

CENTRO UNIVERSITÁRIO FEI
PAULO NHOLI BIAGGI

**OTIMIZAÇÃO DAS CONDIÇÕES DE OPERAÇÃO DE UM REATOR DE
POLIMERIZAÇÃO DE METACRILATO DE METILA**

São Bernardo do Campo

2021

PAULO NHOLI BIAGGI

**OTIMIZAÇÃO DAS CONDIÇÕES DE OPERAÇÃO DE UM REATOR DE
POLIMERIZAÇÃO DE METACRILATO DE METILA**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Centro
Universitário FEI, como parte dos requisitos
necessários para obtenção do título de Mestre
em Engenharia Química. Orientado pelo Prof.
Dr. Luís Fernando Novazzi.

São Bernardo do Campo

2021

Biaggi, Paulo Nholi.

Otimização das condições de operação de um reator de polimerização de metacrilato de metila. / Paulo Nholi Biaggi. São Bernardo do Campo, 2021.

92 f. : il.

Dissertação - Centro Universitário FEI.

Orientador: Prof. Dr. Luís Fernando Novazzi.

1. Reator de polimerização. 2. Modelo matemático. 3. MMA. 4. Otimização. I. Novazzi, Luís Fernando, orient. II. Título.

Aluno: Paulo Nholi Biaggi

Matrícula: 419105-2

Título do Trabalho: Otimização das condições de operação de um reator de polimerização de metacrilato de metila.

Área de Concentração: Engenharia Química

Orientador: Prof. Dr. Luís Fernando Novazzi

Data da realização da defesa: 06/04/2021

ORIGINAL ASSINADA

Avaliação da Banca Examinadora:

A banca considerou, por unanimidade, o trabalho adequado e o aprovou.

São Bernardo do Campo, / / .

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Luís Fernando Novazzi

Ass.: _____

Prof. Dr. Rodrigo Condotta

Ass.: _____

Prof. Dr. Flávio Vasconcelos da Silva

Ass.: _____

A Banca Julgadora acima-assinada atribuiu ao aluno o seguinte resultado:

APROVADO

REPROVADO

VERSÃO FINAL DA DISSERTAÇÃO

**APROVO A VERSÃO FINAL DA DISSERTAÇÃO EM QUE
FORAM INCLUÍDAS AS RECOMENDAÇÕES DA BANCA
EXAMINADORA**

Aprovação do Coordenador do Programa de Pós-graduação

Prof. Dr. Ricardo Belchior Torres

Dedico este trabalho ao meu falecido pai, Francisco, minha querida mãe, Rosa, e, ao meu orientador, Prof. Dr. Luís Fernando Novazzi, que estimulou meu interesse na profissão.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus, com profunda gratidão, por seu amor incondicional.

A minha mãe, Rosa Nholi, e minha irmã, Simone Beluso, por me receber com afago após dias exaustivos de trabalho, por todas as palavras e gestos de carinho.

Ao meu orientador, com grande admiração, Prof. Dr. Luís Fernando Novazzi, por ser peça chave na minha escolha de profissão e motivação para novas conquistas.

Ao meu ex-professor, o qual tenho a honra de ser seu eterno aluno, Prof. Dr. Newton Libânio Ferreira, por ser um exemplo de profissional a ser seguido esbanjando e nos agraciando com seu imenso conhecimento e fazendo jus ao título de engenheiro.

Ao meu chefe, Alexandre Francisco da Silva, e minha companheira de equipe, Deborah Silva, por me apoiar em tempos difíceis durante o andamento do projeto. A todos os colegas de trabalho que auxiliaram com grande abrangência de conhecimento técnico e suporte à coleta de dados, dentre eles: Luis Carlos Ferreira, Mauricio Pereira e Piercarlo Cardoso.

Aos demais professores do curso de Engenharia Química do Centro Universitário FEI que contribuíram para a minha formação, especialmente ao Ricardo Belchior Torres que, junto de sua equipe, com muito esforço e dedicação tornou possível a concretização do programa de Mestrado, que forma excelentes profissionais tanto para área industrial, quanto acadêmica.

Ao colega de turma de Mestrado em Engenharia Química do Centro Universitário FEI, Maximilian Goehler pelo tempo que passamos juntos e pela troca de conhecimentos.

Ao Centro Universitário FEI pela infraestrutura e recursos disponibilizados para o desenvolvimento do presente trabalho.

E principalmente a minha namorada, Maryane Trindade Silva, por todo o apoio, companheirismo, carinho, motivação e compreensão nos momentos de ausência, imprescindíveis para a elaboração desse trabalho.

“Um intelectual é um homem que diz uma coisa simples de uma maneira difícil. Um artista é um homem que diz uma coisa difícil de uma maneira simples”

Charles Bukowski.

RESUMO

O Brasil se enquadra entre os 5 maiores mercados mundiais para tintas e vernizes. A produção brasileira já alcançou valores de faturamento de dezenas de bilhões de reais. Portanto, são fundamentais ferramentas que forneçam informações confiáveis de operação e otimizem as variáveis para o processo de polimerização, que é a reação principal para fabricação das resinas utilizadas na confecção destes revestimentos. Nesse trabalho foi aplicado um modelo matemático de um reator de polimerização de metacrilato de metila para estudo de condições operacionais e a otimização do equipamento em questão. Esse modelo foi adaptado da literatura e o meio reacional foi considerado isotérmico. Para este estudo, a polimerização foi conduzida em solução e semi-batelada para o metacrilato de metila, com iniciador de peróxido de benzoíla e xilol como solvente, contemplando-se as reações de iniciação, propagação e terminação. O ciclo da semi-batelada durou 5 horas, sendo 3 horas para a adição contínua da mistura monômero / iniciador e mais 2 horas para se aumentar o grau de conversão. O sistema de equações diferenciais que rege o modelo foi resolvido por meio do método de *Runge Kutta*, em *Matlab*. Os resultados previstos pelo modelo foram validados ajustando um dos parâmetros cinéticos da reação de decomposição do iniciador. O modelo foi submetido à otimização pelo método IPM, em *Matlab*, com diversas estimativas iniciais para evitar problemas de mínimos locais. Com isso, obteve-se temperatura ótima de reação compreendida entre 114 °C e 118 °C e tempos de adição ótimos limitados a um intervalo de 3,0 h a 3,3 h, afirmando que o reator já opera em condição ótima. Para melhorar as condições de operação, empregou-se uma rampa de aquecimento após 0,33 h do término da adição devido a questões de segurança. A temperatura e a velocidade de aquecimento foram manipuladas de forma a enquadrar a massa molar dentro das especificações obtendo-se conversão acima do especificado, mas de forma mais rápida. Obteve-se uma diminuição de 0,4 h no tempo total de batelada em relação às condições atualmente utilizadas na planta. O resultado representa uma redução de quase 10% do tempo de ciclo, para uma mudança operacional que não requer investimentos no processo. Palavras-chave: Reator de polimerização. Modelo matemático. MMA. Otimização.

ABSTRACT

Brazil is among the 5 largest world markets for paints and varnishes. Brazilian production has already reached sales figures of tens of billions of reais. Therefore, tools that provide reliable operating information and optimization for the polymerization process are essential. It is the main reaction for the manufacture of resins used in coatings. In this work, a mathematical model of a methyl methacrylate polymerization reactor was developed for the study of operational conditions and process optimization. This model was adapted from the literature and the reaction medium was considered isothermal. For this study, polymerization was carried out in solution and semi-batch for methyl methacrylate, with benzoyl peroxide initiator and xylol as solvent, contemplating the initiation, propagation and termination reactions. The semi-batch cycle lasted 5 hours, 3 hours for the continuous addition of the monomer / initiator mixture and 2 more hours to increase reaction yield. The system of differential equations that governs the model was solved by using the Runge Kutta method, in Matlab. The results predicted by the model were validated by adjusting one of the kinetic parameters of the initiator decomposition reaction. The model was submitted to optimization by the IPM method, in Matlab, with several initial estimates to avoid problems of local minimums. Thus, an optimal reaction temperature between 114 °C and 118 °C was obtained and optimal addition times limited to an interval of 3.0 h to 3.3 h, indicating that the reactor is already operating in optimal condition. To improve the operating conditions, a heating ramp was used after 0.33 h after the end of the addition due to safety concerns. The temperature and the heating rate were manipulated in order to set the molar mass within specifications, with higher yield and faster. There was a decrease of 0.4 h in the total batch time in relation to the conditions currently used in the plant. The result represents a reduction of almost 10% of the cycle time, for an operational change that does not require investments in the process. Keywords: Polymerization reactor. Mathematical model. MMA. Optimization.

LISTA DE SÍMBOLOS

A	$[m^2]$	Área superficial de troca térmica do reator
E_d	$[kJ/mol]$	Energia de ativação na etapa de decomposição do iniciador
E_p	$[kJ/mol]$	Energia de ativação na etapa de propagação
E_{tc}	$[kJ/mol]$	Energia de ativação na etapa de terminação por combinação
E_t	$[kJ/mol]$	Energia de ativação na etapa de terminação global
E_{td}	$[kJ/mol]$	Energia de ativação na etapa de terminação por combinação
$F_{M,in}$	$[mol/s]$	Vazão de entrada de monômero na mistura monomérica
$F_{I,in}$	$[mol/s]$	Vazão de entrada de iniciador na mistura monomérica.
f_0	$[-]$	Eficiência do iniciador
h	$[m^2 \cdot kg/s]$	Constante de Planck
I	$[-]$	Iniciador
$[I]$	$[mol/m^3]$	Concentração de iniciador
k_d	$[s^{-1}]$	Constante cinética de decomposição do iniciador
k_p	$[m^3/mol \cdot s^{-1}]$	Constante de propagação
k_t	$[m^3/mol \cdot s^{-1}]$	Constante de terminação
k_{tc}	$[m^3/mol \cdot s^{-1}]$	Constante de terminação por combinação
k_{td}	$[m^3/mol \cdot s^{-1}]$	Constante de terminação por desproporcionamento
k_d^0	$[m^3/mol \cdot s^{-1}]$	Constante pré exponencial para a etapa de iniciação
$k_{p,0}$	$[m^3/mol \cdot s^{-1}]$	Constante pré exponencial para a etapa de propagação
$k_{tc,0}$	$[m^3/mol \cdot s^{-1}]$	Constante pré exponencial para terminação por desproporcionamento
$k_{t,0}$	$[m^3/mol \cdot s^{-1}]$	Constante pré exponencial para a etapa de terminação
$[M]$	$[mol/m^3]$	Concentração de monômero na fase líquida
M	$[-]$	Monômero na fase líquida
\overline{M}_n	$[g/mol]$	Peso molecular médio numérico
\overline{M}_w	$[g/mol]$	Peso molecular médio ponderal
MW_m	$[kg/kmol]$	Peso molecular do monômero
MW_s	$[kg/kmol]$	Massa molar do solvente
MW_I	$[kg/kmol]$	Massa molar do iniciador
N_I	$[mol]$	Número de mols de iniciador
N_{I0}	$[mol]$	Número de mols de iniciador inicial

N_M	[mol]	Número de mols de monômero
N_{M0}	[mol]	Número de mols de monômero inicial
P	[-]	Polidispersividade
Q	[W]	Calor gerado pela reação
R	[kJ/mol·K ⁻¹]	Constante dos gases
$[R]$	[mol/m ³]	Concentração do radical primário
R^*	[-]	Radical livre
$[R^*]$	[g/mol]	Concentração de radicais livres
R_1	[-]	Radical livre com comprimento de cadeia = 1
R_r	[-]	Radical livre com comprimento de cadeia = r
R_p	[mol/m ³ ·s ⁻¹]	Taxa de propagação da polimerização
R_i	[mol/m ³ ·s ⁻¹]	Taxa de iniciação da polimerização
R_t	[mol/m ³ ·s ⁻¹]	Taxa de terminação global da polimerização
r	[-]	Número de repetições da unidade
$[S]$	[mol/m ³]	Concentração de solvente na mistura reacional
t	[s]	Tempo de reação
t_{ad}	[s]	Tempo de regime semi batelada
T	[K]	Temperatura da mistura reacional
ν	[s ⁻¹]	Frequência de onda.
V	[m ³]	Volume da mistura reacional
V_l	[m ³]	Volume livre da mistura reacional
V_r	[m ³]	Volume do reator
V_s	[m ³]	Volume do solvente utilizado na polimerização
V_0	[m ³]	Volume inicial da mistura reacional
X	[-]	Conversão da reação
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
μ_i	[-]	Momento do polímero morto de ordem i
λ_i	[-]	Momento do polímero vivo de ordem i
ζ_m	[mol/m ³]	Conteúdo líquido de monômero adicionado ao reator

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Exemplo genérico de reação de policondensação.....	16
Figura 2 - Exemplo de reação de poliadição do metacrilato de metila.....	16
Figura 3 - Influência da taxa de iniciação no número de moléculas e peso molecular	19
Figura 4 - Comportamento da taxa de terminação em função da conversão.....	20
Figura 5 - Polimerização em massa de MMA com AIBN a 60°C.....	25
Figura 6 - Conversão do MMA a 50 °C com duas cargas de iniciador.....	29
Figura 7 - Polimerização de MMA em massa a 70°C e com AIBN como iniciador.....	30
Figura 8 - Peso molecular médio numérico de PMMA para polimerização em massa com AIBN de 0,0258 mol/L	31
Figura 9 - Peso molecular médio ponderal de PMMA para polimerização em massa com AIBN de 0,0258 mol/L	32
Figura 10 - Polimerização de MMA em massa com AIBN como iniciador	33
Figura 11 - Efeito da conversão sobre o peso molecular do PMMA para polimerização em massa a 70°C.....	33
Figura 12 - Simulação de polimerização a 50°C.	34
Figura 13 - Simulação de polimerização com 70°C.	34
Figura 14 - Conversão versus tempo para polimerização em emulsão do estireno em diferentes temperaturas.....	36
Figura 15 - Temperatura versus tempo de um reator em regime semi-batelada isotérmico	37
Figura 16 - Taxa de alimentação versus tempo de um reator em regime semi-batelada isotérmico	38
Figura 17 - Pressão do sistema versus tempo de um reator em regime semi-batelada isotérmico	38
Figura 18 - Fluxograma simplificado de processo para polimerização de MMA.....	41
Figura 19 - Reator semi-batelada.....	42
Figura 20 - Reator semi-batelada.....	49
Figura 21 - Perfil de Temperatura do reator R-01	58
Figura 22 - Comparação do perfil de conversão do reator com o modelo matemático.....	61
Figura 23 - Balanço material de MMA na durante a polimerização	62
Figura 24 - Balanço material de iniciador na durante a polimerização	63

Figura 25 - Efeito da temperatura sobre o grau de conversão de MMA	64
Figura 26 - Influência da temperatura sobre o calor de reação	65
Figura 27 - Influência da temperatura sobre a massa molar média do polímero.....	66
Figura 28 - Efeito do tempo de adição do monômero e iniciador sobre a conversão	67
Figura 29 - Efeito do tempo de adição do monômero e iniciador sobre o calor de reação	68
Figura 30 - Taxa de calor máxima da reação de polimerização	69
Figura 31 - Influência da temperatura e do tempo de adição sobre a conversão.....	70
Figura 32 - Influência da temperatura e do tempo de adição sobre a massa molar média.	71
Figura 33 - Domínio do Ponto Ótimo de Operação.....	72
Figura 34 - Otimização da conversão	73
Figura 35 - Taxas máximas de calor dissipado.....	73
Figura 36 - Massa Molar Média Final	74
Figura 37 - Efeito de rampa de aquecimento sobre a conversão da reação.....	76
Figura 38 - Efeito de rampa de aquecimento sobre o calor dissipado pela reação.....	77
Figura 39 - Efeito de rampa de aquecimento sobre a massa molar média	78

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Limites Toleráveis de Parâmetros de Processo - Conversão.....	44
Tabela 2 - Limites Toleráveis de Parâmetros de Processo – Massa Molar	44
Tabela 3 - Parâmetros Utilizados para Modelo de Polimerização.....	48
Tabela 4 - Parâmetros utilizados para o modelo matemático	52
Tabela 5 - Cenários Estudados	55
Tabela 6 - Varredura de Ponto Inicial	57
Tabela 7 - Massa molar média do polímero	59
Tabela 8 - Número de mols experimental coletados durante a reação.	59
Tabela 9 - Comparação do grau de conversão antes e depois do ajuste de parâmetro do modelo matemático	60
Tabela 10 - Comparação dos dados de planta com o modelo matemático.....	61

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA	11
2	OBJETIVOS	13
2.1	OBJETIVO GERAL	13
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	13
3	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	14
3.1	INTRODUÇÃO A POLIMERIZAÇÃO	14
3.2	CLASSIFICAÇÃO DE POLÍMEROS	15
3.3	MECANISMO DE REAÇÃO DE POLIMERIZAÇÃO POR POLIADIÇÃO	18
3.4	INICIADORES	20
4	REVISÃO DA LITERATURA	24
4.1	MERCADO DE TINTAS E VERNIZES	24
4.2	MODELAGEM DA CINÉTICA DE REAÇÃO	24
5	METODOLOGIA	40
5.1	REATOR INDUSTRIAL E CONDIÇÕES DE OPERAÇÃO	40
5.2	MÉTODOS ANALÍTICOS	43
5.3	CINÉTICA DE REAÇÃO	44
5.4	MODELO MATEMÁTICO DO RETOR SEMI BATELADA	49
5.6	AJUSTE DE PARÂMETRO CINÉTICO	55
5.7	MAPEAMENTO DE CONDIÇÕES DE OPERAÇÃO DO REATOR	55
5.8	OTIMIZAÇÃO DAS CONDIÇÕES DE OPERAÇÃO	56
6	RESULTADOS E DISCUSSÃO	58
6.1	CONDIÇÕES DE OPERAÇÃO DO REATOR INDUSTRIAL	58
6.2	VALIDAÇÃO DO MODELO MATEMÁTICO	59
6.3	MAPEAMENTO DE CONDIÇÕES DE OPERAÇÃO	61
6.4	OTIMIZAÇÃO DAS CONDIÇÕES DE OPERAÇÃO	71
7	CONCLUSÃO	79
8	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	80
	REFERÊNCIAS	81

1 INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA

Por muitos anos, a indústria de tintas e vernizes tem sido subestimada em diversos sentidos. A grande maioria das pessoas que não está envolvida com tecnologia em resinas e derivados não nota que esta tecnologia envolve muitas ciências, tais como: química orgânica e inorgânica diretamente aplicadas, química dos polímeros, eletroquímica, química de superfície, físico química e química de coloides. Já para o processo de fabricação, expertise em áreas diversas da engenharia são necessárias, como: mecânica dos fluidos para fluidos não newtonianos, controle e automação para processos instáveis, reatores químicos, envolvendo dificuldades de difusividade térmica e mássica devido à alta viscosidade do produto e processos descontínuos e semi batelada com grande variação de propriedades e condições a operação.

