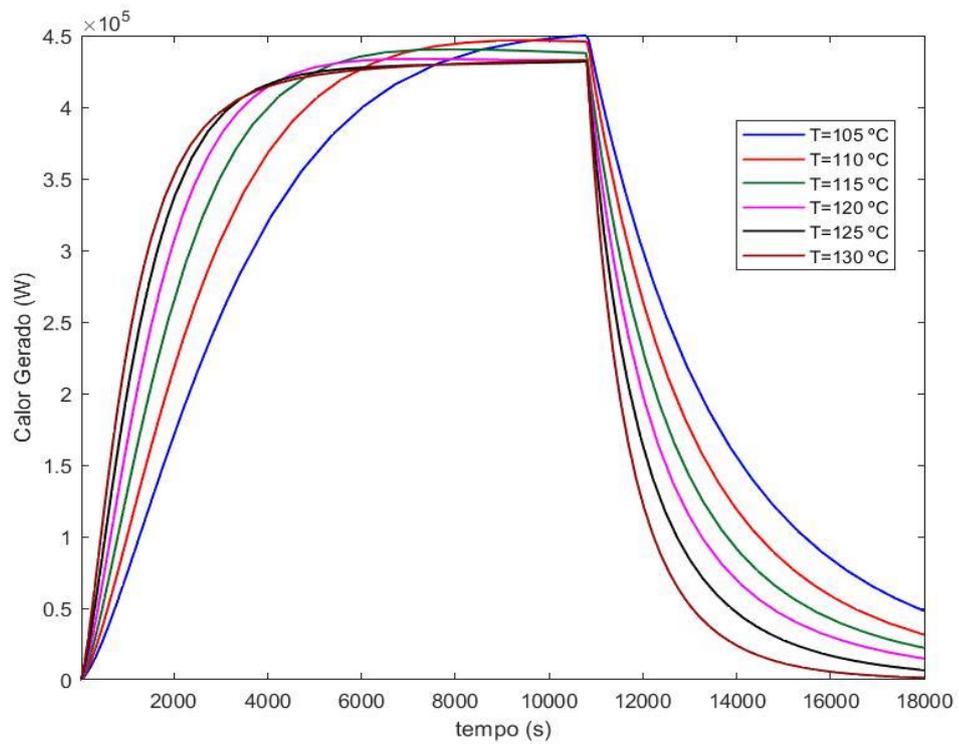
As figuras 9 a 13 e a tabela 9 contém os resultados obtidos para os parâmetros restritivos (conversão, peso molecular médio ponderal e calor gerado), para o peso molecular médio numérico e a polidispersividade.

Figura 9. Resultado de conversão para a varredura de temperatura.



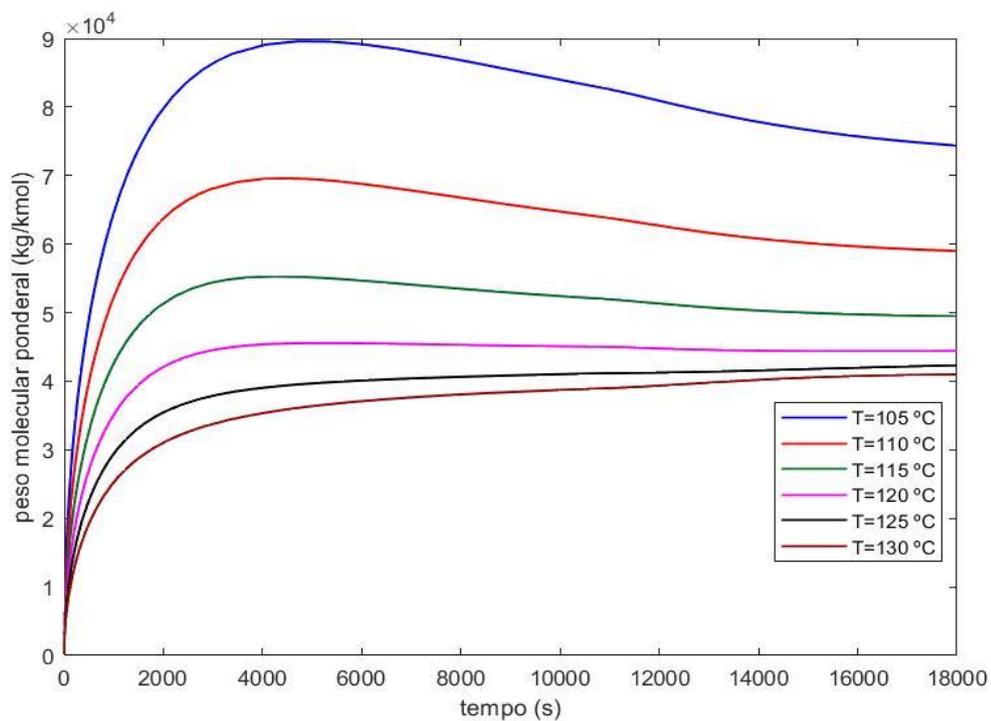
Fonte: Autor.

Figura 10. Resultados de calor gerado para a varredura de temperatura.



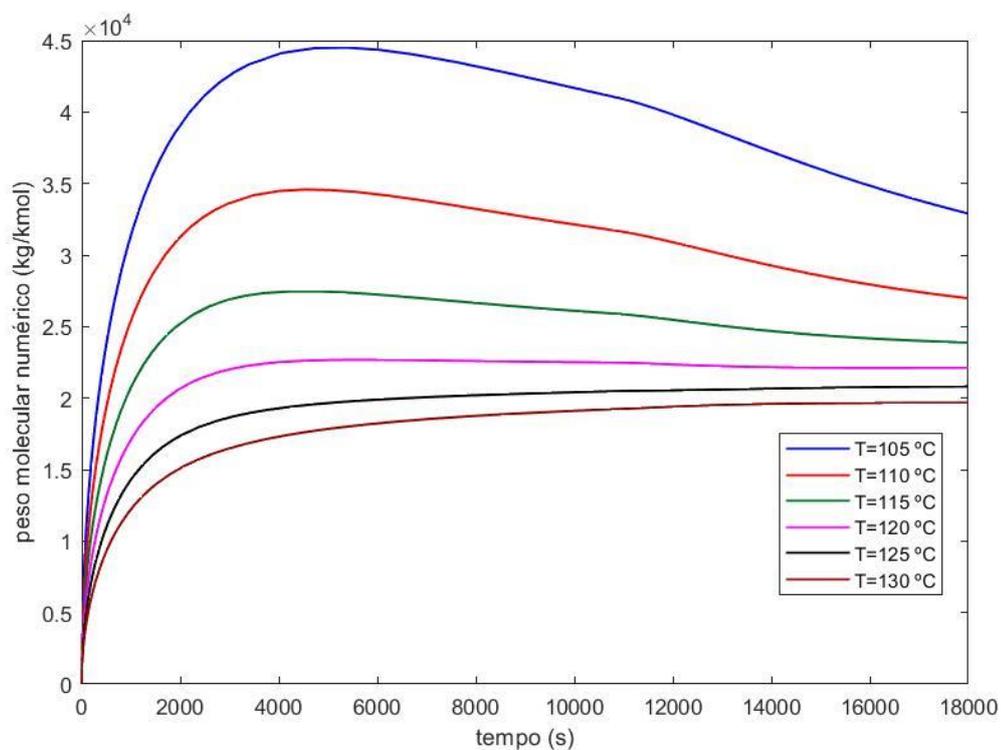
Fonte: Autor

Figura 11. Resultados de peso molecular médio ponderal para a varredura de temperatura.