A importância da tecnologia em revestimentos se dá devido ao fator custo benefício da aplicação do produto final, como por exemplo, em pinturas automotivas, na qual uma camada de 75 μm , que equivale a 0,8% do valor de um automóvel popular, satisfaz requisitos de proteção contra corrosão e pode fornecer aspecto visual atrativo e atrair consumidores. Outro exemplo é um verniz com espessura de um décimo de fio de cabelo que protege latas de alimentos tanto da corrosão de agentes externos, quanto do próprio alimento, e ainda precisa suportar mecanicamente processos de estampagem da chapa de alumínio no processo de fabricação da lata e ter flexibilidade para que não gere pontos de corrosão caso haja algum vinco ou dobra aguda desde o processo de envase até a chegada ao consumidor final. Também, com o intuito de aumentar a produtividade e diminuir paradas de produção na área de envase da indústria alimentícia, as embalagens metálicas para alimentos possuem um revestimento com aditivo deslizante para auxiliar o grande fluxo e velocidade de envase nas esteiras para atender a alta demanda do mercado sem que haja gargalo de produção em caso de tombamento de alguma embalagem.

Para que todas as propriedades de um polímero sejam satisfatórias para atender aos altos requisitos do mercado, o conhecimento do processo se torna fundamental para aprimorar o controle das variáveis diretas e indiretas inerentes a fabricação. O controle de propriedades físicas, mecânicas e químicas é necessário para garantir a qualidade do produto, como por exemplo, massa molar média, viscosidade, quantidade de material não volátil, compatibilidade química entre o solvente e o polímero, estabilidade da película formada, flexibilidade da película, formação de crateras ou pontos após a cura e outros fatores.

O grande problema de todo esse processo de fabricação está relacionado à dificuldade de se controlar de forma precisa todos os fatores envolvidos durante a reação, de forma eficiente

e produtiva. Parte dessa dificuldade se deve à falta de instrumentos industriais de medição on-line das propriedades citadas, além da necessidade de se obter rapidamente os resultados sem a incidência de tempo morto associado a demora na análise, preparação do equipamento e geração de resultados. Outro ponto de esforço é com relação ao controle das variáveis de processo, como concentração dos iniciador e reagentes, temperatura da mistura reacional, vazão de entrada dos reagentes para casos de processo semi batelada, temperatura do fluido de resfriamento, tempo de reação, concentração de inibidores nos reagentes, dinâmica da reação, capacidade de resfriamento e de aquecimento, agitação e outros.

Um dos principais produtos da indústria de revestimentos é o polimetacrilato de metila (PMMA), que tem sido bastante utilizado devido as suas características de resistência mecânica e química que lhe garantem uma infinidade de aplicações na indústria de tintas e vernizes.

Devido a sua grande possibilidade de aplicações e versatilidade, muitos estudos foram realizados quanto ao método de operação, e sua simplicidade torna atraente a introdução a métodos de controle e otimização envolvendo modelagem matemática. Para a modelagem matemática, é necessário conhecer o modelo cinético da reação e fenomenológico de todo o sistema do reator e periféricos.

Os modelos matemáticos são pontos de constante debate, especialmente quando os modelos são empregados em um ambiente industrial, pois necessitam de uma validação de dados e sua precisão depende da abrangência abordada na modelagem, bem como constantes que descrevem o comportamento do fenômeno.

No contexto apresentado, o problema questão desse trabalho é a de verificar se um reator industrial real opera em condições ótimas de processo. A hipótese é de que, dentro dos limites físicos, variando-se a temperatura de reação e o tempo de adição do regime semi batelada seja possível melhorar as condições de operação do equipamento em questão. Portanto, pretende-se desenvolver um modelo matemático de um reator de polimerização de metacrilato de metila para estudo de condições operacionais em regime semi batelada e a otimizar a operação estudada visando reduzir tempo de processo.

2 OBJETIVOS

Nessa seção são definidos os objetivos geral e específicos do presente trabalho.

2.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo geral do projeto é desenvolver um modelo matemático de um reator de polimerização de MMA e otimizar condições de operação desse.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Levando-se em consideração o objetivo geral proposto, são definidos os seguintes objetivos específicos:

- a) levantamento da cinética de reação de polimerização de PMMA através de busca em literatura;
- b) modelagem matemática do reator de polimerização;
- c) comparação com dados reais, validação e ajustes necessários;
- d) otimização das condições de operação.

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Neste tópico são apresentados alguns conceitos introdutórios e gerais para contextualizar o desenvolvimento do trabalho. É feita a apresentação da modelagem de reações e reatores de polimerização, fatores que influenciam nas variáveis desejadas e a cinética da reação em questão, para processos de fabricação de resinas para tintas e vernizes.

3.1 INTRODUÇÃO A POLIMERIZAÇÃO

Kissiparides (1996) contextualiza que polímeros podem ser sintetizados a partir de monômeros, por uma infinidade de mecanismos de reação, incluindo adição (por exemplo, radical livre, iônico, transferência de grupo e polimerizações de Ziegler-Natta) e reações de crescimento em etapas (por exemplo policondensação).

A arquitetura macromolecular (massa molar, distribuição de peso molecular, distribuição de composição de copolímero etc.) não depende apenas da natureza química dos monômeros, tipo de mecanismo de polimerização e estado físico do sistema de reação, mas também no tipo de configuração do reator. Também enfatiza que a qualidade do produto é uma questão muito mais complexa em processos de polimerização do que nas reações convencionais de cadeia curta, uma vez que as propriedades de um produto polimérico influenciam fortemente suas propriedades físicas, químicas, térmicas, reológicas, mecânicas, bem como as aplicações de uso final do polímero.

Portanto, o desenvolvimento de um modelo matemático para prever a qualidade do polímero em termos de condições de operação do processo em um reator de polimerização é importante para a melhoria na eficiência produtiva, eficiência econômica e eficiência no controle de processo de reações de polimerização para maior repetibilidade de variáveis de processo.

Questões importantes relacionadas à configuração do reator, mistura, equilíbrio de fase, propriedades de transporte, fenômenos de transferência de calor e massa desempenham um papel importante e podem influenciar no produto.

Além disso, as análises aplicadas envolvendo segurança de processos e qualidade do produto final são claramente mencionadas por Chiu et al. (1983), quando esses autores afirmam que os dois principais problemas encontrados nos processos industriais de polimerização são o calor liberado pelas reações altamente exotérmicas e o grande aumento da viscosidade do meio reacional ao longo da polimerização. Esta grande geração de calor, juntamente com a baixa

difusividade térmica da mistura reagente, muitas vezes leva ao descontrole de reação. Portanto, o controle do processo não é tão fácil e um aumento de temperatura geralmente diminui o grau de polimerização, além de causar grandes variações no curso da reação e aumentar a distribuição de peso molecular, acompanhada de deterioração das propriedades mecânicas do polímero.

3.2 CLASSIFICAÇÃO DE POLÍMEROS

Os polímeros podem ser classificados de acordo com os critérios listados nas subseções a seguir.

3.2.1 Natureza Química

Monômeros multifuncionais (com mais de um grupo reativo) podem sofrer polimerização por reações de condensação. Já os monômeros contendo um ou mais pares de ligações podem formar polímeros pela conversão de suas ligações duplas em ligações saturadas (reação de polimerização de radical livre).

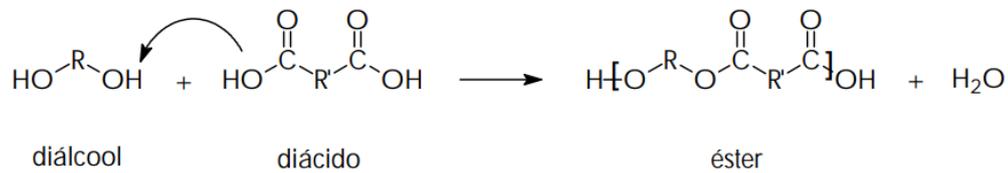
3.2.2 Estrutura Molecular De Polímeros

Os homopolímeros que são polímeros construídos pela ligação de um grande número de uma única unidade de repetição. Em contrapartida, os copolímeros são polímeros formados por mais de um tipo de monômeros. Outra classificação comum de polímeros é de acordo com a estrutura da cadeia do polímero. Assim, os polímeros podem ser classificados em polímeros lineares ou ramificados.

3.2.3 Mecanismo de crescimento da cadeia de polímero

O crescimento em etapas ou policondensações geralmente ocorre pelas reações entre dois grupos funcionais diferentes. Nesta reação, há geração de um subproduto, que geralmente é água. A Figura 1 representa uma reação genérica de um diálcool reagindo com um diácido formando um polímero de uma repetição e o subproduto. Dessa forma, a molécula resultante permitirá dar continuidade na reação e, conseqüentemente, aumento da cadeia polimérica, formando um poliéster no exemplo em questão.

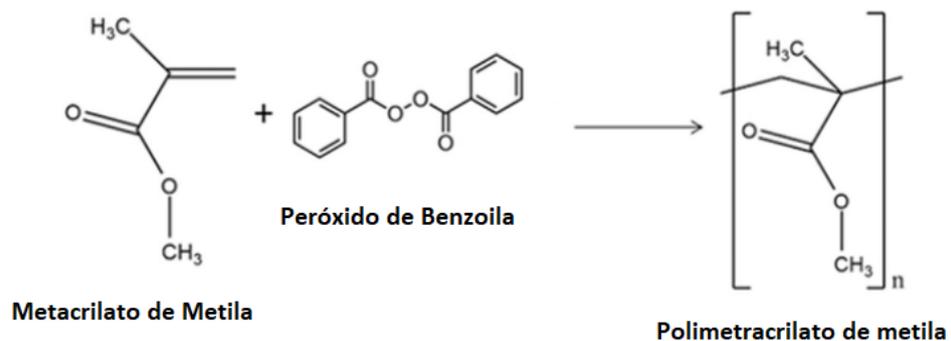
Figura 1 - Exemplo genérico de reação de policondensação



Fonte: Fernandes e Lona, 2004

Na polimerização por adição as cadeias de polímero crescem de tamanho por adição repetida de moléculas de monômeros a um centro de cadeia ativa, em um período curto. A polimerização em cadeia pode prosseguir via radical livre, iônica, transferência de grupo e mecanismos de coordenação. Eles geralmente requerem um iniciador de cadeia para a formação de centros ativos primários. Um exemplo da polimerização por adição é apresentado na Figura 2, na qual o peróxido de benzoíla (BPO) representa o iniciador que formará o centro ativo primário e o metacrilato de metila (MMA) que será responsável pela propagação da polimerização, formando polimetacrilato de metila (PMMA) com n repetições. Cabe ressaltar que essa reação é a estudada no presente trabalho.

Figura 2 - Exemplo de reação de poliadição do metacrilato de metila.

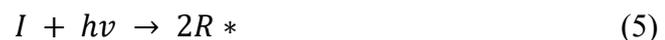


Fonte: Adaptado de Çetinkaya, Demirci, Mergo, 2017

De forma resumida, segundo Griskey (1995), a polimerização por adição envolve a formação de um polímero a partir de um monômero (uma pequena molécula que é convertida em um mero), sem a perda de um átomo. A polimerização por condensação, por outro lado, ocorre entre dois monômeros e produz uma pequena molécula de subproduto.

A polimerização por adição ocorre através de uma reação em várias etapas, ou seja, uma reação em cadeia. Isso envolve iniciação, propagação e término ou reações de transferência em

cadeia. A etapa de iniciação envolve a criação de radicais livres, que podem então adicionar monômero na etapa de propagação. A produção do radical pode ser feita por meio de energia física, seja ela fotoquímica, como representado na Equação 1, na qual M representa uma molécula de monômero, $h\nu$ é a constante de Planck junto da frequência de onda e M^* é o radical formado. A geração do radical também pode acontecer por via térmica, como representado na Equação 2, ou por meio de energia química, com o iniciador reagindo diretamente com o monômero, como indicado na Equação 3, na qual I representa o iniciador e RM a cadeia polimérica primária com 1 unidade monomérica. Há ainda o caso que acontece pela decomposição térmica do catalisador, conforme representado na Equação 4. Outra forma é pela decomposição fotoquímica do iniciador, representado pela Equação 5.



3.2.4 Tipos de processo de polimerização

Na polimerização em massa são utilizados monômero e iniciador, e a polimerização pode ser homogênea ou heterogênea, dependendo-se do tipo de monômero utilizado. Neste processo, a viscosidade do meio reacional cresce rapidamente e, conseqüentemente, aumenta-se a dificuldade de transporte de monômero ao centro ativo da cadeia em crescimento. Com isso, pode-se ter problemas na uniformidade da distribuição de temperatura em toda massa reacional, o que pode acarretar alta polidispersividade.

Já no processo de polimerização em solução, normalmente utiliza-se monômero, iniciador e um solvente que seja compatível com os monômeros e com o polímero que será formado. A polimerização também pode ser homogênea ou heterogênea, sendo essa última conhecida como polimerização em lama. Comparada com a polimerização em massa, a

polimerização em solução possui menor velocidade de reação devido à redução de concentração dos reagentes, a viscosidade é inferior devido ao efeito diluente do solvente utilizado, o que favorece a uniformidade no perfil de temperatura do meio reacional. Consequentemente, há redução na polidispersividade do produto, já que a viscosidade do sistema é menor, reduzindo o problema de limitação difusional no sistema reacional. Este tipo de processo é comumente utilizado para polímeros que se destinam à aplicação em forma de solução, como é o caso de revestimentos (tintas e vernizes). A adição do solvente junto ao monômero gera algumas desvantagens, como o uso de grandes quantidades de solvente (tóxicos ou inflamáveis), requerendo-se maior cuidado quanto a segurança, cuidados com a estocagem e maior gasto com regulamentos nacionais e estaduais.

3.3 MECANISMO DE REAÇÃO DE POLIMERIZAÇÃO POR POLIADIÇÃO

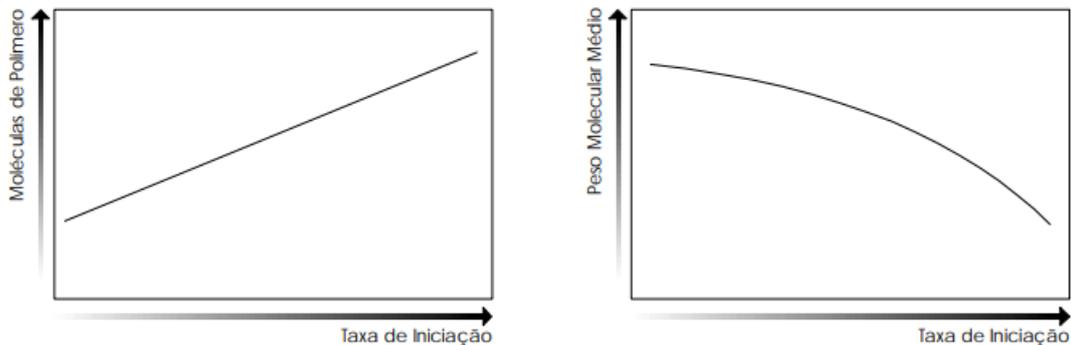
Como toda reação radicalar, os polímeros, durante suas reações de polimerização, também passam pela fase de iniciação, propagação e terminação. Na iniciação, uma molécula de iniciador se decompõe, formando radicais livres, conforme a Equação 6, a seguir, na qual I é o iniciador e R^* é o radical livre formado:



Fernandes e Lona (2004) comentam que a etapa de iniciação é responsável pela formação dos radicais livres que irão crescer e se tornar moléculas de polímero, o que determinará o número de moléculas de polímero que será formado e, consequentemente, refletirá no peso molecular médio do polímero. Assim, o número de moléculas de polímero formado é proporcional à taxa de iniciação e quanto maior a taxa, mais moléculas serão formadas com menor tamanho de cadeia

A Figura 3 ilustra a relação entre peso molecular, número de moléculas de polímero e taxa de iniciação. Nota-se que quanto maior a taxa de iniciação, maior o número de moléculas de polímeros. Com um maior número de moléculas de polímero sendo formado, haverá menor tamanho de molécula para uma mesma quantidade de mistura monomérica:

Figura 3 - Influência da taxa de iniciação no número de moléculas e peso molecular



Fonte: Fernandes e Lona, 2004

Após a iniciação e formação dos radicais livres, estes, por sua vez, irão reagir com as moléculas de monômeros presentes no meio reacional, como indicado na Equação 7.



Os radicais contendo moléculas de monômeros em suas estruturas continuam a reagir com outras moléculas de monômero, fazendo com que a cadeia do radical livre cresça, o que é conhecido como etapa de propagação e indicado na Equação 8.



A propagação da cadeia do radical livre continua até que dois radicais se encontrem e reajam entre si, terminando com o crescimento das duas cadeias de radicais livres, ou terminação, e formando uma ou duas moléculas de polímero. Fernandes e Lona (2004) afirmam que a forma mais simples de terminação para reações de polimerização é via terminação bimolecular, podendo ser considerada terminação por combinação (Equação 9) ou terminação por desproporcionamento (Equação 10).

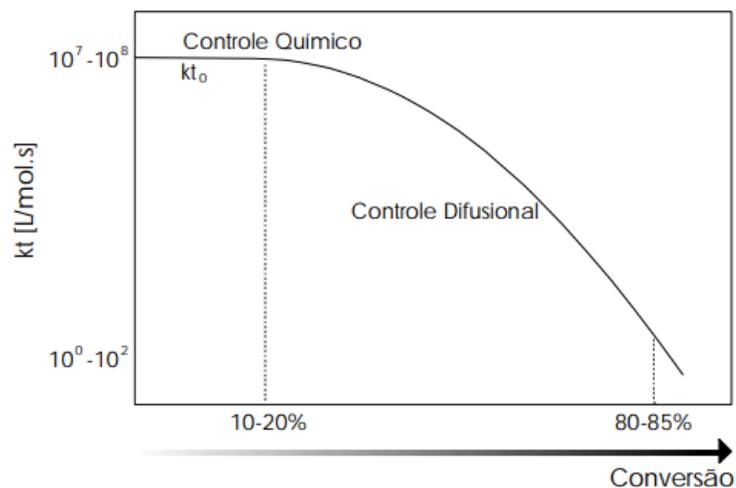


Na reação por combinação, dois radicais reagem formando uma única molécula de polímero. Na reação por desproporcionamento, um dos radicais reage com um hidrogênio de

um segundo radical, formando duas moléculas com uma ligação dupla terminal. Esta reação é típica dos acrilatos, que são o foco neste trabalho, em específico o metacrilato de metila.

A constante de terminação é altamente dependente do tamanho da cadeia do radical. Com o aumento da conversão de monômero, maior será a quantidade de moléculas de polímeros formados e de maior tamanho presentes no meio reacional, o que dificulta a difusão dos radicais para ocorrer a terminação. Na Figura 4, pode-se notar o efeito descrito com o decréscimo da constante de terminação diante de um aumento da conversão e, conseqüentemente, aumento da dificuldade de difusão dos radicais para que ocorra a terminação.

Figura 4 - Comportamento da taxa de terminação em função da conversão



Fonte: Fernandes e Lona, 2004

3.4 INICIADORES

Fernandes e Lona (2004) mencionam que o mecanismo de iniciação dos peróxidos é dividido em duas etapas. Na primeira etapa, a molécula do iniciador se decompõe termicamente formando dois radicais oriundos da quebra da ligação O-O. Na segunda, os radicais formados reagem com uma molécula de monômero, formando um radical polimérico, com comprimento de cadeia 1. O iniciador a ser usado em uma polimerização específica é selecionado de forma que a concentração de iniciador seja mais ou menos constante ao longo do tempo de polimerização, fazendo com que a produção de radicais também se mantenha constante. Uma escolha comum é selecionar um iniciador que tenha um tempo de meia vida igual à metade do tempo de reação.

Fatores como custo, solubilidade, segurança de trabalho durante a operação / manuseio do material, eficiência, tipos de radicais produzidos, compatibilidade com o equipamento, necessidade de ativação, efeito no produto e a necessidade de armazenamento, que geralmente é armazenado em câmaras frias, também são muito relevantes.

3.5 OTIMIZAÇÃO DE PROCESSOS

Himmelblau e Edgar (2001) introduzem o conceito de otimização de processos, afirmando que podem ser aplicados a problemas em várias categorias em uma empresa, desde uma combinação complexa de instalações até combinações de unidades fabris, peças individuais de equipamento, sistemas de controle específicos etc. Assim, o escopo de um problema de otimização pode ser toda a empresa, um processo, um único equipamento naquela operação ou qualquer sistema intermediário entre eles. A complexidade da análise pode envolver apenas características em uma visão macroscópica ou pode ser utilizada para examinar detalhes minuciosos, dependendo da necessidade e da aplicabilidade que os resultados serão submetidos, da disponibilidade de dados, informações e parâmetros de processo, do tempo hábil necessário para se estudar a estrutura de otimização e da qualificação da mão de obra que fará o estudo. As seguintes características macroscópicas gerais que afetam o custo e torna a otimização atraente para a aplicação são: alto consumo de matéria-prima ou energia, pois economias significativas podem ser feitas reduzindo o consumo de itens com altos custos e/ou energia para o processo, altos custos de mão de obra e tempo de processo, pois em processos nos quais é necessário um manuseio excessivo ou com tempo muito elevado de batelada ou de *setup*/preparação de equipamento entre um lote e outro, etc.

Himmelblau e Edgar (2001) descrevem sucintamente os passos gerais para se ter sucesso em uma aplicação de otimização, na qual, é necessário definir o problema, sendo que os elementos mais importantes são o que se pode manipular e o elemento que se deseja otimizar. O grau de precisão do modelo depende da aplicação, hipóteses simplificadoras adotadas e grau de complexidade para a necessidade da aplicação. Após tal procedimento, começa-se a incluir as especificações e parâmetros do sistema, escolhem-se os algoritmos necessários para empregar na solução do modelo para partir para a simulação e validação propriamente dita. Esta fase pretende ser uma verificação final do modelo como um todo.

A validação do modelo requer a confirmação de lógica, suposições e comportamento. Essas tarefas envolvem comparação com dados históricos de entrada e saída ou dados da literatura, comparação com o desempenho da planta e simulação. Para compensar os erros

envolvidos nos dados experimentais pode-se utilizar métodos para ajuste de parâmetros, como por exemplo o método dos mínimos quadrados que é, simplesmente, a aplicação de otimização para obter a melhor solução das equações do modelo, significando que a soma dos quadrados dos erros entre os valores preditos e experimentais da variável de cada ponto é minimizada.

Segundo Himmelblau e Edgar (2001), durante os últimos anos, houve uma revolução nos métodos usados para resolver problemas de otimização. O método simplex tinha uma boa aceitação para problemas lineares. Desde então, métodos mais modernos, por exemplo de ponto interior (IPM), se difundiram em todas as áreas de otimização contínua. Isso permitiu soluções de problemas de programação que estavam além das capacidades do método simplex. Ao contrário do método simplex, o método IPM, ou Método de Barreiras, atinge a melhor solução percorrendo o interior da região viável. Conhecido também como método de barreiras, este método converte um problema de otimização restrito em uma série de problemas irrestritos. As soluções ótimas para esses subproblemas irrestritos estão no interior da região viável e convergem para a solução restrita à medida que um parâmetro de barreira positivo se aproxima de zero.

Alguns métodos dos mais utilizados para resolução de problemas de otimização multivariáveis não lineares com restrições são: Método das Penalidades, Método das Barreiras, Método de aproximação Sequencial Linear (SLP), Método da Segunda Ordem, Método da Aproximação Sequencial Quadrática etc. O Método de Penalidades é amplamente utilizado, mas possui alguns contras, como por exemplo o risco de grandes multiplicadores de penalidades levarem a modelos mal condicionados, ou com passos pequenos levam a convergência lenta. Já o Método SLP funciona bem para programas lineares, para problemas não lineares tem convergência lenta para pontos interiores que não sejam nas restrições, apesar de ser amplamente utilizado na indústria petroquímica. O Método da Segunda Ordem funciona apenas para problemas não lineares com restrições de igualdade. Além destes, existem diversos métodos conhecidos na literatura que convergem mais rapidamente para cada tipo de aplicação.

A formulação de funções objetivo é uma das etapas cruciais na aplicação da otimização de um problema prático. Nas indústrias químicas, a função objetivo muitas vezes é expressa em termos de capital, porque o intuito da empresa é minimizar custos ou maximizar lucros, sujeitos a uma variedade de restrições. Em outros casos, o problema a ser resolvido é a maximização do rendimento de um componente em um reator, ou a minimização do uso de utilidades, ou minimizar as diferenças entre um modelo e dados empíricos. Entretanto, torna-se difícil resolver problemas envolvendo múltiplas funções objetivo que não possam ser reduzidas a uma única função com a mesma base comparativa (por exemplo, minimizar o custo enquanto se maximiza

simultaneamente a seletividade de uma reação). Vale lembrar que estes métodos podem e muitas vezes encontram soluções globais ótimas, mas não é garantido que o façam, o que pode ser confundido com uma falsa solução caso o problema convirja para um mínimo local, ao invés de um mínimo global. Além disso, geralmente não se pode provar que realmente se trata de uma solução global ótima. Mesmo assim, esses métodos são amplamente usados e frequentemente encontram soluções muito boas do ponto de vista prático.

4 REVISÃO DA LITERATURA

Nesta seção é destacada a importância econômica do mercado nacional de tintas e vernizes. É feito também um levantamento dos conceitos de modelagem matemática e resultados adquiridos entre os principais artigos da literatura, sendo eles aplicados a reatores em batelada e semi batelada com variações em suas considerações de hipóteses simplificadoras. Há também análises de estudos sobre métodos de otimização aplicados a modelos fenomenológicos.

4.1 MERCADO DE TINTAS E VERNIZES

É um mercado que é responsável por fabricar tintas destinadas a todo tipo de aplicação, sendo que o Brasil se enquadra dentre os 5 maiores mercados mundiais para tintas. Os dez maiores fabricantes respondem por 75% do total das vendas. Os grandes fornecedores mundiais de matérias-primas e insumos para tintas estão presentes no Brasil, de modo direto ou através de seus representantes, juntamente com empresas nacionais, muitas delas detentoras de alta tecnologia (ABRAFATI, 2016).

Em 2015 a produção brasileira alcançou 1,318 bilhão de litros de tinta, o equivalente a um faturamento de R\$10,174 bilhões, segundo levantamento realizado pela ABRAFATI (Associação Brasileira dos Fabricantes de Tintas).

A participação no mercado se divide em quatro segmentos: Tinta imobiliária: 80,3% do volume total e 63% do faturamento; Tinta para indústria em geral (eletrodomésticos, móveis, autopeças, naval, aeronáutica, tintas de manutenção, etc.): 12,5% do volume e 21,8% do faturamento; Tinta para repintura automotiva: 4,5% do volume e 10% do faturamento e Tinta automotiva (montadoras): 2,5% do volume e 5% do faturamento (ABRAFATI, 2016).

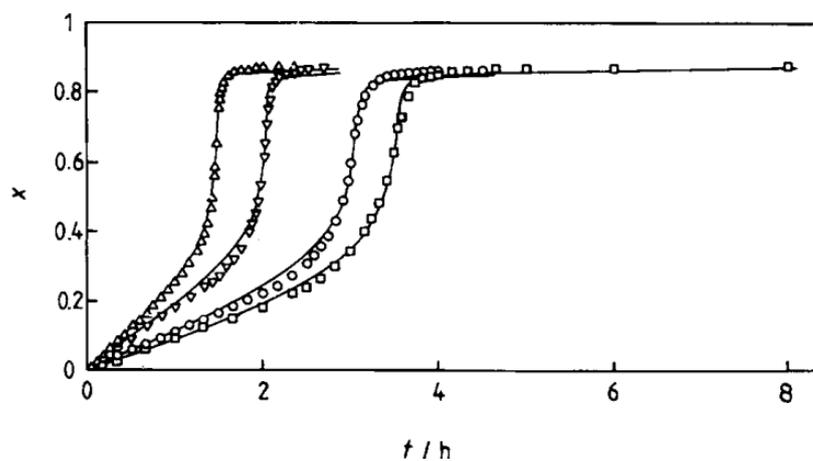
4.2 MODELAGEM DA CINÉTICA DE REAÇÃO

Stickler (1983) desenvolveu um modelo para polimerizações de alta conversão baseado na teoria da “reação de difusão”, na qual a velocidade de terminação bimolecular é impactada pela difusão translacional das moléculas. Isso significa que, durante o último estágios da polimerização, a mistura de reação é muito viscosa para que os radicais poliméricos se movam. Assim, o centro do radical se move apenas pela adição de moléculas de monômero via propagação. A taxa de terminação, então, é controlada pela difusão. Em Stickler (1983), a

reação do PMMA foi estudada na faixa de temperatura de 60°C a 160°C com dois iniciadores diferentes, o AIBN (azobisisobutironitrila) e peróxido de benzoíla (BPO). Para temperaturas de 120°C, onde a despropagação pode ser negligenciada, um modelo cinético simples baseado na "reação de difusão" e teoria do volume livre foi desenvolvido. O modelo contém apenas um único parâmetro ajustável, a fração de volume livre crítica, que é independente da concentração inicial do iniciador e da temperatura de reação e independente da natureza química do iniciador.

Stickler et al. (1984) conseguiram um bom resultado entre as previsões do modelo e os dados de conversão para polimerizações de metacrilato de metila via polimerização em massa, que podem ser observados na Figura 5. Utilizaram o artigo escrito por Marten e Hamielec, que descreve a polimerização em massa de metacrilato de metila (MMA) e considera a terminação e a propagação controlada por difusão, e incluíram na estratégia a terminação por combinação e a "reação de difusão". Os dados teóricos e reais foram comparados usando resultados obtidos por dilatometria em várias temperaturas e com três iniciadores diferentes. A equação da "reação de difusão" leva em conta outros fatores como Número de Avogadro, raio da reação, número de unidades monoméricas em uma cadeia polimérica, comprimento da unidade monomérica e outros fatores. A dedução e modelagem podem ser encontradas no artigo de Stickler et al. (1984). Na Figura 5 há um comparativo dos resultados obtidos por Strickler et al. (1984), tanto experimentalmente, quanto no modelo cinético, onde a linha representa a previsão do modelo e os símbolos representam os resultados experimentais referentes a conversão obtidos por dilatometria referentes à polimerização em massa.

Figura 5 - Polimerização em massa de MMA com AIBN a 60°C



Fonte: Stickler, 1984

Nessa figura, cada símbolo geométrico representa uma concentração inicial de iniciador, sendo: (Δ) $[I]_0 = 0,056$ mol/L; (∇) $[I]_0 = 0,028$ mol/L; (\circ) $[I]_0 = 0,0112$ mol/L; (\square) $[I]_0 = 0,0056$ mol/L. Ainda nessa figura, o eixo vertical representa o grau de conversão da reação e o eixo horizontal indica o tempo de reação ao longo do processo.

A taxa de terminação controlada pela difusão é proporcional a constante de propagação. Consequentemente, o modelo de "reação de difusão" torna-se o mecanismo dominante para a terminação precoce, ou seja, pequenos acrilatos, como metil acrilato, têm maior constante de terminação causada pela difusão devido ao seu alto valor de constante de propagação. Consequentemente, a difusão na polimerização de pequenos acrilatos torna-se significativa. A influência da difusão no controle da reação também é muito importante na sistemas altamente reticulados, conforme discutido por Anseth e Bowman (1992-1993). A mesma influência da difusão no controle da reação é relativamente pouco significativa nas polimerizações de monômeros mais volumosos, como metacrilato de metila e estireno. Isso acontece porque nesse caso a constante de propagação é menor e a auto aceleração começa posteriormente, em comparação a monômeros menos volumosos. Na análise de Anseth e Bowman (1992-1993), um modelo foi desenvolvido para prever o comportamento de reação de monômeros multifuncionais durante a foto-polimerização. O modelo incorpora regiões de transição de propagação e terminação controlada por "reação de difusão", um mecanismo de terminação de "reação de difusão" e relaxamento de volume, e é capaz de prever taxas de reação, concentrações de radicais e constantes cinéticas para terminação e propagação.