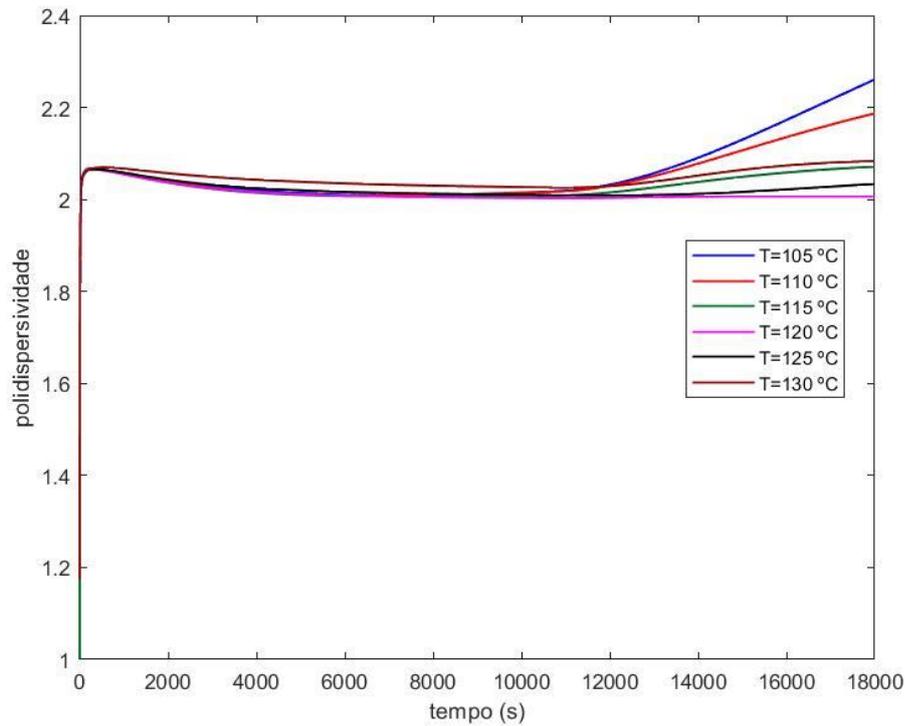
Fonte: Autor.

Figura 12. Resultados de peso molecular médio numérico para varredura de temperatura.



Fonte: Autor.

Figura 13. Resultados de polidispersividade para a varredura de temperatura.



Fonte: Autor.

Tabela 9: Resultados de conversão, calor gerado e peso molecular para a varredura de temperatura.

Parâmetro	Temperaturas					
	105 °C	110 °C	115 °C	120 °C	125 °C	130 °C
X / %	95,57	96,86	96,93	96,05	94,38	92,36
Q / W	$4,50 \cdot 10^5$	$4,47 \cdot 10^5$	$4,40 \cdot 10^5$	$4,34 \cdot 10^5$	$4,32 \cdot 10^5$	$4,33 \cdot 10^5$
\bar{M}_w / g/mol	$7,44 \cdot 10^4$	$5,90 \cdot 10^4$	$4,95 \cdot 10^4$	$4,44 \cdot 10^4$	$4,23 \cdot 10^4$	$4,10 \cdot 10^4$
\bar{M}_n / g/mol	$3,29 \cdot 10^4$	$2,70 \cdot 10^4$	$2,39 \cdot 10^4$	$2,21 \cdot 10^4$	$2,08 \cdot 10^4$	$1,97 \cdot 10^4$
P	2,2608	2,1870	2,0712	2,0069	2,0338	2,0835

Fonte: Autor.

Como era esperado, a temperatura influencia de maneira positiva a conversão, já que as constantes de velocidades das etapas da polimerização aumentam com o aumento dessa variável de processo o que colabora para essas etapas ocorrerem aceleradamente. Entretanto, essa amplificação das constantes de velocidades pode atingir um extremo indesejável, que pode ser observada neste caso para temperaturas a partir de 120 °C, para as quais a conversão final passa a cair. Esta redução pode ser justificada pela acelerada taxa de decomposição do iniciador no início da polimerização, resultado do aumento da constante de velocidade dessa etapa e que ocasiona

uma baixa concentração de iniciador e desaceleração da polimerização nos tempos finais de processo.

O calor gerado na produção de polímeros é outro fator que deve ser avaliado com cautela, pois as reações de polimerização são muito exotérmicas, ou seja, liberam muito calor para o meio e necessitam de um bom sistema de refrigeração para evitar um descontrole reacional. A planta em questão apresenta o limite térmico superior igual a $4,5 \cdot 10^5$ W e como pode ser visto na tabela 4, para todas as temperaturas se têm valores de calor gerado inferiores ou igual a essa restrição energética.

Na tabela 9 são apresentados os resultados de polidispersividade e que podem ser observados em conjunto com as curvas da figura 13. É visível que para temperaturas mais baixas a polidispersividade no final do processo aumenta, o que não é visto para temperaturas maiores. Isso ocorre, pois enquanto o peso molecular médio numérico é sensível ao número de macromoléculas formadas, o peso molecular médio ponderal sofre mais influência de seu tamanho. Como para temperaturas mais baixas é gerada uma menor quantidade de radicais livres, promovendo moléculas maiores, o valor do peso molecular médio ponderal final aumenta concomitantemente à redução do valor final de peso molecular médio numérico, gerando maior resultado para a razão entre esses pesos, ou seja, a polidispersividade.

Por fim, temos como último parâmetro decisivo para a escolha da temperatura de reação o peso molecular médio ponderal, que deve estar dentro do intervalo já mencionado na tabela 3 para que o produto esteja com as especificações exigidas. Pelos resultados apresentados na figura 12 e tabela 11 observa-se um decréscimo nos valores deste parâmetro ao longo de toda a polimerização, sendo que a explicação para esse comportamento é similar a apresentada para a conversão. O aumento da temperatura faz com que as constantes de velocidade aumentem, o que promove reações mais velozes e mais choques entre as moléculas de polímero que estão sendo construídas, ampliando também a probabilidade de dois radicais se encontrarem e terminarem o crescimento da cadeia polimérica. Esse término de cadeias precoce faz aumentar o número de moléculas com menor peso molecular médio tanto ponderal como numérico.