Estas são abordagens para descrever a constante da taxa de terminação como uma combinação de resistências de difusão, incluindo difusão segmentar, difusão translacional e controle de "reação de difusão". Uma abordagem paralela foi defendida por Chiu et al. (1983) e é chamado de modelo de CCS, sigla que representa o nome de seus autores, e se baseia no chamado "efeito de gel". Com base neste conceito, a constante de terminação total durante a polimerização pode ser expressa como a soma dos inversos da constante da taxa de terminação controlada quimicamente e a constante da taxa de terminação controlada por difusão. Chiu et al (1983) acreditam que essa suposição de estado quase-estacionário se desfaz quando o efeito do gel é considerado, impedindo fortemente o processo de terminação desses radicais de polímero e causando um aumento repentino da população de radicais. Por isso, a hipótese de QSS não foi utilizada neste trabalho para cálculo da população de radicais do polímero.

Conceituando a suposição de estado quasi estacionário, conforme explicado por Rao e Arkin (2003), considerando uma separação em escala de tempo, onde um subconjunto de espécies está assintoticamente em estado estacionário na escala de tempo de interesse, esse

cenário é conhecido como suposição de estado quase estacionário (QSS). O QSS reduz a complexidade do modelo e, conseqüentemente, o processamento computacional, reduzindo efetivamente o número de equações e reações. Assim, elimina-se a dinâmica rápida que mais contribui para o esforço computacional e raramente é de interesse numa visão macroscópica e de aplicação industrial. A redução do modelo é particularmente útil quando se é incapaz de determinar certas informações de experimentos, como taxas de associação e dissociação. Quando as espécies intermediárias em uma rede de reação são transitórias e altamente reativas, comumente assume-se que a taxa líquida de formação é aproximadamente igual a zero.

A utilidade do QSS é que ela permite reduzir a dimensão do modelo, eliminando as espécies intermediárias. Essas últimas são implicitamente contabilizadas, assumindo que estão em estado quase estacionário com as espécies primárias. Assim, as taxas instantâneas de mudança das espécies intermediárias são aproximadamente iguais a zero. A aplicação do conceito de QSS assemelha-se ao princípio da parcimônia ou Navalha de Ockham, na qual, para se representar um modelo, utilizam-se ferramentas mais simples, mas que representem o modelo em sua totalidade ou em grande parte da significância dos resultados pela precisão escolhida pelo seu criador. Portanto, a teoria do estado quasi-estacionário (QSS) pode ser aplicada para os radicais livres no reator quando a concentração destes elementos no reator é muito baixa, seu tempo de vida é curto e a entrada e saída de radicais no reator é mínima e pode ser ignorada. Portanto, a taxa de iniciação é aproximadamente igual à taxa de terminação e ambas são muito maiores do que o acúmulo de radicais livres no reator.

Schulz e Harborth (1947) afirmaram que a autoaceleração é causada por uma diminuição na taxa de terminação que, por sua vez, é causada pelo aumento da viscosidade da região de polimerização quando a concentração de moléculas de polímero formadas anteriormente aumenta. No caso da polimerização via radical livre, as espécies poliméricas presentes são o polímero vivo e o polímero morto. O polímero vivo se refere ao radical livre que está propagando, enquanto o morto está atrelado ao polímero terminado e que não se propaga mais. Então, antes da autoaceleração, a terminação da cadeia pela combinação de duas cadeias de radicais livres é uma reação muito rápida, que ocorre em uma frequência muito alta. No entanto, quando as moléculas de polímero em crescimento são envolvidas na mistura altamente viscosa que consiste em uma concentração crescente de polímero morto, a taxa de terminação torna-se limitada pela difusão.

Quando a concentração de polímero é pequena, as cadeias de radicais se movem facilmente pelo meio reacional e, portanto o processo de terminação é controlado pela difusão segmental. Pode-se então dizer que existe um controle químico da reação.

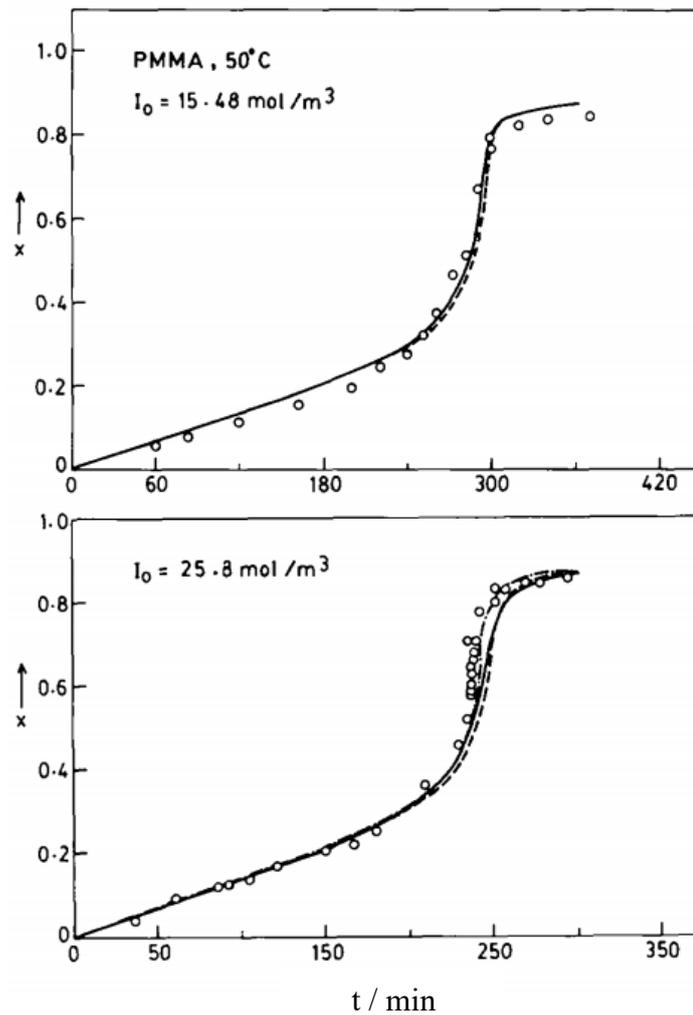
Conforme a concentração de polímero aumenta, as cadeias de radicais terão uma maior dificuldade de se movimentar por entre as outras cadeias de polímero até encontrar um radical com quem possa reagir, e a difusão translacional irá começar a controlar o processo. Portanto, o encontro e a conseqüente terminação de radicais se torna mais difícil e a taxa de terminação diminui. Este comportamento foi previamente representado na Figura 4.

No final da polimerização, quando a conversão é ainda mais alta, o espaço livre para a movimentação do monômero fica muito limitado e a taxa de propagação diminui devido à dificuldade de o monômero chegar até o centro ativo do radical.

Kumar e Gupta (1991) realizaram experimentos de polimerização de MMA em massa em três temperaturas diferentes, usando azobisisobutironitrila (AIBN) como iniciador em duas concentrações diferentes de iniciador. A conversão da reação e os pesos moleculares foram medidos experimentalmente e plotadas. As previsões do modelo de conversão a 50°C e 70°C são mostradas nas Figuras 6 e 7, respectivamente.

A discrepância entre as previsões do modelo e os dados experimentais é pequena, na qual a Figura 6 mostra o resultado calculado junto com as previsões e representa a comparação do comportamento variando-se a concentração inicial de iniciador e reação isotérmica a 50°C. A linha tracejada mostra a previsão do modelo utilizando-se diferentes correlações para obtenção de parâmetros da modelagem.

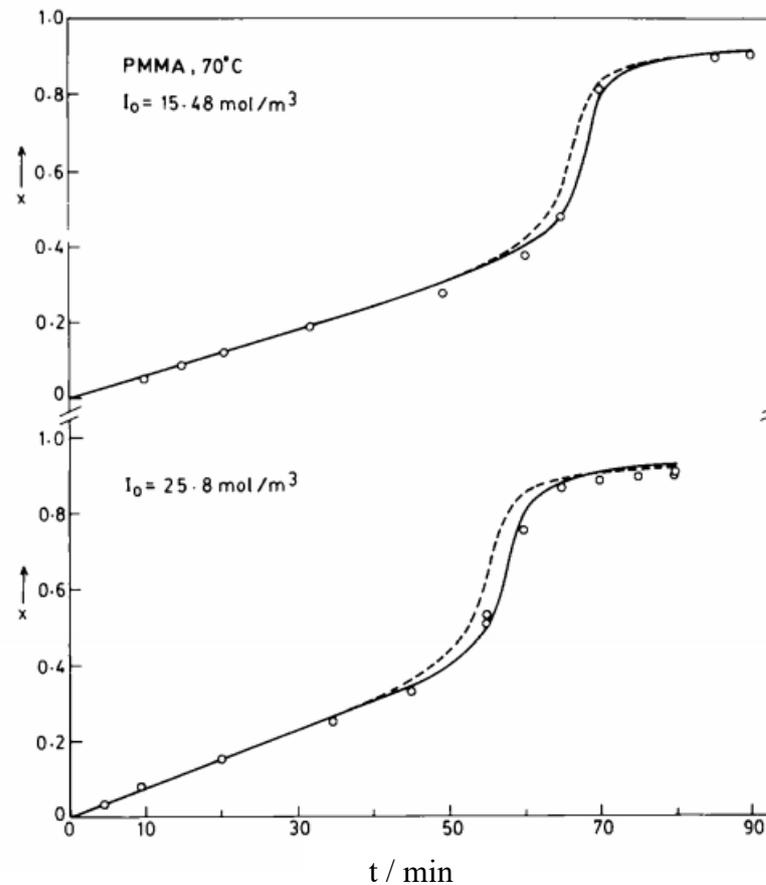
Figura 6 - Conversão do MMA a 50 °C com duas cargas de iniciador.



Fonte: Kumar e Gupta, 1991

A Figura 7, representada a seguir, é análoga à Figura 6, mas dessa vez ilustrando a comparação do comportamento variando-se a concentração inicial de iniciador e a reação sendo isotérmica a 70 °C. É interessante notar que, nessa temperatura, a conversão atingiu um patamar mais elevado num tempo menor do que a 50 °C.

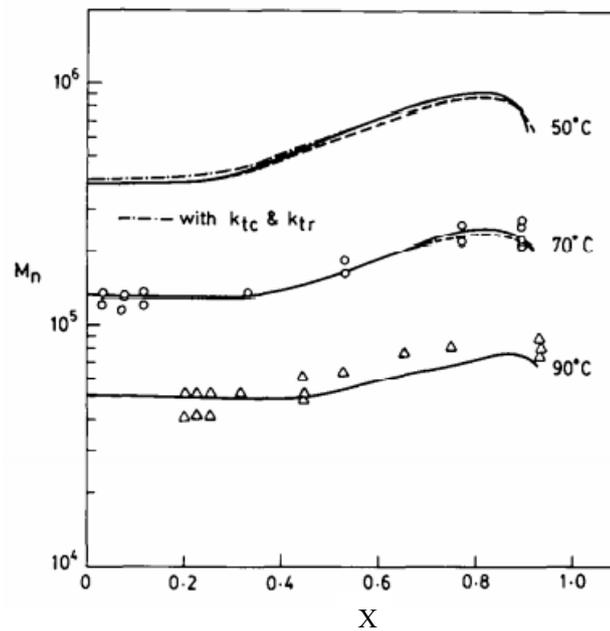
Figura 7 - Polimerização de MMA em massa a 70°C e com AIBN como iniciador



Fonte: Kumar e Gupta, 1991

A Figura 8 indica a comparação do comportamento do peso molecular médio numérico para reações isotérmicas ocorrendo a 50°C, 70°C e a 90°C, com a mesma concentração inicial de iniciador AIBN de 0,0258 mol/L. O conceito apresentado anteriormente pela Figura 3, na qual para uma maior taxa de iniciação diminui o peso molecular médio numérico é notado a seguir, uma vez que, para uma maior temperatura de reação, ocorrem maiores taxa de iniciação e o patamar de peso molecular médio numérico diminui.

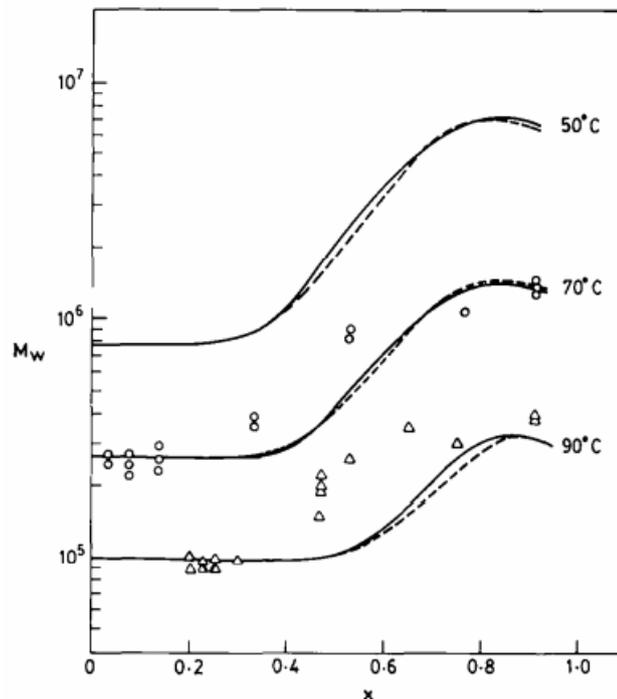
Figura 8 - Peso molecular médio numérico de PMMA para polimerização em massa com AIBN de 0,0258 mol/L



Fonte: Kumar e Gupta, 1991

A Figura 9 representa a comparação do comportamento do peso molecular médio ponderal para reações isotérmicas ocorrendo a 50°C, 70°C e a 90°C com a mesma concentração inicial de iniciador. Kumar e Gupta (1991) afirmam que valores mais altos de peso molecular médio numérico foram previstos pelo modelo para conversões baixas. Isso é semelhante ao que foi observado por outros autores que também incorporaram a transferência de cadeia em sua modelagem. Esses pesquisadores também comentam que é difícil saber se essas reações devem ser incorporadas ao esquema cinético ou não. Em razão disso, não prosseguiram com essa abordagem, uma vez que os outros parâmetros obtidos já seriam suficientes para o projeto, otimização e controle de reatores industriais.

Figura 9 - Peso molecular médio ponderal de PMMA para polimerização em massa com AIBN de 0,0258 mol/L



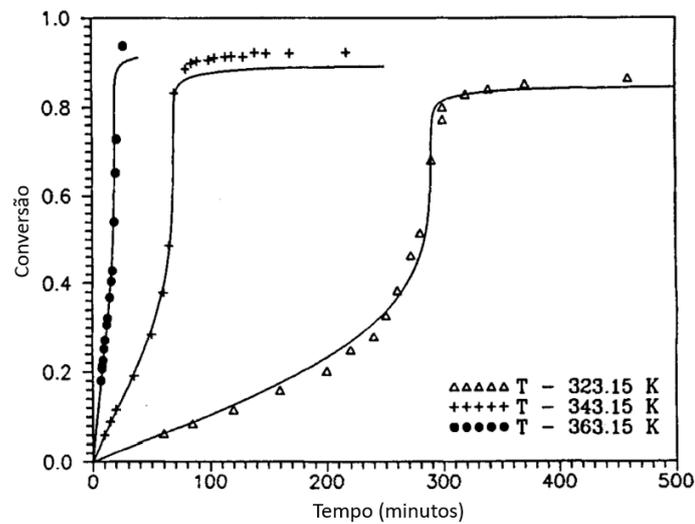
Fonte: Kumar e Gupta, 1991

Abuin e Lissi (1997) também fizeram modelagem de polimerização em massa de MMA e, com os dados obtidos, concluíram que nas reações de polimerização de alta conversão de metacrilato de metila, o valor da constante de terminação depende do peso molecular do polímero morto.

Ototake et al. (1968) realizaram polimerizações em massa de MMA a 60 °C com AIBN como iniciador. A conversão de reação foi medida por dilatométria. Houve discrepância entre as previsões do modelo e os resultados experimentais. A razão disso se tornou evidente quando os autores notaram que o monômero MMA foi usado sem purificação. A presença de inibidor no monômero diminuiu a taxa de reação geral. Os resultados da simulação são satisfatórios, apesar das incertezas envolvidas nos experimentos. O autor ainda menciona que um fator f foi considerado utilizando-se o método de tentativa e erro, sendo que o fator f depende apenas do tipo de iniciador.

Para experimentos de Balke e Hamielec (1973), a Figura 10 mostra resultados experimentais e previsões de modelo para conversões de polimerizações em massa de MMA em três temperaturas diferentes iniciadas por AIBN. A concentração inicial do iniciador é de 0,3% em massa nos três experimentos realizados. O modelo prevê adequadamente a conversão limitante próximo ao determinado experimentalmente.

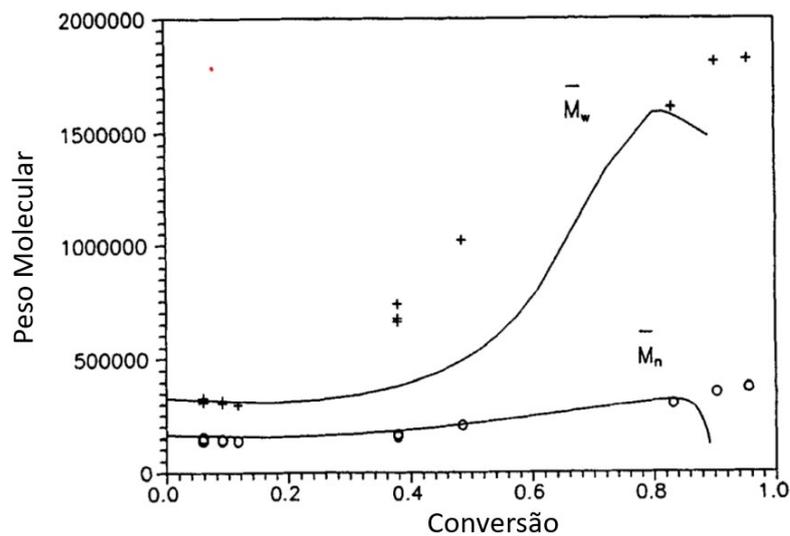
Figura 10 - Polimerização de MMA em massa com AIBN como iniciador



Fonte: Balke e Hamielec, 1973

A Figura 11 mostra os resultados experimentais e as previsões do modelo para o peso molecular versus conversão para a polimerização a 70°C. As previsões do modelo seguem uma tendência lógica no sentido de que o peso molecular aumenta com a subida da conversão.

Figura 11 - Efeito da conversão sobre o peso molecular do PMMA para polimerização em massa a 70°C

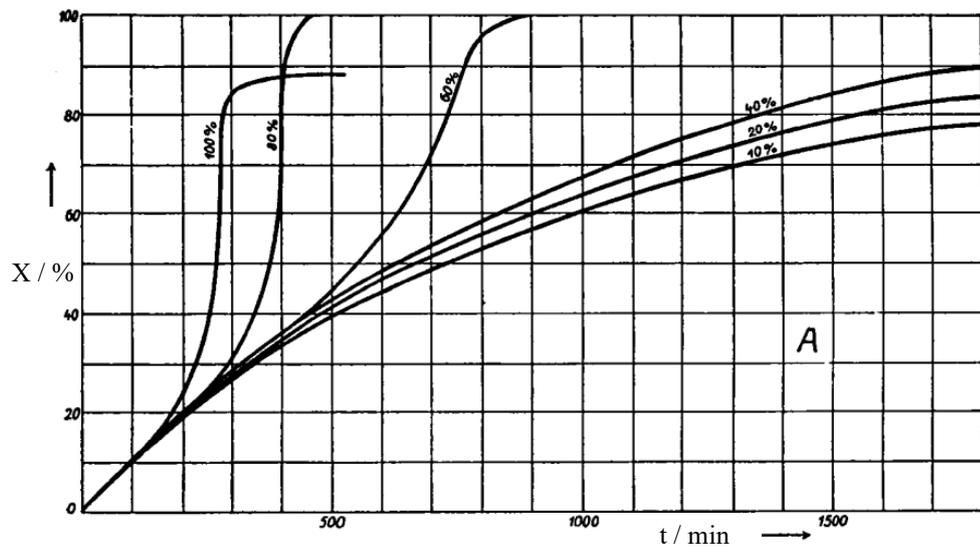


Fonte: Balke e Hamielec, 1973

Nos experimentos de Schulz and Harborth (1947), que também foram mencionados em Ototake et al. (1968), as Figuras 12 e 13 mostram resultados experimentais e previsões de modelo para várias polimerizações em massa e em solução de MMA, usando benzeno como

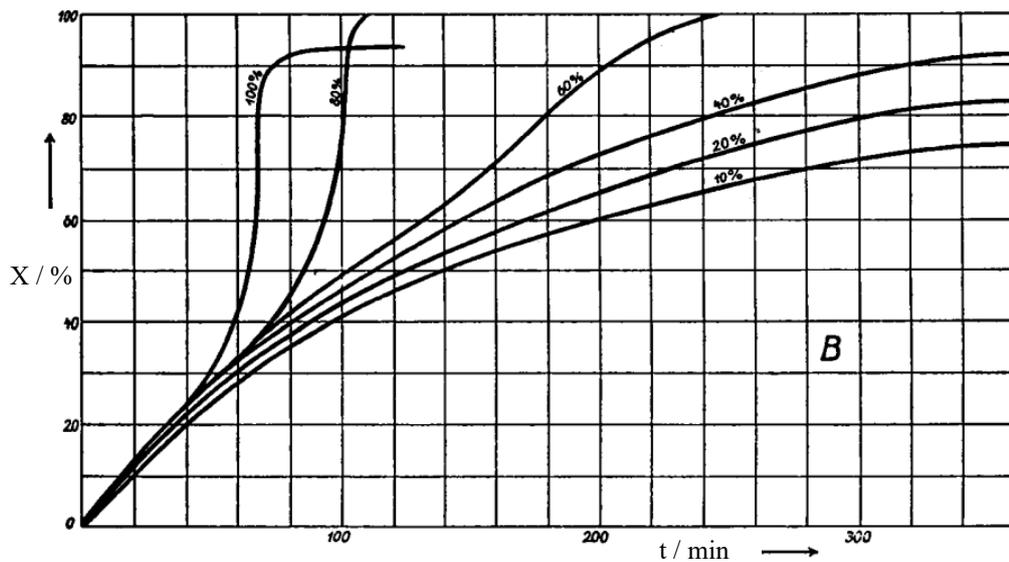
solvente e BPO como iniciador. A concentração inicial de BPO é de 10,0 g/L em todas os testes realizados. Na Figura 12, as porcentagens indicadas em cada curva representam a quantidade de MMA presente na mistura reacional, sendo o restante de benzeno, em base volumétrica. Assim, a curva de 20% mostra que há essa quantidade de MMA e 80% de benzeno no meio. Em todos os casos, quanto mais a fração de volume do solvente é aumentada, mais a taxa de aceleração diminui.

Figura 12 - Simulação de polimerização a 50°C.



Fonte: Schulz e Harborth, 1947

Figura 13 - Simulação de polimerização com 70°C.



Fonte: Schulz e Harborth, 1947

O trabalho realizado por Contant (2007) também contribuiu para o estudo e modelagem de processos de polimerização, mas com métodos estatísticos. A modelagem do processo foi realizada por meio de duas abordagens diferentes: inicialmente, modelos determinísticos foram desenvolvidos para cada caso estudado e, utilizando resultados gerados por esses modelos, redes neurais foram treinadas para a modelagem inversa dos processos. Na modelagem, foram simuladas diferentes condições operacionais. Redes neurais foram utilizadas para modelagem inversa dos processos, sendo treinadas para a predição de condições operacionais capazes de levar à produção de polímeros com propriedades específicas. As duas metodologias utilizadas para a modelagem matemática foram capazes de extrair importantes e diferentes informações dos processos de polimerização estudados.

Um modelo completo incluindo os efeitos gel, vítreo e de aprisionamento foi detalhadamente estudado por Chakravarthy et al. (1997). O efeito vítreo tem sido relacionado ao decréscimo da constante de propagação, causado pela diminuição do número de moléculas do monômero. Este efeito ocorre quando a polimerização está acontecendo abaixo da temperatura de transição vítrea do polímero. Como consequência deste fenômeno, surge o congelamento da mistura reacional. Já o efeito de aprisionamento ou efeito gaiola (*Cage Effect*) é a dificuldade de o radical do iniciador conseguir encontrar um monômero para iniciar a propagação devido a ficar “rodeado” por solvente e / ou polímeros. Ele pode então se recombinar com outro radical formado pela decomposição de iniciador ou acabar sendo inibido caso encontre alguma impureza que estiver na proximidade.

Em Chakravarthy et al. (1997), a polimerização de MMA foi usada para estudar a otimização de um reator descontínuo simulando o perfil de temperatura (a variável de controle), que minimiza o tempo total de reação, enquanto simultaneamente impacta na conversão final do monômero, e no valor final de comprimento médio de cadeia. Isso garante uma operação economicamente ótima. Outro problema de otimização comum é minimizar a polidispersividade do polímero. Infelizmente, é muito difícil satisfazer todos esses requisitos (minimizar tempo de operação, polidispersividade etc.) simultaneamente.

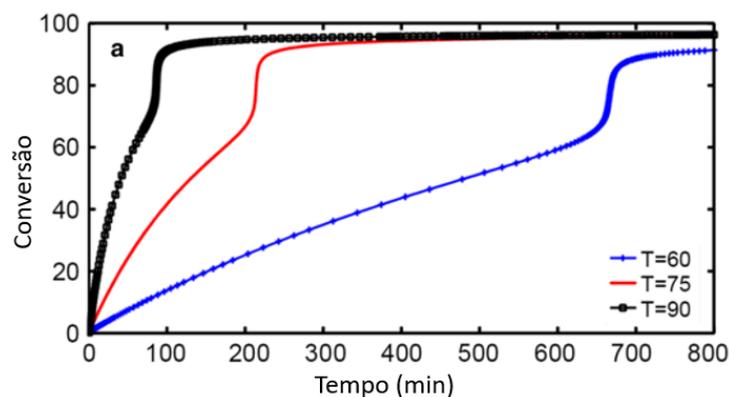
Pereira (2007) utilizou um modelo matemático fenomenológico conhecido e testado experimentalmente para otimizar o controle de temperatura de um reator de polimerização de MMA. Desenvolveu um algoritmo para otimizar a conversão dos monômeros, representando um potencial de melhoria econômica variando-se a temperatura do reator manipulando a vazão de fluido de resfriamento. Concluiu, então, que não é o controle de temperatura através de um *set point* fixo que irá permitir um valor máximo de conversão, mas sim o controle de

temperatura para *set points* variáveis em cada estágio de tempo que leva a essa melhor conversão.

Koolivand et al. (2019) estudou controle de tamanho de partículas e peso molecular para reatores de polimerização em emulsão em regime batelada. Utilizou o modelo de balanço populacional e a técnica de momentos para prever a evolução dinâmica das distribuições de tamanho de partícula e peso molecular. Essas distribuições são dois fatores importantes que afetam as propriedades físicas, reológicas e mecânicas de um polímero e a qualidade final de seu produto. Os efeitos do iniciador, do agente de transferência de cadeia, das concentrações do estabilizador, da temperatura e da taxa de agitação no tamanho final da partícula e nas distribuições de peso molecular foram investigados. Uma estratégia de controle ideal foi usada para obter a distribuição de peso molecular desejada, manipulando a concentração do iniciador, a concentração do agente de transferência de cadeia e seu tempo de adição e controlando a temperatura do reator. Os resultados apresentados no trabalho de Koolivand et al. (2019) indicam que os objetivos de controle foram alcançados, provando que as variações da temperatura de reação afetam as propriedades do monômero e da fase aquosa na polimerização em emulsão. Como pode ser visto na Figura 14, o aumento da temperatura da reação levou a um aumento na taxa da cinética de reação, resultando em uma conversão mais alta.

Nesses problemas de otimização de polimerização em emulsão, os objetivos principais são geralmente alta conversão, baixo tempo de reação e peso molecular médio desejado. Portanto, foram considerados dois objetivos de otimização simultâneos nesse sistema: maximizar a conversão de monômero e minimizar o peso molecular por meio da manipulação de vazão de alimentação de monômero e temperatura.

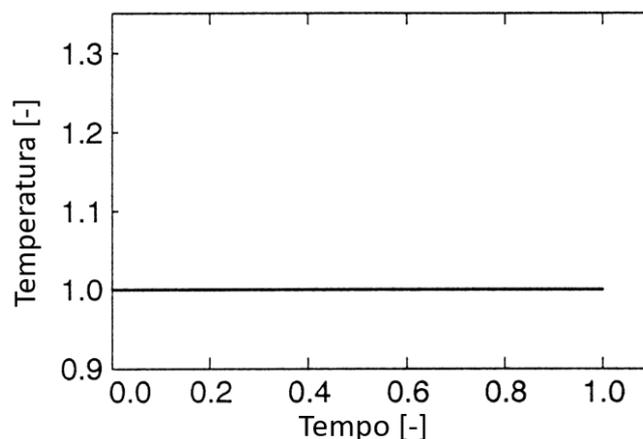
Figura 14 - Conversão versus tempo para polimerização em emulsão do estireno em diferentes temperaturas.



Os modelos apresentados de polimerização em suspensão de estireno foram validados com dados experimentais para prever a conversão de monômero, distribuição de peso molecular (MWD) e distribuição de tamanho de partícula. A análise de sensibilidade revelou que a trajetória da temperatura, os valores iniciais do iniciador e do CTA e o tempo de adição do CTA são as variáveis manipuladas mais adequadas para se controlar o MWD.

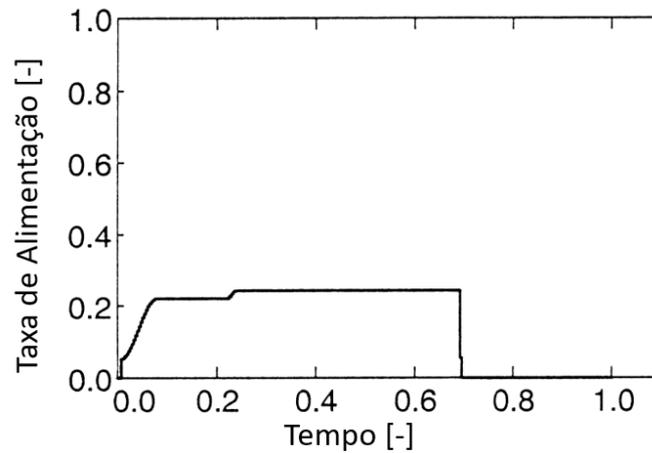
Já em Abel et al. (2000), faz-se um estudo sobre questões de segurança de processos envolvidas no processo de fabricação de resinas em regime semi batelada. Neste trabalho, a modelagem é utilizada para otimizar a operação, mas com foco nas barreiras de otimização envolvendo os limites operacionais seguros da produção. Várias questões operacionais, de qualidade e restrições relacionadas à segurança devem ser atendidas durante o processo. Neste caso particular, Abel et al. (2000) simulam uma falha do sistema de resfriamento, uma vez que o aumento de temperatura, neste caso, não deve exceder um limite correspondente. A otimização foi aplicada sobre um modelo reduzido, tendo como variáveis de processo a velocidade de alimentação e a temperatura do reator. Os resultados mostram que reduções significativas do tempo de batelada são possíveis e que sua extensão depende das restrições de segurança formuladas. Todas as trajetórias ótimas obtidas foram verificadas experimentalmente em laboratório. As Figuras 15, 16 e 17 representam o perfil do sistema estudado, no qual o reator opera isotermicamente (Figura 15), em regime de semi-batelada (Figura 16) e no modelo também foi considerado sistema fechado, no qual há aumento de pressão ao longo do lote com limite de pressão máximo equivalente a PMTA (Pressão Máxima de Trabalho Admissível) do vaso (Figura 17).