Levando em conta todas as análises realizadas e as restrições existentes, é possível afirmar que para o processo em estudo temperaturas mais baixas são as mais adequadas. Tanto para uma operação a 105 °C como para uma operação a 110 °C, o polímero produzido apresentaria peso molecular médio ponderal encontra-se dentro do intervalo requerido (entre $5,78 \cdot 10^4$ e $7,82 \cdot 10^4$). Contudo, acrescentando a conversão aos critérios de decisão se tem que a temperatura de 110 °C é a mais ideal, pois para essa temperatura a conversão atinge valores

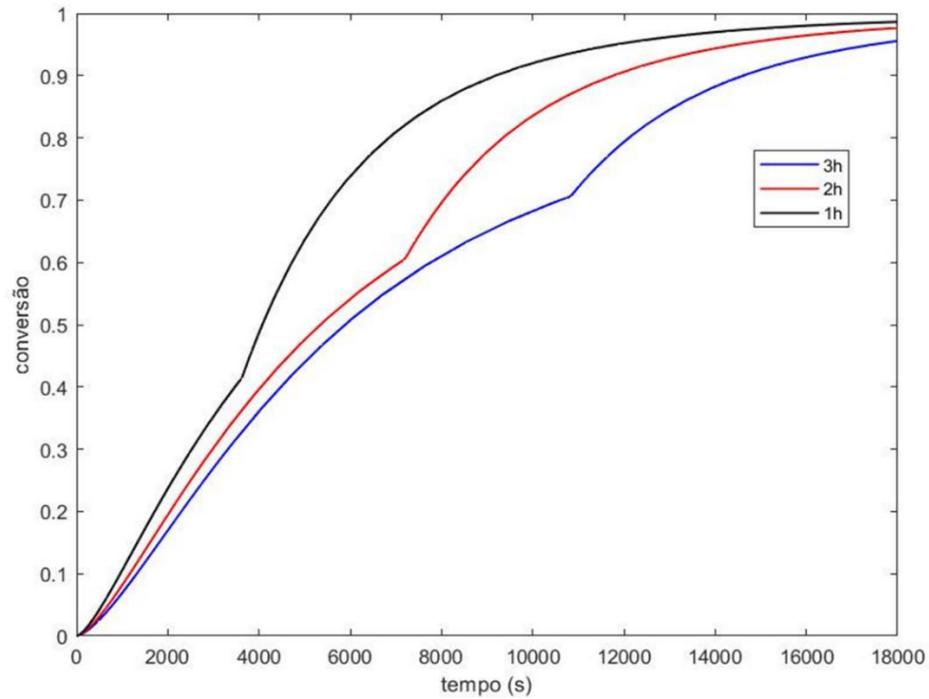
mais próximos do limite de conversão exigido (0,97). Apesar de resultado de conversão estar pouco abaixo do ideal, vale ressaltar que para tempos finais de polimerização o modelo prevê valores abaixo do que os vistos na prática como visto na seção 5.2. Além disso, na seção 5.4 serão apresentados os resultados da varredura de tempo de adição, estudo que visou aprimorar os resultados dos requisitos de produção atingidos.

5.3. ESTUDO DO TEMPO DE ADIÇÃO

A análise na mudança de alimentação de monômero e iniciador tem como objetivo minimizar o tempo de produção, permitindo maior repetibilidade do processo descontínuo e conseqüentemente ampliar os lucros. Para isso foram realizadas simulações para as temperaturas de 105°C e a 110°C do meio reacional, visto que ambas apresentaram resultados mais adequados para a análise anterior. Por ser uma reação exotérmica, esta análise deve-se atentar não apenas a conversão e ao peso molecular, mas principalmente ao calor gerado, já que quanto mais rápido se adicionam os reagentes mais calor é gerado pela polimerização.

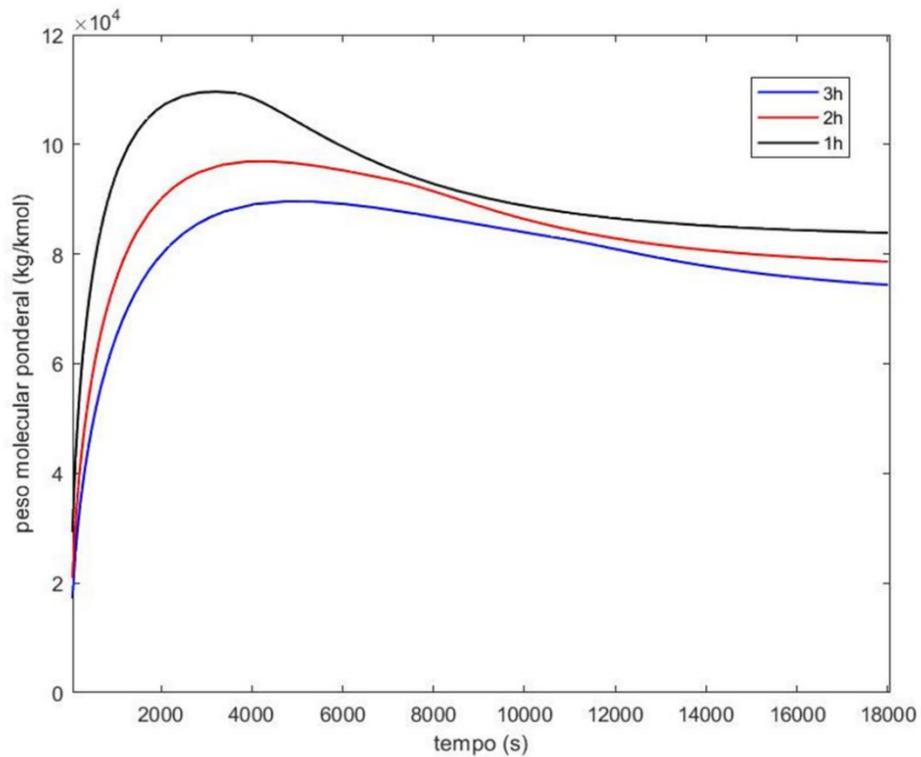
Inicialmente o tempo de alimentação de monômero e iniciador no reator foi modificado mantendo a relação destes reagentes em 483,68, o que resulta em vazões de alimentação maiores para tempos de adição menores. Para a temperatura de 105 °C o tempo de adição foi reduzido a intervalos de 1 em 1 hora de 3 horas de adição até 1 hora de adição. Os resultados obtidos podem ser observados nas figuras 14 a 16 e na tabela 10.