Figura 15 - Temperatura versus tempo de um reator em regime semi-batelada isotérmico



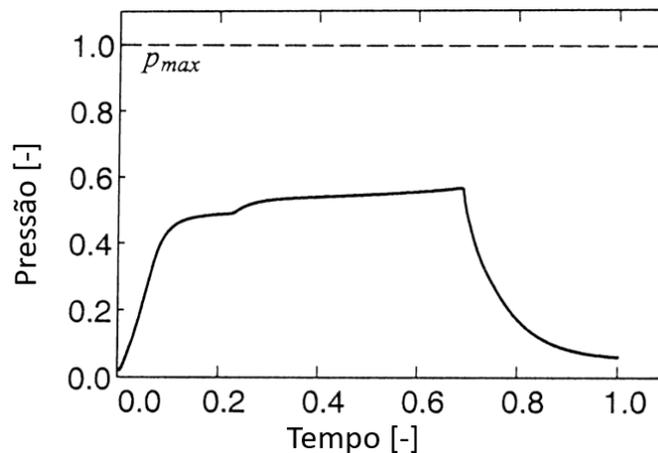
Fonte: Abel et al., 2000

Figura 16 - Taxa de alimentação versus tempo de um reator em regime semi-batelada isotérmico



Fonte: Abel et al., 2000

Figura 17 - Pressão do sistema versus tempo de um reator em regime semi-batelada isotérmico



Fonte: Abel et al., 2000

É plausível assumir que a alimentação seja interrompida imediatamente, devido a intertravamentos do sistema de controle, além de se supor que a reação ocorrerá em condições adiabáticas, já que não há mais operação no sistema de troca térmica. Como consequência, o calor gerado pela reação resultará em um aumento de temperatura cuja extensão depende das concentrações momentâneas de polímero vivo, da capacidade calorífica da mistura reacional, bem como da entalpia da reação. O ponto de descontrole de reação, conhecido como *hot-spot*, é usado para a análise e projeto de processos envolvendo reação exotérmica sob os aspectos de segurança. Para a minimização do tempo de processo, dois casos principais foram considerados. Primeiro, o fluxo de alimentação de reagentes foi calculado para a operação isotérmica do

reator. O segundo caso principal considera o fluxo de alimentação e a temperatura do reator como variáveis de decisão do problema de otimização. Assumiu-se um comportamento adiabático do reator para o caso de falha (sabe-se que o reator de produção não é adiabático e ainda assim trocaria calor com o meio ambiente e com o sistema de resfriamento com falha). A taxa de alimentação e a temperatura do reator ao longo do tempo foram calculadas a fim de minimizar o tempo do lote. Os resultados mostram que são possíveis reduções de tempo de lote de até 35%. Se um sistema de resfriamento de emergência for usado, as reduções possíveis podem até ficar na casa dos 50%. Os resultados foram validados por experimentos em um reator em escala de laboratório, mostrando correspondência satisfatória com as simulações do modelo reduzido e com o modelo detalhado.

5 METODOLOGIA

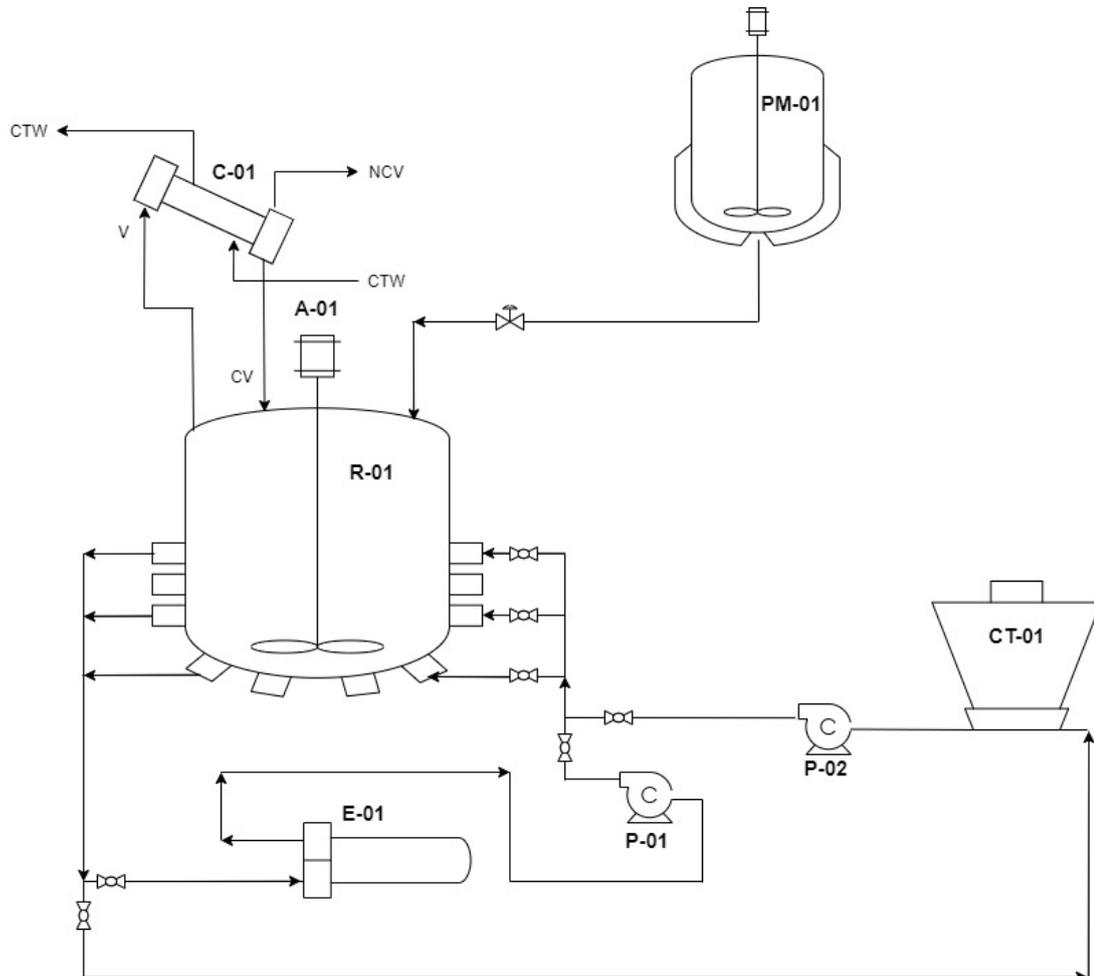
Nessa seção se faz uma descrição do reator industrial e das condições de operação utilizada nesse trabalho (seção 5.1), os métodos laboratoriais para determinação do grau de conversão da reação e massa molar junto da polidispersividade (seção 5.2), a apresentação da cinética de reação utilizada (seção 5.3), o modelo matemático empregado (seção 5.4), cálculo de momentos do polímero (seção 5.5), alguns cenários simulados (seção 5.6) e a otimização do processo estudado (seção 5.7).

5.1 REATOR INDUSTRIAL E CONDIÇÕES DE OPERAÇÃO

O reator industrial utilizado como estudo de caso nesse trabalho está instalado numa planta química brasileira, não identificada aqui por questões de confidencialidade. O processo, esquematizado de forma simplificada na Figura 18, é utilizado na polimerização de MMA e outros polímeros, possuindo o reator volume útil de 18 m³ e área de troca térmica na camisa de 19,5 m².

Nesse fluxograma, C-01 é o condensador responsável por condensar todo o solvente evaporado a partir do calor gerado pela reação. O fluido de resfriamento do condensador é água da torre de resfriamento (CTW), que tem média de temperatura de operação em 27°C. 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), seguindo as normas regulamentadoras locais aplicáveis a esse processo e, conseqüentemente, evitando contaminação ambiental. 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 com média de operação de 9 bar de pressão manométrica. O equipamento CT-01 é a torre de resfriamento responsável por resfriar o fluido de resfriamento do reator durante a reação, 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 da semi batelada.

Figura 18 - Fluxograma simplificado de processo para polimerização de MMA



Fonte: Autor

Este equipamento possui um sistema de controle para garantir que a vazão de entrada da mistura monomérica no reator, proveniente do tanque de pré-mistura PM-01, seja constante durante o processo e um controle para o resfriamento garantindo que, antes e durante a dosagem, essa mistura permaneça resfriada, com temperatura abaixo da temperatura ambiente. Esse procedimento é feito para diminuir o risco de reação espontânea de polimerização, uma vez que o agente iniciador foi adicionado ao tanque e formou mistura homogênea com o monômero. O tanque de pré mistura não possui estrutura necessária para suportar reações de qualquer tipo e, portanto, o resfriamento deste equipamento é fundamental para garantir a segurança de processo. Esse tanque também possui um sistema de segurança que utiliza a eventual injeção rápida de um inibidor de reação.

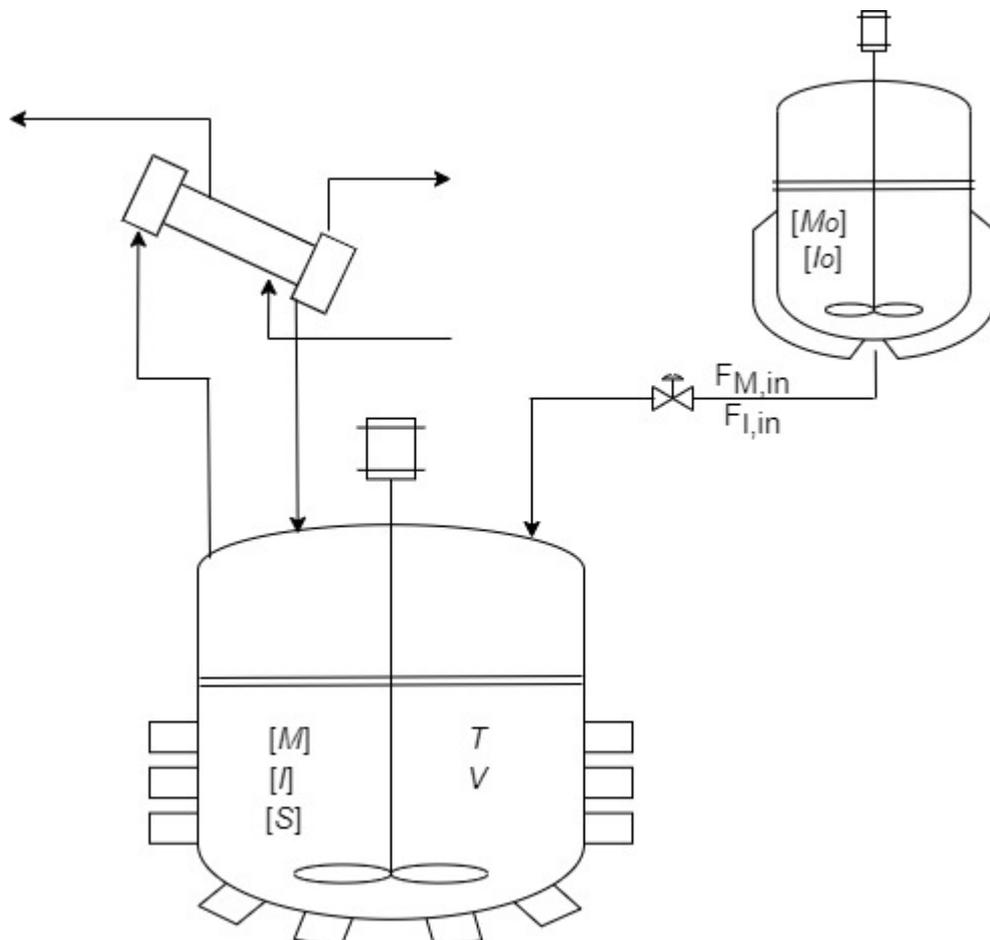
A temperatura do meio reacional é monitorada por termo resistências do tipo PT-100, calibradas periodicamente de acordo com frequências estabelecidas pelo fabricante. O controle

de temperatura utiliza a temperatura da massa reacional como variável de processo (PV), manipulando válvulas proporcionais para controle de aquecimento e resfriamento dele.

Devido ao processo ser de alto risco, com reações exotérmicas e envolvendo solventes orgânicos inflamáveis, o reator é dotado de aterramento para evitar geração de energia estática durante a agitação e/ou adição de matéria prima. O equipamento também é dotado de instrumentos redundantes de medição de variáveis de processo. Em caso de perda de controle, atua de forma automática um sistema de injeção de inibidor da reação. Como uma última barreira de segurança, existe um disco de ruptura no reator.

Na Figura 19 se detalha o reator de polimerização e o tanque de pré-mistura. A concentração de monômero $[M]$, a concentração de iniciador $[I]$, de solvente $[S]$ e o volume do reator V variam no tempo no interior do reator. As vazões molares de monômero e de iniciador, $F_{M,in}$ e $F_{I,in}$, provenientes do tanque de pré-mistura, possuem concentrações molares iguais a $[M_o]$ e $[I_o]$, respectivamente.

Figura 19 - Reator semi-batelada



Uma polimerização típica é conduzida carregando-se 8525 kg de MMA e 43 kg de peróxido de benzoíla no tanque de pré mistura PM-01. Essa mistura é mantida em temperatura próxima ou mais baixa do que a ambiente, de modo a evitar que a polimerização se inicie nesse tanque. Simultaneamente, o reator R-01 é carregado com 4404 kg de xilol, solvente do meio reacional. Esse solvente é aquecido até 116 °C e se inicia a adição da mistura monômero e iniciador, tentando-se manter a temperatura do meio constante nesse patamar. Nessa operação semi-batelada, a adição é feita em 3 horas e se considera que a reação tenha terminado depois de mais 2 horas, ou seja, o ciclo total seria próximo a 5 horas. Durante a polimerização, o *set point* de temperatura também é fixado em 116 °C.

Para esse tempo de adição de 3 horas atualmente empregado no ciclo, as vazões molares $F_{M,in}$ e $F_{I,in}$ do tanque de pré mistura correspondem respectivamente a 7,884 e 0,0163 mol/s. As concentrações molares de monômero e de iniciador nesse tanque possuem relação de $\frac{[M_o]}{[I_o]}$ igual a 486,68.

5.2 MÉTODOS ANALÍTICOS

Nesta seção serão abordados os métodos analíticos utilizados para determinação das variáveis de interesse relacionadas as amostras de PMMA retiradas durante o processo.

5.2.1 Determinação do Grau de Conversão

O método de análise de conversão na reação de polimerização de MMA é baseado na quantidade de monômero livre no produto, determinado experimentalmente por cromatografia gasosa (CG/MS). A cromatografia foi realizada em cromatógrafo Agilent 7890A, equipado com um Espectrômetro de Massa 5975C com uma seringa de 10 µL. Foram solubilizadas amostras de 300 mg em 10 mL de acetona para a posterior injeção.

A análise foi conduzida com temperatura de 180 °C na porta de injeção, 250 °C de temperatura no detector e 150 mA de corrente no detector. A coluna cromatográfica é de aço inox de 6 pés com diâmetro externo de ¼” e o gás de arraste é hélio, com vazão de 60 mL/min.

As amostras coletadas para validação do modelo foram retiradas com intervalo de 10 minutos nos primeiros 30 minutos de reação e, no restante do processo, com intervalo de 30

minutos. Vale lembrar que o limite admissível de conversão de MMA deve estar dentro da faixa de especificação apresentada na Tabela 1.

Tabela 1 - Limites Toleráveis de Parâmetros de Processo - Conversão

Parâmetro	Limite Inferior	Limite Superior
Conversão [%]	97,0	100,0

Fonte: Autor

5.2.2 Determinação de Massa Molar Média e Polidispersividade

A determinação experimental da massa molar média do polímero PMMA foi feita por cromatografia em fase líquida, no equipamento HPLC Agilent 1260 Infinity em modo GPC (Cromatografia de Permeação em Gel), equipado com o refratômetro (RI). Foram solubilizadas amostras de 20 mg em 10 mL de Tetrahidrofurano num período de 24 horas e posteriormente filtradas em filtros de PTFE. O método para análise segue o procedimento referenciado por Shimadzu (2017). A massa molar média e a polidispersividade foram determinadas para uma amostra correspondente ao término da batelada, depois de 5 horas de operação.

O limite admissível de massa molar de PMMA deve estar dentro da faixa de especificação apresentada na Tabela 2. Não há especificação para os limites da polidispersividade.

Tabela 2 - Limites Toleráveis de Parâmetros de Processo – Massa Molar

Parâmetro	Limite Inferior	Limite Superior
Massa Molar [g/mol]	57800	78200

Fonte: Autor

5.3 CINÉTICA DE REAÇÃO

As hipóteses utilizadas no modelo cinético são elencadas a seguir:

- reações elementares e irreversíveis;
- as constantes de reação são independentes do comprimento da cadeia do polímero ou do radical livre;
- aplicação o estado quasi-estacionário (QSS);

- d) a transferência de cadeia para o solvente foi desconsiderada;
- e) o efeito vítreo não foi levado em conta.

Vale comentar que a transferência de cadeia para o solvente não é importante, pois o xilol, empregado no processo, é inerte. Outro ponto a ser destacado é que quando se admite a validade do QSS, o efeito gel pode ser desconsiderado (CHIU ET AL., 1983).

O modelo cinético utilizado nessa dissertação se baseia no trabalho de Fernandes e Lona (2004). A velocidade de propagação R_p , associada à reação de um monômero com um radical livre, é expressa na Equação 11.

$$R_p = k_p \cdot [M] \cdot [R^*] \quad (11)$$

Onde:

k_p é a constante cinética de propagação da polimerização.

$[R^*]$ é a concentração de radical livre na mistura reacional

$[M]$ é a concentração de monômeros na mistura reacional

Os radicais livres são criados pela reação de iniciação e são consumidos devido à reação de terminação e a taxa de propagação não altera o número de radicais livres. Assim, o balanço de radicais no sistema é dado pela Equação 12:

$$\frac{1}{V} \cdot \frac{d[R^*]}{dt} = R_i - R_t \quad (12)$$

Onde:

R_i é a taxa de iniciação da polimerização.

R_t é a taxa de terminação da polimerização.

A taxa de iniciação R_i e a de terminação R_t são definidas nas Equações 13 e 14, respectivamente. Nessas expressões, o fator f representa a eficiência do iniciador de reação. Esse fator indica a fração de radicais gerados pelo iniciador que irão participar efetivamente do crescimento de cadeias de polímeros. Isso acontece porque alguns radicais gerados pela decomposição do iniciador se recombinam e não formam cadeias de polímero vivo. O fator f é, em parte, função do efeito gaiola.

$$R_i = 2 \cdot f \cdot k_d \cdot [I] \quad (13)$$

$$R_t = k_t \cdot [R^*]^2 \quad (14)$$

Onde:

k_t é a constante cinética de terminação da polimerização.

k_d é a constante cinética de decomposição do iniciador.

Ao se admitir a validade do QSS, pode-se igualar a taxa de iniciação com a taxa de terminação, conforme se expressa na Equação 15.

$$R_I = R_t \quad (15)$$

Substituindo-se as Equações 13 e 14 em 15 resulta na Equação 16:

$$[R^*] = \left(\frac{2 \cdot f \cdot k_d \cdot [I]}{k_t} \right)^{0,5} \quad (16)$$

Ao se substituir a Equação 16 na 11, tem-se a Equação 17. Essa expressão mostra que a taxa de propagação não é apenas dependente da constante de propagação e da concentração de monômero, mas também da quantidade de iniciador e da taxa de decomposição do iniciador e da taxa de terminação.

$$R_p = k_p \cdot [M] \cdot \left(\frac{2 \cdot f \cdot k_d \cdot [I]}{k_t} \right)^{0,5} \quad (17)$$

A constante global de terminação será a soma da constante de terminação por combinação com a constante de terminação por desproporcionamento, conforme indicado na Equação 18.

$$k_t = k_{tc} + k_{td} \quad (18)$$

Onde:

k_t é a constante cinética de terminação global.

k_{tc} é a constante cinética de terminação por combinação.

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

O efeito da temperatura sobre todas as constantes cinéticas é regido pela lei de Arrhenius. Para a constante cinética de propagação k_p , tem-se que:

$$k_p = k_{p,0}^0 \cdot e^{-\frac{E_p}{R \cdot T}} \quad (19)$$

Onde:

$k_{p,0}^0$ é o fator pré exponencial da constante cinética de propagação.

R é a constante universal dos gases.

T é a temperatura da mistura reacional.

E_p é a energia de ativação da etapa de propagação.

O efeito da temperatura sobre a constante cinética de terminação global k_t também segue a lei de Arrhenius:

$$k_t = k_{t,0}^0 \cdot e^{-\frac{E_t}{R \cdot T}} \quad (20)$$

Onde:

$k_{t,0}^0$ é o fator pré exponencial da constante cinética de terminação global.

E_t é a energia de ativação da etapa de terminação global.

O efeito da temperatura sobre a constante cinética de terminação por combinação k_{tc} é expresso na Equação 21:

$$k_{tc}/k_t = k_{tc,0}^0 \cdot e^{-\frac{E_{tc}}{R \cdot T}} \quad (21)$$

Onde:

$k_{tc,0}^0$ é o fator pré exponencial da constante cinética de terminação por combinação.

E_{tc} é a energia de ativação da etapa de terminação por combinação.

Para a constante cinética da etapa de iniciação k_d , tem-se:

$$k_d = k_d^0 \cdot e^{-\frac{E_d}{R \cdot T}} \quad (22)$$

Onde:

k_d^0 é o fator pré exponencial da etapa de iniciação.

E_d é a energia de ativação da etapa de iniciação.

Para a constante cinética de transferência de cadeia para o monômero k_f , tem-se:

$$k_f = k_{f,0}^0 \cdot e^{-\frac{E_f}{R \cdot T}} \quad (23)$$

Onde:

$k_{f,0}^0$ é o fator pré exponencial da etapa de transferência de cadeia para o solvente.

k_f é a constante cinética da etapa de transferência de cadeia para o solvente.

E_f é a energia de ativação da etapa de transferência de cadeia para o solvente

A seguir, na Tabela 3, estão os valores utilizados para o modelo cinético com suas respectivas unidades e a referência bibliográfica de onde foram tomadas, além de valores utilizados de massa molar para o monômero Mw_m , para o solvente Mw_s e para o iniciador Mw_I .

Tabela 3 - Parâmetros Utilizados para Modelo de Polimerização

Parâmetros	Valores	Unidades	Referência
f	1,00	-	Chakravarty et al., 1997
k_d^0	$1,69 \cdot 10^{14}$	s^{-1}	Chakravarty et al., 1997
$k_{p,0}^0$	$4,917 \cdot 10^2$	$m^3/mol \cdot s$	Chakravarty et al., 1997
$k_{t,0}^0$	$9,8 \cdot 10^4$	$m^3/mol \cdot s$	Chakravarty et al., 1997
$k_{tc,0}^0$	$1,426 \cdot 10^{-3}$	$m^3/mol \cdot s$	Fernandes e Lona, 2004
$k_{f,0}^0$	$7.177 \cdot 10^6$	$m^3/mol/s$	Chakravarty et al., 1997
E_d	125,7	kJ/mol	Chakravarty et al., 1997
E_p	18,22	kJ/mol	Chakravarty et al., 1997
E_{td}	2,937	kJ/mol	Chakravarty et al., 1997
ΔH	577,5	J/mol	Fernandes e Lona, 2004
E_{tc}	-13,067	kJ/mol	Fernandes e Lona, 2004
E_f	75,13	kJ/mol	Chakravarty et al., 1997
R	$8,345 \cdot 10^{-3}$	$kJ/mol \cdot K^{-1}$	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

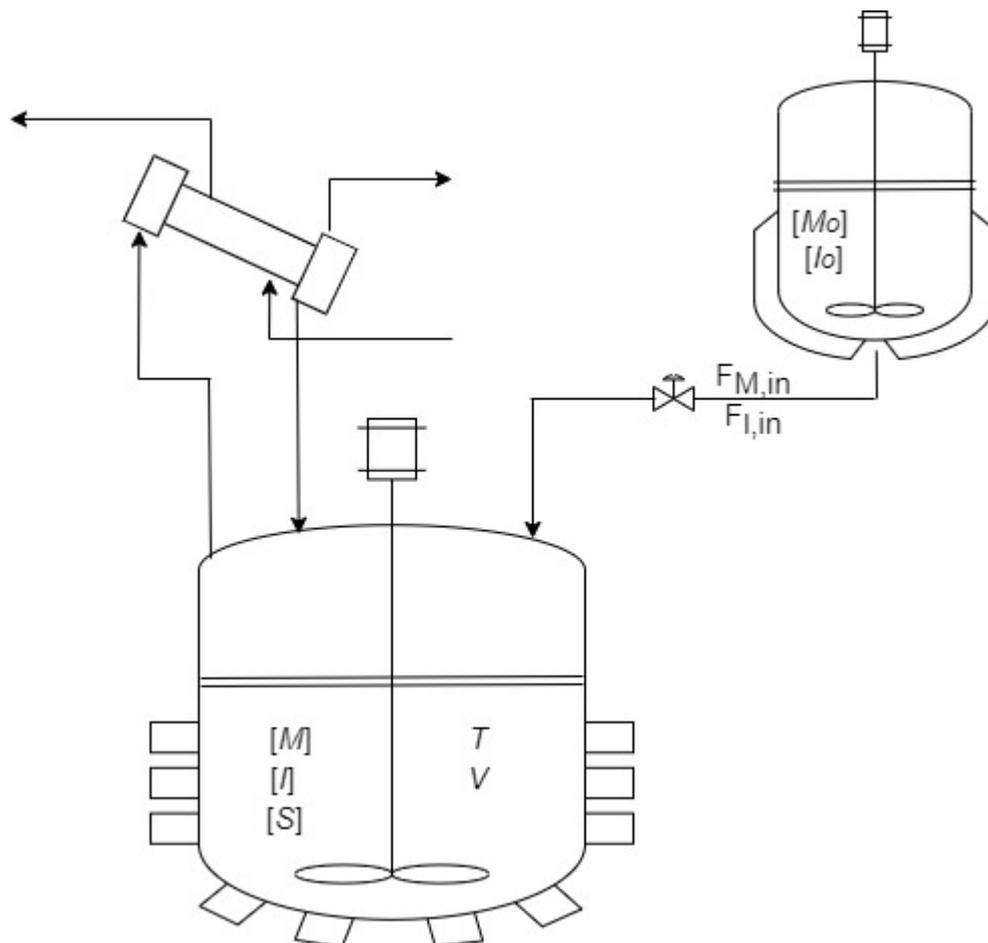
5.4 MODELO MATEMÁTICO DO REATOR SEMI BATELADA

As hipóteses consideradas no modelo aqui utilizado, baseado no trabalho de Fernandes e Lona (2004), são listadas a seguir.

- a) mistura perfeita no reator;
- b) vazões constantes de $F_{M,in}$ e $F_{I,in}$;
- c) operação isotérmica no reator.

Para escrever as equações que descrevem o comportamento do reator e por uma questão de comodidade da leitura, a Figura 20 é novamente apresentada aqui.

Figura 20 - Reator semi-batelada



Fonte: Autor

O balanço material do monômero é representado pela Equação 24, para uma operação semi batelada, com alimentação de monômero, proveniente do tanque de pré-mistura.

$$\frac{dN_M}{dt} = F_{M,in} - Rp \cdot V \quad (24)$$

Onde:

N_M é o número de mols de monômeros.

$F_{M,in}$ é a vazão de entrada de monômero na mistura monomérica.

Rp é a taxa de propagação da polimerização.

V o volume da mistura reacional no reator.

Já o balanço de massa para o iniciador é representado pela Equação 25, análogo ao apresentado para o monômero:

$$\frac{dN_I}{dt} = F_{I,in} - kd \cdot [I] \cdot V \quad (25)$$

Onde:

N_I é o número de mols de iniciador.

$F_{I,in}$ é a vazão de entrada de iniciador na mistura monomérica.

kd é a constante cinética de decomposição do iniciador.

$[I]$ é a concentração de iniciador na mistura reacional

V é o volume da mistura reacional no reator.

Segundo Chakravarty et al. (1997), para o cálculo de massa molar média numérica pelo método dos momentos, é necessário também realizar o balanço material para o radical primário, o qual é representado pela Equação 26. Neste balanço, é considerada a geração de radical primário pela decomposição de iniciador e formação de um radical primário com uma unidade de repetição monomérica, conforme indicado na Equação 26:

$$\frac{d[R]}{dt} = 2fk_d[I] - k_i \frac{[R] \cdot [M]}{V_l} \quad (26)$$

Onde:

$[R]$ é a concentração do radical primário.

k_i é a constante cinética da reação de iniciação

V_l é o volume livre da mistura reacional.

Vale notar que o volume em jogo na Equação 26 não é o volume da mistura reacional V , mas sim o chamado volume livre V_l . A equação complementar para o cálculo do desse volume livre é expressa a seguir.

$$V_l = \frac{[S] \cdot (Mw_s)}{\rho_s} + \frac{[M] \cdot (Mw_m)}{\rho_m} + \frac{(\zeta_m - [M]) \cdot (Mw_m)}{\rho_p} \quad (27)$$

Onde:

$[S]$ é a concentração do solvente no meio reacional.

ζ_m é o conteúdo líquido de monômero adicionado ao reator.

O volume da mistura reacional varia não somente por conta da operação semi-batelada, mas também de acordo com o grau de conversão que se tem na polimerização. Isso é explicado pelo fato de a massa específica do polímero ser maior do que a massa específica do monômero. Decorrente dessas diferenças de massa específica, é adotado o fator de contração ε (*shrinkage factor*), escrito na Equação 28. O efeito da operação semi-batelada é contemplado na Equação 29, na qual se leva em conta o volume da mistura reacional, o fator de contração e também o volume de solvente com o qual o reator foi inicialmente carregado.

$$\varepsilon = \left(\frac{\rho_m}{\rho_p} - 1 \right) \quad (28)$$

$$V = V_{t-1} \cdot (1 + \varepsilon \cdot X) + V_s \quad (29)$$

Onde:

ε é o fator de contração.

ρ_m é a densidade específica do monômero.

ρ_p é a densidade específica do polímero.

X é a conversão da reação.

V_{t-1} é o volume da mistura reacional no instante $t-1$.

V_s é o volume do solvente utilizado na polimerização.

A taxa de calor gerado na polimerização, bastante exotérmica, é dada na Equação 30.

$$Q = R_p \cdot (-\Delta H) \cdot V \quad (30)$$

Onde:

Q é o calor gerado pela reação.

ΔH é entalpia de polimerização.

Os parâmetros utilizados na modelagem matemática dos balanços materiais estão listados na Tabela 4, juntamente com sua respectiva fonte:

Tabela 4 - Parâmetros utilizados para o modelo matemático

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

Para resolução do sistema de EDOs formado pelas Equações 23 e 24, num problema de valor inicial, foi utilizado o método de Runge-Kutta com intervalo de tempo variável por meio da rotina *ode45* do *Matlab*. Os valores iniciais para solução do sistema de EDOs foram de $x_0 = [0, 0, 0]$, que correspondem ao número de mols inicial de monômero, de iniciador e de radical primário no instante de tempo $t=0$ da mistura reacional.

5.5 CÁLCULO DE MOMENTOS DE POLÍMERO

Para cálculo de peso molecular médio de polímero, muitos autores na literatura utilizam o método dos momentos definido por Ray (1972), que afirma que em muitas vezes é impraticável ou impossível medir a distribuição de peso molecular em certas situações. Portanto, é conveniente usar os momentos principais da distribuição de peso molecular para representar o estado do polímero em um determinado instante de tempo e assumir que a distribuição pode ser adequadamente descrita por esses momentos.

Embora esta representação defina apenas as quantidades médias (por exemplo, comprimento médio da cadeia, largura da distribuição e grau de assimetria), as respostas são geralmente úteis para a maioria das aplicações.

Pelo método dos momentos ficam definidos os momentos das espécies poliméricas presentes na polimerização em um determinado ponto do processo. Eles são definidos de acordo

com as equações 31, 32 e 33 para os momentos de radicais mortos de polímeros, ou seja, aqueles polímeros que já não se propagam mais e já passaram pela fase de terminação. Essas três equações representam os momentos de ordem zero, um e dois, respectivamente. (CHAKRAVART ET AL., 1997).

Momento de radical morto de ordem zero:

$$\frac{d\mu_0}{dt} = \left(\frac{1}{2}k_{tc} + k_{td}\right)\frac{\lambda_0^2}{v_l} + \frac{(k_f \cdot [M] + k_s \cdot [S]) \cdot (\lambda_0)}{v_l} \quad (31)$$

Onde:

μ_0 é a momento do polímero morto de ordem 0.

λ_0 é o momento do polímero vivo de ordem 0.

Momento de radical morto de ordem um:

$$\frac{d\mu_1}{dt} = k_t \frac{\lambda_0 \cdot \lambda_1}{v_l} + \frac{(k_f \cdot [M] + k_s \cdot [S]) \cdot (\lambda_1)}{v_l} \quad (32)$$

Onde:

μ_1 é a momento do polímero morto de ordem 1.

λ_1 é o momento do polímero vivo de ordem 1.

Momento de radical morto de ordem dois:

$$\frac{d\mu_2}{dt} = k_{tc} \frac{\lambda_1^2}{v_l} + k_t \frac{\lambda_0 \cdot \lambda_2}{v_l} + \frac{(k_f \cdot [M] + k_s \cdot [S]) \cdot (\lambda_2)}{v_l} \quad (33)$$

Onde:

μ_2 é a momento do polímero morto de ordem 2.

λ_2 é o momento do polímero vivo de ordem 2.

As equações 34, 35 e 36 indicam os momentos de radicais vivos de polímeros, ou seja, aqueles que ainda estão se propagando no meio reacional, para ordem zero, um e dois, respectivamente.

Momento de radical vivo de ordem zero:

$$\frac{d\lambda_0}{dt} = k_i \frac{[R] \cdot [M]}{V_l} - k_t \frac{\lambda_0^2}{V_l} \quad (34)$$

Momento de radical vivo de ordem um:

$$\frac{d\lambda_1}{dt} = k_i \frac{[R] \cdot [M]}{V_l} + k_p \cdot [M] \cdot \frac{\lambda_0}{V_l} - k_t \frac{\lambda_0 \cdot \lambda_1}{V_l} + \frac{(k_f \cdot [M] + k_s \cdot [S]) \cdot (\lambda_0 - \lambda_1)}{V_l} \quad (35)$$

Momento de radical vivo de ordem dois:

$$\frac{d\lambda_2}{dt} = k_i \frac{[R] \cdot [M]}{V_l} + k_p \cdot M \cdot \frac{\lambda_0 + 2\lambda_1}{V_l} - k_t \frac{\lambda_0 \cdot \lambda_2}{V_l} + \frac{(k_f \cdot [M] + k_s \cdot [S]) \cdot (\lambda_0 - \lambda_2)}{V_l} \quad (36)$$

As equações diferenciais para cálculo de métodos dos momentos foram resolvidas simultaneamente com os balanços materiais para o monômero, iniciador e radical primário pelo método de Runge-Kutta com intervalo de tempo variável por meio da rotina *ode45* do *Matlab*. Os valores iniciais para solução do sistema de EDOs foram de $x_0 = [0, 0, 0, 0, 0, 0]$, que correspondem ao momento do polímero vivo de ordem 0, 1 e 2 e o momento do polímero morto de ordem 0, 1 e 2 no instante de tempo $t = 0$ da mistura reacional.