Figura 14. Comparação do perfil de conversão do reator com o tempo de adição à 105°C



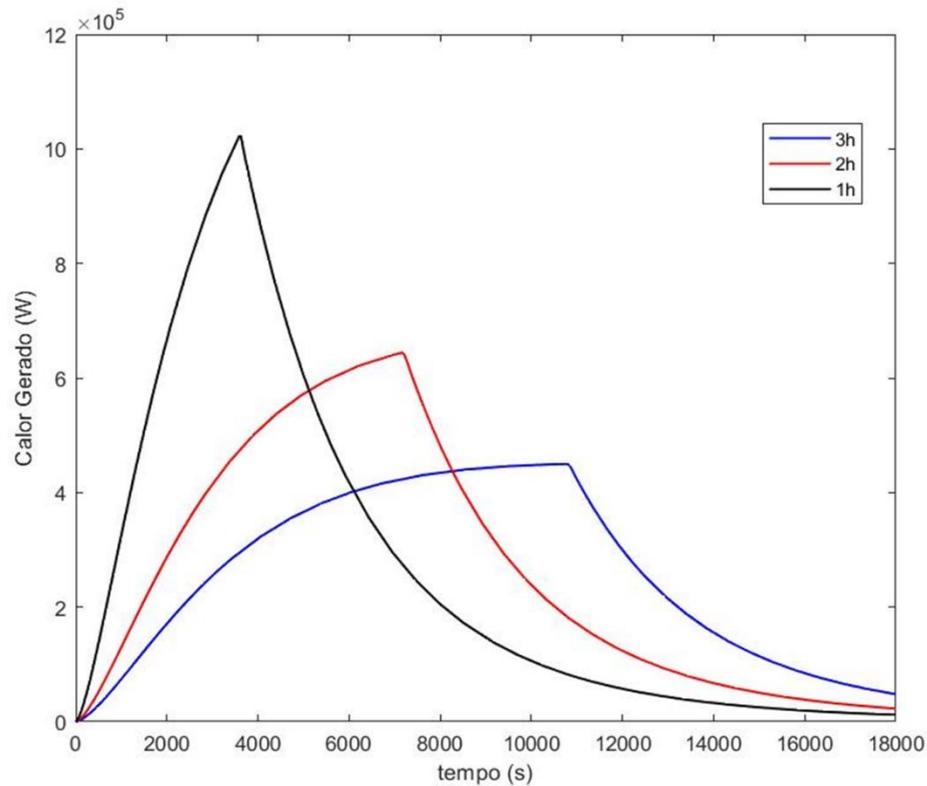
Fonte: Autor.

Figura 15. Comparação do peso molecular com o tempo de adição à 105°C



Fonte: Autor.

Figura 16. Comparação da taxa de calor gerado com o tempo de adição à 105°C



Fonte: Autor.

Tabela 10. Comparação dos tempos de adição e a conversão à 105°C

Tempo de Adição / h	\bar{M}_w / g/mol	Q / W	X / %
1	$8,39 \cdot 10^4$	$10,24 \cdot 10^5$	98,65
2	$7,86 \cdot 10^4$	$6,44 \cdot 10^5$	97,67
3	$7,44 \cdot 10^4$	$4,50 \cdot 10^5$	95,57

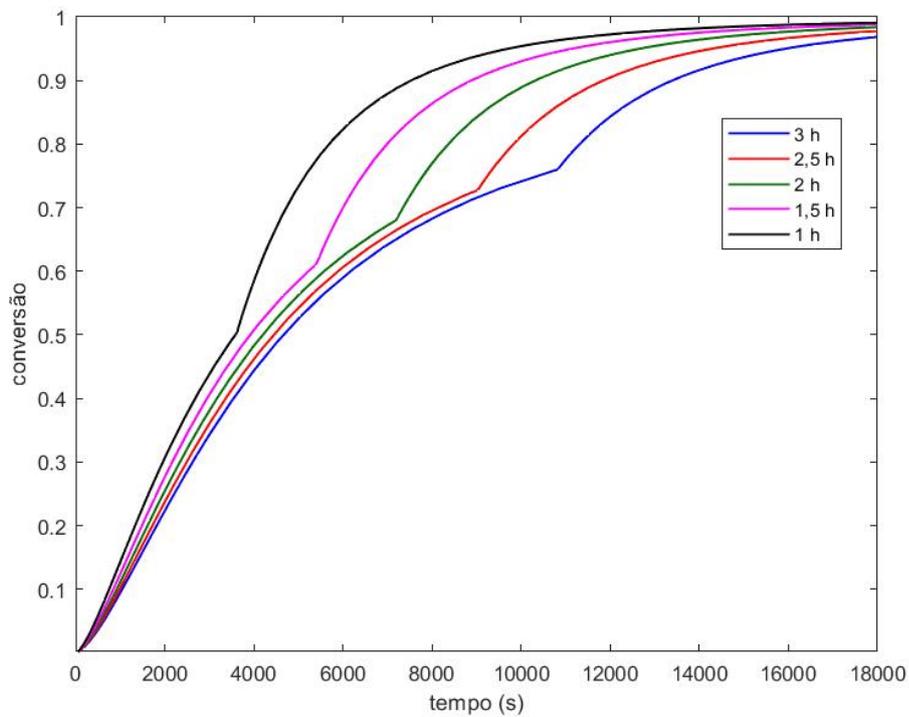
Fonte: Autor.

A conversão aumenta de acordo com a redução do tempo de adição, porém a taxa de liberação de calor da reação pela reação também aumenta consideravelmente já que se tem um aumento da taxa de polimerização nos primeiros instantes de operação do reator. Também foi observado que com o aumento da taxa de adição o peso molecular aumenta fazendo com que ultrapasse o limite máximo determinado ao final das 5 horas de operação do reator industrial, influenciando negativamente na qualidade do produto. Além disso, como pode ser visto na figura 15, o peso molecular ponderal médio reduz ao longo da polimerização o que não dá margem para redução do tempo total do processo, pois interrompendo a polimerização antes ao tempo atualmente aplicado resultaria em pesos moleculares médios finais bem maiores do que

o desejado. Desse modo a temperatura de 105°C no meio reacional não atende as necessidades do projeto.

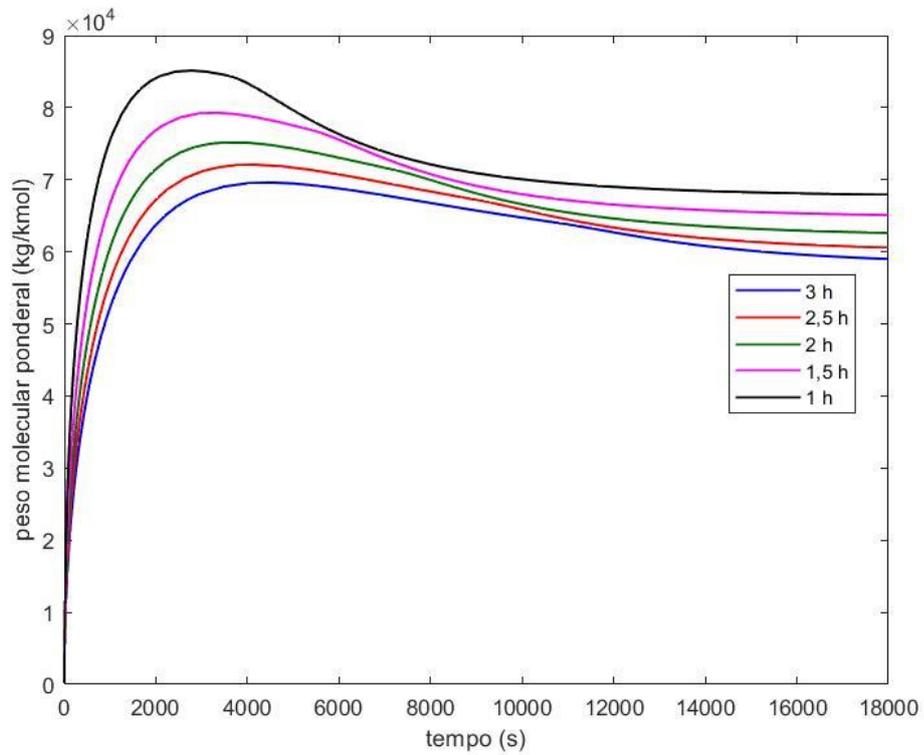
Para a temperatura de 110 °C, foi decidido realizar uma varredura do tempo de adição com um intervalo de 30 minutos, ou seja, de meia em meia hora a fim de se verificar as alterações de maneira mais minuciosa. As figuras 17 a 19 e a tabela 11 apresentam os valores obtidos para esse estudo.

Figura 17. Comparação do perfil de conversão do reator com o tempo de adição à 110°C



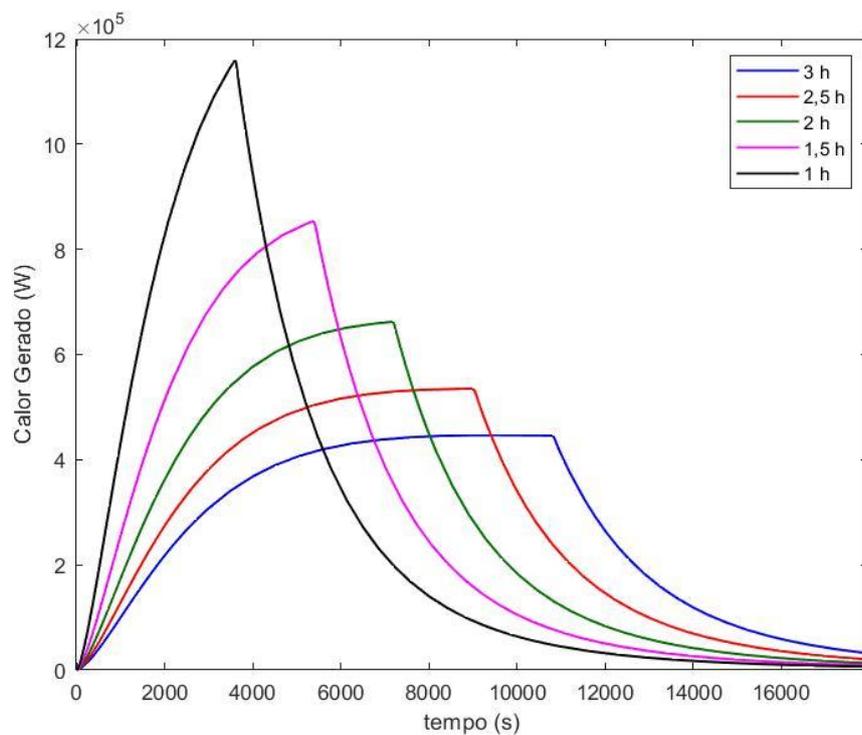
Fonte: Autor.

Figura 18. Comparação do peso molecular com o tempo de adição à 110°C



Fonte: Autor.

Figura 19. Comparação da taxa de calor gerado com o tempo de adição à 110°C



Fonte: Autor.

Tabela 11. Comparação dos tempos de adição e a conversão à 110°C

Tempo de Adição / h	\bar{M}_w / g/mol	Q / W	X / %
1	$6,79 \cdot 10^4$	$11,60 \cdot 10^5$	99,09
1,5	$6,51 \cdot 10^4$	$8,54 \cdot 10^5$	98,81
2	$6,26 \cdot 10^4$	$6,62 \cdot 10^5$	98,40
2,5	$6,06 \cdot 10^4$	$5,35 \cdot 10^5$	97,78
3	$5,90 \cdot 10^4$	$4,45 \cdot 10^5$	96,86

Fonte: Autor.

Da mesma maneira que para a temperatura de 105 °C, os parâmetros analisados (conversão, calor gerado e peso molecular médio ponderal) atingiram valores finais maiores com a redução do tempo de adição. Entretanto, em oposição ao que ocorre para 105 °C, . Com relação ao calor gerado, este ainda ultrapassa o limite superior estabelecido, portanto para dar continuidade à análise de redução de tempo, foi estabelecida a hipótese de que a restrição térmica existente possa ser ampliada.

Ainda analisando os resultados da tabela 11 e desconsiderando a limitação térmica, é visto para tempos de adição mais baixos, de uma hora ou uma hora e meia, um peso molecular médio ponderal com resultado localizado na parte mais central da faixa limitante pré-estabelecida. Além disso, a conversão do monômero é elevada, ou seja, menos matéria-prima é desperdiçada, o que é um fator positivo para o custo fabril.

Por fim, neste projeto ainda foram verificados os valores que cada variável atinge no caso de se terminar a batelada em tempos inferiores a 5 horas. Essas verificações foram realizadas reduzindo o tempo total também de meia em meia hora e levando em consideração todos os tempos de adição avaliados na tabela 11. No caso do par tempo de adição e tempo total já apresentar valores de conversão e peso molecular médio ponderal fora da faixa requerida, a variação do tempo total do processo para aquele determinado tempo de adição não era levada adiante. Os resultados obtidos encontram-se descritos na tabela 12.

Tabela 12. Estudo tempo total de batelada em função do tempo de adição.

Tempo total de batelada / h	Tempo de adição / h	1	1,5	2	2,5
4,5	X / %	98,80	98,40	97,78	96,82
	\bar{M}_w / g/mol	$6,81 \cdot 10^4$	$6,53 \cdot 10^4$	$6,29 \cdot 10^4$	$6,10 \cdot 10^4$
	Q / W	$11,60 \cdot 10^5$	$8,54 \cdot 10^5$	$6,62 \cdot 10^5$	$5,35 \cdot 10^5$
4	X / %	98,36	97,73	96,75	-
	\bar{M}_w / g/mol	$6,84 \cdot 10^4$	$6,57 \cdot 10^4$	$6,34 \cdot 10^4$	-
	Q / W	$11,60 \cdot 10^5$	$8,54 \cdot 10^5$	$6,62 \cdot 10^5$	-
3,5	X / %	97,61	96,59	-	-
	\bar{M}_w / g/mol	$6,88 \cdot 10^4$	$6,63 \cdot 10^4$	-	-
	Q / W	$11,60 \cdot 10^5$	$8,54 \cdot 10^5$	-	-
3	X / %	96,30	-	-	-
	\bar{M}_w / g/mol	$6,96 \cdot 10^4$	-	-	-
	Q / W	$11,60 \cdot 10^5$	-	-	-

Fonte: Autor.

Pela tabela 12 percebe-se que sem a restrição do calor é possível otimizar o processo a partir da redução tanto do tempo de adição quanto do término antecipado da batelada. Como é possível observar, o fator mais restritivo para essa análise é a conversão mínima exigida (97%) que não é atingida em casos de grande minimização do tempo de polimerização total. Sendo assim, a redução de tempo total da polimerização é de no máximo uma hora e meia, visto que a partir disso não se alcança a conversão mínima desejada.

Tendo em vista os valores adquiridos só poderão ser colocados em prática no caso de se aumentar a capacidade de resfriamento do reator não seria recomendável reduzir o tempo de adição para 1 hora, já que seria necessário ampliar a potencial de troca térmica em aproximadamente duas vezes e meia. Logo, acredita-se que as três opções mais viáveis sejam operar o reator com as opções destacadas na tabela 13.

Tabela 13. Opções viáveis de operação.

Opção	Tempo de adição (h)	Tempo total (h)
1	1,5	4,5
2	1,5	4,0
3	2,0	4,5

Fonte: Autor.

Tais escolhas são justificáveis pela boa conversão que atingem, pelo peso molecular encontrar-se com valor intermediário com relação aos extremos desejados e por não

necessitarem de uma ampliação térmica tão exacerbada. Apesar disso, é preciso avaliar economicamente a possibilidade de expandir o potencial de resfriamento do reator e verificar se os ganhos estudados neste trabalho são capazes de compensar tal alteração.

6. CONCLUSÃO

Este projeto teve como foco dar continuidade ao estudo feito por Biaggi (2021), com a tentativa de otimizar o processo de produção de PMMA junto de uma melhora no modelo cinético e matemático descrito ao longo essa dissertação no software *Matlab*.

O estudo da influência dos parâmetros cinéticos, visando a melhor aproximação do modelo à polimerização realizada na unidade industrial em questão, apresentou resultados interessantes para o projeto. Foi comprovado que o ajuste do modelo cinético depende principalmente da energia de ativação de decomposição do catalisador e que as demais colaboram minimamente para a redução do erro, conforme já foi discutido na seção 5.1. Além disso, os arranjos realizados na tentativa de obter maior redução do erro foram insatisfatórios, visto que não houve redução para além dos valores obtidos para a otimização individual dos parâmetros o que pode ter ocorrido devido a uma dificuldade numérica do método escolhido. Logo, o resultado mais adequado atingido foi ajustar a energia de ativação de decomposição do iniciador de 125,4 kJ/mol para 131,87 kJ/mol. Quando comparado ao ajuste de Biaggi (2021), a correção do parâmetro cinético proposta neste trabalho apresentou menor erro, com um modelo mais aproximado aos dados reais do começo de polimerização e comportamento similar ao experimental durante o término do processo.

Com as análises feitas para o processo variou-se a temperatura do reator acima e abaixo da temperatura original de processo (116 °C), avaliando sua influência no grau de conversão, no peso molecular médio e no calor gerado ao longo do tempo de reação. Verificou-se que quanto mais a temperatura do meio reacional é reduzida, menor é o grau de conversão atingido ao final da reação e que para maiores temperaturas o grau de conversão sofre um leve aumento. Entretanto, também foi observado que a partir de 120 °C a conversão volta a alcançar valores menores, dados que são descritos na tabela 9. Levando em consideração as restrições determinadas para uma ótima qualidade do produto, como visto na seção 4.5 e na tabela 4, temperaturas mais baixas como 110°C são mais adequadas, pois atinge-se o valor mais próximo do limite de conversão inferior exigido (97%), mantendo os parâmetros restritivos de peso molecular médio e calor gerado dentro das faixas especificadas, o que dá margem a uma otimização do processo.

Em relação ao ajuste no tempo de adição de monômero e iniciador, com a análise feita para temperaturas de 105°C e 110°C do meio reacional, nota-se que quanto menor for o tempo de adição de monômero e iniciador, maior será o grau de conversão, o peso molecular médio ponderal e a taxa de calor gerada na polimerização. Como discutido na seção 5.4, variando os tempos de adição e de semi-batelada, os melhores resultados são obtidos com a temperatura do meio reacional de 110°C, por apresentar as variáveis sujeitas às restrições dentro dos limites permitidos, com exceção da taxa de calor gerada na polimerização. Por este motivo, na análise do tempo de adição de monômero e iniciador, foi considerado que seria possível ampliar o limite superior desse parâmetro, excedendo o valor de $4,5 \cdot 10^5$ W, como descrito na tabela 4. Para isso, vale realizar uma avaliação econômica a fim de se estudar a possibilidade de aumentar a área de troca térmica do meio reacional.

Por fim, o projeto chegou à uma otimização do processo de produção de PMMA satisfatória, fornecendo a possibilidade de redução do tempo de polimerização de 5 horas para até 3,5 horas. De acordo com a tabela 13, têm-se três opções mais viáveis de conjuntos de tempo de adição e tempo total de reação. Tais alternativas proporcionam conversão mínima de 97,73% e máxima de 98,40% e pesos moleculares médios ponderais entre $6,29 \cdot 10^4$ e $6,57 \cdot 10^4$ g/mol. Porém como a taxa de calor gerado excede o limite industrial, é necessário realizar um estudo econômico com relação à troca térmica do reator antes da aplicação desses resultados na prática. Caso seja viável, a empresa em questão terá capacidade de aproveitar mais os reagentes inseridos no reator, bem como de realizar maior número de bateladas para produção de PMMA, o que por um lado traz redução de custos operacionais e por outro gera maior produtividade diária e, conseqüentemente, maior lucro.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Para dar continuidade a este trabalho e apresentar propostas de melhoria, é sugerido realizar uma análise de viabilidade técnica e econômica com relação à proposta de aumentar a capacidade de troca térmica do reator a partir da redução da temperatura da água de resfriamento ou da implantação de um trocador de calor externo ao reator pelo qual o meio reacional atravessaria para ser resfriado e em seguida retornaria ao reator. O intuito desta análise seria verificar se os ganhos de processo justificam os gastos nas modificações a serem executadas.

Além disso, outra sugestão seria avaliar o comportamento e resultados da polimerização caso fossem realizadas alterações de set point de temperatura ao longo do processo. Como as energias de ativação e constantes cinéticas das etapas de polimerização são bastante

influenciadas pela temperatura, a ideia principal dessa sugestão seria encontrar uma temperatura ótima para cada uma dessas etapas, dessa forma ocorrerá uma melhoria individual de cada fase da polimerização sem afetar negativamente a próxima.

REFERÊNCIAS

- ABRAFATI, A. B. dos F. de T. **Tintas e Vernizes**. Texto novo Editora e Serviços Editoriais LTDA, 2018. Disponível em: <https://abrafati.com.br/>. Acesso em: 20 abr. 2021.
- BIAGGI, P. N. **Otimização das condições de operação de um reator de polimerização de metacrilato de metila**. Orientador: Prof. Dr. Luís Fernando Novazzi, 2021. 90 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Centro Universitário FEI, São Bernardo do Campo, 2021.
- CANEVAROLO JR., S. V. **Ciência dos polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiros**. 3. ed. São Paulo: Artliber Editora Ltda., 2010.
- CHAKRAVARTHY, S. S. S.; SARAF, D. N.; GUPTA, Santosh K. Use of Genetic Algorithms in the Optimization of Free Radical Polymerizations Exhibiting the Trommsdorff Effect. **Journal Of Applied Polymer Science**. [S. I.], p. 529-548. jan. 1997.
- FERNANDES, F. A. N., LONA, L. M.F., **Introdução à modelagem de sistemas de polimerização**. São Carlos: Editora Booklink, 2004.
- FRANCO, I. C. **Modelagem matemática de polimerização via radical livre controlada usando mecanismo RAFT (transferência de cadeia reversível por adição-fragmentação)**. Orientador: Prof. Dr. Liliane Maria Farraresco Lona, 2007. 144 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2007.
- FOGLER, H. Scott. **Essentials of Chemical Reaction Engineering**. Bostons: Pearson Education, Inc., 2011. p. 8-19.
- PEREIRA, P. R. A. **Otimização dinâmica de um reator de polimerização pela aplicação da metodologia IDP**. Orientador: Prof. Dr. Ana Maria Frattini Fileti, 2007. 153 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas 2007.
- RAY, W. Harmon. On the Mathematical Modeling of Polymerization Reactors. **Journal Of Macromolecular Science, Part C**. [S. I.], p. 1-56. maio 1972. DOI: <https://doi.org/10.1080/15321797208068168> Disponível em: <https://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/15321797208068168>. Acesso em: 22 abr. 2021.
- SILVA, T. B. **Implementação dos Métodos de Distribuições Instantâneas usando softwares EMSO e Excel**. Orientador: Prof. Dr. Rafael de Pelegrini Soares, 2019. 47 f. Dissertação (Trabalho de Diplomação em Engenharia Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2019.
- SOUZA, Tiago de. **Aplicações das ferramentas de qualidade para elaboração de um plano de melhoria no processo de fabricação de tintas produzidas**. Orientador: Prof. Dr. Gerônimo Virgínio Tagliaferro, 2019. 63 f. TCC (Graduação em Engenharia Química) – Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo, 2019. Disponível em: <http://sistemas.eel.usp.br/bibliotecas/monografias/2019/MEQ19074.pdf>. Acesso em: 21 de abr. 2021.
- TURTON, R., BAILIE, R. C., WHITING, W. B., SHAEIWITZ, J. A. **Analysis, Synthesis and Design of Chemical Process**. 3ª ed. Boston: Pearson Education, Inc., 2009. p. 441-442.

ANEXO A

O script deste anexo descreve a função criada em *Matlab* para resolução das EDOs.

```
function f=ReatorSemiBat(t,x)
```

```
f = zeros(9,1);
```

```
% Parâmetros cinéticos
```

```
ft = 1.00; % eficiência do iniciador
```

```
Ad = 1.69e14; % constante pré-exponencial de decomposição (1/s)
```

```
Ap = 4.917e2; % constante pré-exponencial de propagação (m3/mol.s)
```

```
At = 9.8e4; % constante pré-exponencial de terminação (m3/mol.s)
```

```
Atc = 1.426e-3; % constante pré-exponencial determinação por combinação (m3/mol.s)
```

```
Atd = 9.8e4; % constante pre-exponencial de terminação por desproporcionamento  
(m3/mol*s)
```

```
Af = 7.177e6; % constante pré-exponencial da etapa de transferência de cadeia para o  
solvente (m3/mol.s)
```

```
Ed = 1.0516*125.4; % energia de ativação de decomposição do iniciador (kJ/mol)
```

```
Ep = 18.22; % energia de ativação de propagação da polimerização (kJ/mol)
```

```
Etd = 2.937; % energia de ativação de terminação por desproporcionamento (kJ/mol)
```

```
Etc = -13.067; % energia de ativação de terminação por combinação (kJ/mol)
```

```
Ef = 75.13; % energia de ativação da etapa de transferência de cadeia para o solvente (kJ/mol)
```

```
Et = 2.935; % energia de ativação de terminação da polimerização (kJ/mol)
```

```
ks = 0.00; % constante cinética de reação para radicais vivos e mortos
```

```
R = 8.314e-3; % constante dos gases ideais (kJ/mol.K)
```

```
% Condições operacionais
```

```
Tref = 273.15; % Temperatura de referência (K)
```

```
Tfluido = 20+Tref; % Temperatura de RW (K)
```

```
Treag = 17+Tref; % Temperatura da alimentação (K)
```

```
%if t<2*3600
```

```
    Treator = 110+Tref; % Temperatura do reator (K)
```

```
    %if t<4*3600
```

```
        % Treator = 103+Tref; % Temperatura do reator (K)
```

```
    %end
```

```
%else
```

```
    % Treator = 105+Tref; % Temperatura do reator (K)
```

```
%end
```

```
t_ad = 1*3600; % tempo de adição (s)
```

```
t_total = 3*3600; % tempo semi + tempo batelada (s)
```

```
U0 = 500; % coeficiente de troca térmica inicial do reator (W/m2.K)
```

```
A_ad = 19.5; % área de troca térmica no fim da adição (m2)
```

```
rel = 483.68; % relação molar monômero/iniciador
```

```
Nm_total = 7.884*10800; % quantidade total de monômero que deve ser alimentada (mol)
```

```
Fm = Nm_total/t_ad; % vazão de alimentação de monômero (mol/s)
```

```
Fi = Fm/rel; % vazão de alimentação de iniciador (mol/s)
```

```
% Propriedades dos reagentes
```

```

MWm = 100.12; % peso molecular monômero (kg/kmol)
MWi = 242.3; % peso molecular iniciador (kg/kmol)
rom = 965.4-1.09*(Treator-273.15)-(9.7e-6)*((Treator-273.15)^2); % densidade do
monômero (kg/m³)
rop = rom/(0.754-(9e-4)*(Treator-343.15)); % densidade do polímero (kg/m³)
roi = 1330; % densidade do iniciador (kg/m³)
Cpm = 1.721; % J/g.K
Cpi = 0;

```

% Solvente

```

MWs = 106.16; % peso molecular solvente (kg/kmol)
Ms = 4404.635; % massa de solvente no reator (kg)
ros = 860; % densidade do solvente (kg/m³)
Vs = Ms/ros; % volume de solvente no reator (m³)
Cps = 1.8045; %J/g.K
ns = Ms/MWs; % número de mols de solvente (kmol)

```

% Modelo matemático

```

kd = Ad*exp(-Ed/(R*Treator)); % constante cinética de decomposição do iniciador (1/s)
kp = Ap*exp(-Ep/(R*Treator)); % constante cinética de propagação da polimerização
(mol/m³. s)
ktd = Atd*exp(-Etd/(R*Treator)); % constante de terminacao por desproporcionamento
(m³/mol*s)
ktc = Atc*exp(-Etc/(R*Treator)); % constante de terminação por combinação (m³/mol.s)
kt = ktd; % constante de terminação por desproporcionamento
kf = Af*exp(-Ef/(R*Treator)); % constante cinética da etapa de transferência de cadeia para o
solvente (mol/m³. s)
ki = kp; % constante cinética da reação de iniciação (mol/m³. s)
epsilon = rom/rop-1; % contração do meio reacional
dHr = -577.5*100.12; % entalpia de polimerizacao (J/mol)

```

% Simulação Volume

```

if t<t_ad
    Vin = ((Fm*MWm)/(rom*1000)+(Fi*MWi)/(roi*1000))*t; % volume adicionado (m³)
    X = (Fm*t-x(1))/(Fm*t+1e-50); % conversão
    ksim = Fm*t/(Vin+Vs); % volume líquido de monômero adicionado (m³)
else
    Vin = ((Fm*MWm)/(rom*1000)+(Fi*MWi)/(roi*1000))*t_ad; % volume adicionado (m³)
    X = (Fm*t_ad-x(1))/(Fm*t_ad+1e-50); % conversão
    ksim = Fm*t_ad/(Vin+Vs); % conteúdo líquido de monômero adicionado (mol/m³)
end

V = Vs+Vin*(1+epsilon*X); % volume final do reator (m³)
Rp = kp*(x(1)/V)*(2*ft*(x(2)/V)*kd/kt)^0.5; % velocidade de propagação (mol/m³.s)
cs = ns/V; % concentração de solvente (kmol/m³)

```

```
% Resolvendo Balanço Molar
```

```
if t<t_ad
```

```
  f(1) = Fm-V*Rp;
```

```
  f(2) = Fi-kd*(x(2)/V)*V;
```

```
  % Método dos Momentos
```

```
  V1 = (cs*MWs/ros)+((x(1)/V)*MWm/(1000*rom))+((ksim-(x(1)/V))*MWm/(1000*rop));
```

```
% volume livre (m³)
```

```
  f(3) = 2*ft*kd*(x(2)/V)-ki*x(3)*(x(1)/V)/V1; % concentração de radical primário (mol/m³)
```

```
  f(4) = (1/2*ktc+ktc)*(x(7)^2)/V1+(kf*(x(1)/V)+ks*cs)*x(7)/V1; % momento do radical
```

```
morto de ordem zero
```

```
  f(5) = kt*(x(7)*x(8))/V1+(kf*(x(1)/V)+ks*cs)*x(8)/V1; % momento do radical morto de
```

```
ordem 1
```

```
  f(6) = ktc*(x(8)^2)/V1+kt*(x(7)*x(9))/V1+(kf*(x(1)/V)+ks*cs)*x(9)/V1; % momento do
```

```
radical morto de ordem 2
```

```
  f(7) = ki*x(3)*(x(1)/V)/V1-kt*(x(7)^2)/V1; % momento do radical vivo de ordem zero
```

```
  f(8) = ki*x(3)*(x(1)/V)/V1+kp*(x(1)/V)*x(7)/V1-
```

```
kt*x(7)*x(8)/V1+(kf*(x(1)/V)+ks*cs)*(x(7)-x(8))/V1; % momento do radical vivo de ordem 1
```

```
  f(9) = ki*x(3)*(x(1)/V)/V1+kp*(x(1)/V)*(x(7)+2*x(8))/V1-
```

```
kt*x(7)*x(9)/V1+(kf*(x(1)/V)+ks*cs)*(x(7)-x(9))/V1; % momento do radical vivo de ordem 2
```

```
else
```

```
  f(1) = -V*Rp;
```

```
  f(2) = -kd*(x(2)/V)*V;
```

```
  % Método dos Momentos
```

```
  V1 = (cs*MWs/ros)+((x(1)/V)*MWm/(1000*rom))+((ksim-(x(1)/V))*MWm/(1000*rop));
```

```
% volume livre (m³)
```

```
  f(3) = 2*ft*kd*(x(2)/V)-ki*x(3)*(x(1)/V)/V1; % concentração de radical primário (mol/m³)
```

```
  f(4) = (1/2*ktc+ktc)*(x(7)^2)/V1+(kf*(x(1)/V)+ks*cs)*x(7)/V1; % momento do radical
```

```
morto de ordem zero
```

```
  f(5) = kt*(x(7)*x(8))/V1+(kf*(x(1)/V)+ks*cs)*x(8)/V1; % momento do radical morto de
```

```
ordem 1
```

```
  f(6) = ktc*(x(8)^2)/V1+kt*(x(7)*x(9))/V1+(kf*(x(1)/V)+ks*cs)*x(9)/V1; % momento do
```

```
radical morto de ordem 2
```

```
  f(7) = ki*x(3)*(x(1)/V)/V1-kt*(x(7)^2)/V1; % momento do radical vivo de ordem zero
```

```
  f(8) = ki*x(3)*(x(1)/V)/V1+kp*(x(1)/V)*x(7)/V1-
```

```
kt*x(7)*x(8)/V1+(kf*(x(1)/V)+ks*cs)*(x(7)-x(8))/V1; % momento do radical vivo de ordem 1
```

```
  f(9) = ki*x(3)*(x(1)/V)/V1+kp*(x(1)/V)*(x(7)+2*x(8))/V1-
```

```
kt*x(7)*x(9)/V1+(kf*(x(1)/V)+ks*cs)*(x(7)-x(9))/V1; % momento do radical vivo de ordem 2
```

```
end
```

```
Q = Rp*(-dHr)*V; % calor gerado (W)
```

```
U = U0*(0.2+(1-0.2)*exp(-7*X^3)); % variação do coeficiente de troca térmica (W/m².s)
```

```
A = (V*A_ad)/(Vs+((Fm*MWm)/(rom*1000)+(Fi*MWi)/(roi*1000))*t_ad); % variação da área (m²)
```

```
end
```