O peso molecular médio numérico \overline{M}_n , dado pela Equação 37, pode ser definido como:

$$\overline{M}_n = MW_m \cdot \frac{\mu_1}{\mu_0} \quad (37)$$

O peso molecular médio ponderal \overline{M}_w , dado pela Equação 38, pode ser definido como:

$$\overline{M}_w = MW_m \cdot \frac{\mu_2}{\mu_1} \quad (38)$$

A polidispersividade P , um parâmetro que dá uma ideia se a distribuição de pesos moleculares é mais larga ou eventualmente mais estreita, pode ser estimada em função da relação entre o peso molecular médio ponderal e o peso molecular médio numérico, conforme a Equação 39:

$$P = \frac{\overline{M_w}}{\overline{M_n}} \quad (39)$$

5.6 AJUSTE DE PARÂMETRO CINÉTICO

Apesar de o reator industrial operar a 116 °C, é muito comum se encontrar em artigos científicos temperaturas de reação mais baixas, conforme apresentado anteriormente na Revisão da Literatura. Levando-se em conta essa diferença nos patamares de temperatura e com o intuito de fazer com que o modelo matemático aqui utilizado represente de modo mais fiel a conversão observada no reator industrial, a energia de ativação da reação de decomposição do iniciador, E_d , foi ajustada.

O ajuste foi feito minimizando-se a diferença quadrática entre a conversão do reator industrial no término da batelada, depois de 5 horas, e o valor de conversão previsto pelo modelo matemático.

5.7 MAPEAMENTO DE CONDIÇÕES DE OPERAÇÃO DO REATOR

Na Tabela 5 são especificados alguns cenários estudados nesse trabalho, em quatro diferentes simulações. A primeira simulação se refere à condição atual de operação da planta, na qual a adição da mistura monômero / iniciador é feita em 3 horas e a temperatura de reação é de 116 °C. Nesses cenários, variou-se o tempo de adição t_{ad} da mistura iniciador / monômero no meio reacional (simulação 4) e também se verificou o efeito da temperatura no processo (simulação 2 e 3), com uma variação de 10 °C acima e abaixo da temperatura empregada no processo.

Tabela 5 - Cenários Estudados

Simulação	F_{M,in} / mol/min	F_{I,in} / mol/min	T / °C	t_{ad} / h
1	473,04	0,978	116	3
2	473,04	0,978	106	3
3	473,04	0,978	126	3
4	709,56	1,467	116	2

Fonte: Autor

5.8 OTIMIZAÇÃO DAS CONDIÇÕES DE OPERAÇÃO

Um ponto primordial, segundo Himmelblau e Edgar (2001), é escolher um critério objetivo adequado para orientar a tomada de decisão. Como dito anteriormente, o critério de muitos problemas de otimização na indústria é minimizar o custo de um processo, ou maximizar o lucro. Poderia ser realizada também a minimização de custo envolvendo o tempo de processo, pois quanto menor ele for, menor o custo rateado por lote. Por esse motivo, nesse trabalho fez-se, de modo indireto, a minimização do tempo de batelada, por meio de uma otimização do grau de conversão.

O grau de conversão X da reação de polimerização foi maximizado, utilizando-se, num primeiro momento, a temperatura do meio reacional T e o tempo de adição t_{ad} da mistura monômero / iniciador como variáveis manipuladas. Além disso, foi imposta como restrição que a taxa de calor liberado pela reação, Q , calculada pela Equação 40, teria que ser menor do que a taxa máxima de calor Q_{max} que o sistema de resfriamento do reator suporta, para qualquer instante de tempo. Outra restrição importante a ser contemplada é que a massa molar média \bar{M}_w precisa estar dentro dos limites de especificação do produto, com limite inferior igual a $\bar{M}_{w,min}$ e máximo de $\bar{M}_{w,max}$. Do ponto de vista matemático, o problema de otimização é expresso na Equação 40.

$$\max X(T, t_{ad}) \quad (40a)$$

sujeito a:

$$\begin{aligned} Q &\leq Q_{max} \\ \bar{M}_{w,min} &\leq \bar{M}_w \leq \bar{M}_{w,max} \end{aligned} \quad (40b)$$

Para otimização do modelo foi utilizado do método do ponto interior (IPM) para minimizar uma função não linear, multivariável com restrições por meio da rotina *fmincon* do *Matlab*. A função escolhida permite adotar restrições de igualdades lineares, inequações lineares ou inequações e igualdades não lineares. É possível alterar o algoritmo de otimização, mas, como o objetivo do trabalho não é a comparação de eficiência entre métodos, utilizou-se o padrão da própria função. As soluções encontradas nessa otimização também foram avaliadas quanto à massa molar média do polímero formado e sua polidispersividade.

Os valores iniciais para solução do problema de otimização podem acarretar falso mínimo, retornando um mínimo local ao invés do mínimo global. Para evitar o falso mínimo global, foi realizada uma varredura da estimativa inicial das variáveis manipuladas. Para a

temperatura do meio reacional T , analisou-se o intervalo de 96 °C até 135 °C, com variação de 1 °C. No caso do tempo de adição t_{ad} , as estimativas iniciais ficaram no intervalo de 1 a 4 h, com passo de 0,014 h (50 s). Esses limites são resumidos na Tabela 6 e isso levou a um total de 8640 conjuntos de estimativas iniciais diferentes no problema de otimização.

Tabela 6 - Varredura de Ponto Inicial

Parâmetros	t_{ad} / h	T / °C
Inicial	1	96
Final	4	135
Passo	0,014	1

Fonte: Autor

Fez-se também uma segunda avaliação das melhores condições de operação do reator, mas com diferentes variáveis manipuladas. Nela, considerou-se que a operação seja igual à atual da planta até o término da adição da mistura monômero / iniciador, o que se dá num intervalo de 3 horas e com temperatura de 116 °C. Analisou-se o efeito de uma rampa de aquecimento da mistura reacional, a partir da temperatura de 116 °C e imposta depois de 0,33 horas (1200 s) do término da adição. O tempo de duração dessa rampa, t_r , foi fixado em 0,28 horas (1000 s). Assim, nessa segunda avaliação, a variável manipulada passou a ser a amplitude de temperatura na rampa, em °C. O problema aqui não foi avaliado com ferramentas de otimização, mas somente com os níveis dessa variável atingindo o patamar no intervalo de 122 °C a 127 °C.

6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

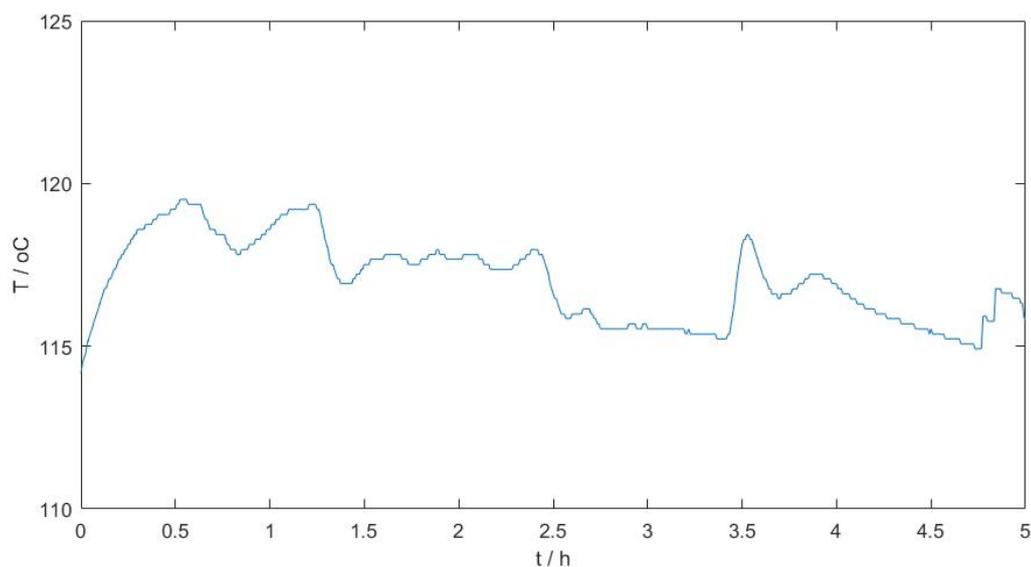
Nesta seção serão abordados os resultados obtidos referentes à metodologia aplicada ao trabalho.

6.1 CONDIÇÕES DE OPERAÇÃO DO REATOR INDUSTRIAL

A Figura 21 apresenta o perfil de temperatura do reator industrial apresentado anteriormente, numa corrida típica, em semi-batelada e em função do tempo, para uma operação com *set point* de 116 °C. Pode-se observar que em todo o tempo o controle de temperatura foi bastante eficiente, não havendo desvio significativo em relação ao *set point* desejado. Portanto, essa figura mostra que a hipótese de se assumir temperatura constante no meio reacional é bastante razoável.

No perfil de temperatura apresentado na Figura 21, a operação é iniciada no instante de tempo de 0 segundos e, após 3 horas de adição, há 2 horas de manutenção da temperatura no meio reacional. Após esse período, a massa contida no reator é resfriada para o término de preparação do produto.

Figura 21 - Perfil de Temperatura do reator R-01



Fonte: Autor

Na Tabela 7 se apresenta o valor da massa molar média \bar{M}_w de uma amostra retirada no final do tempo de batelada, depois de 5 horas, juntamente com os limites tolerados, obtendo-se

como resultado 68000 g/mol. A polidispersividade P dessa amostra também foi determinada experimentalmente, chegando-se num valor de 2,13. Não há especificação de limite superior ou inferior para esse índice.

Tabela 7 - Massa molar média do polímero

Parâmetro	Limite Inferior	Experimental	Limite Superior
\bar{M}_w / (g/mol)	57800	65335	78200

Fonte: Autor

A Tabela 8 contém os dados experimentais coletados da planta industrial referentes à quantidade de MMA livre, em mols, para o cálculo de conversão ao longo da reação.

Tabela 8 - Número de mols experimental coletados durante a reação.

t / s	Nm / mol
0	0,00
600	3968,00
1200	6790,70
1800	8454,59
3000	14344,89
3600	14375,46
5400	19648,48
7200	20925,44
9000	22824,70
10800	26353,40
12600	6727,89
16200	2733,86
18000	1078,53

Fonte: Autor

6.2 VALIDAÇÃO DO MODELO MATEMÁTICO

Conforme se definiu na metodologia, a energia de ativação E_d da reação de decomposição do iniciador foi ajustada, minimizando-se a diferença quadrática entre a conversão do reator, ao término da operação, e a respectiva conversão prevista pelo modelo.

Ao se aplicar o modelo matemático utilizado nesse trabalho sem o ajuste de E_d , o grau de conversão previsto foi de 85,0%, conforme se observa na Tabela 9. A diferença entre esse resultado e a conversão medida na planta é bastante significativa, o que mostra a necessidade

de correção no parâmetro cinético E_d . Depois de se fazer o ajuste, a conversão prevista pelo modelo foi igual a 97,5%, bastante próxima à da planta. Como resultado, a energia de ativação E_d foi ajustada do valor original apresentado em Chakravarty et al. (1997) de 125,7 kJ/mol para 134,19 kJ/mol.

Tabela 9 - Comparação do grau de conversão antes e depois do ajuste de parâmetro do modelo

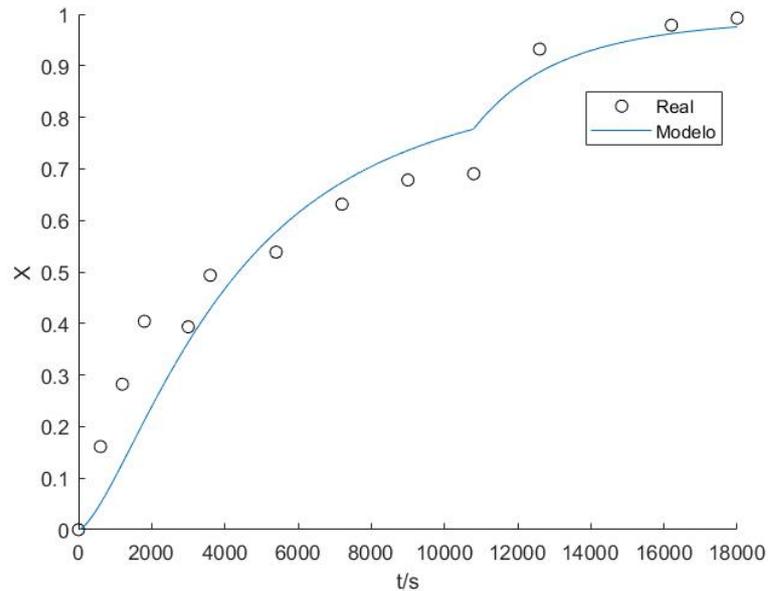
Parâmetro	planta	modelo não ajustado	modelo ajustado
X [%]	99,2	85,0	97,5

Fonte: Autor

Cabe justificar o porquê da escolha do ajuste de um parâmetro cinético ligado à decomposição do iniciador. Em todos os artigos citados na revisão da literatura e que trataram da polimerização do MMA, foram utilizados reagentes sem inibidores de polimerização ou qualquer tipo de impureza. Entretanto, não é isso que acontece num processo industrial, no qual há inibidores para que o MMA e o iniciador não reajam ou degradem durante o transporte e armazenamento. Além disso, a qualidade de um reagente de laboratório é superior a um componente de uso industrial.

Na Figura 22 se comparam os perfis de conversão do reator industrial e o do modelo ajustado, que será referenciado, a partir desse ponto do texto, simplesmente como “modelo”. Nota-se que o modelo levou a uma previsão razoável do comportamento observado no reator industrial.

Figura 22 - Comparação do perfil de conversão do reator com o modelo matemático



Fonte: Autor

Na Tabela 10 se apresenta uma comparação da massa molar média \bar{M}_w e da polidispersividade P da amostra retirada do reator no término da batelada com os resultados previstos pelo modelo matemático. Com o intuito de tornar a tabela mais completa, são repetidos os valores de conversão. Apesar de o ajuste do parâmetro cinético ter sido feito com base no grau de conversão, chama a atenção a precisão do modelo tanto em relação à massa molar quanto à polidispersividade. Essa precisão reforça a validação do modelo.

Tabela 10 - Comparação dos dados de planta com o modelo matemático

Parâmetro	$X / \%$	$\bar{M}_w / (\text{g/mol})$	P
planta	99,2	65335	2,13
modelo	97,5	68864	2,16

Fonte: Autor

6.3 MAPEAMENTO DE CONDIÇÕES DE OPERAÇÃO

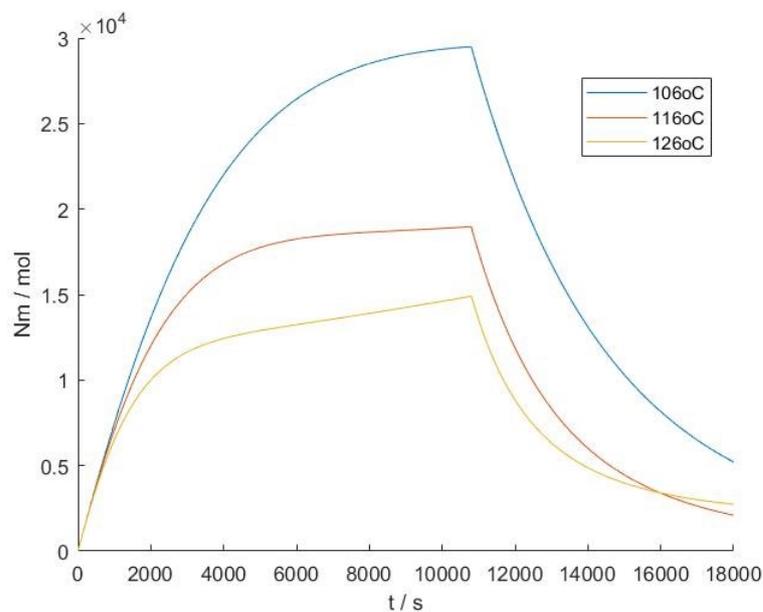
Com o modelo validado, foi realizada uma análise da influência da temperatura sobre a quantidade de monômero N_m ao longo do tempo, como ilustrado na Figura 23. Vale lembrar que, nesse caso, a velocidade de adição da mistura monômero / iniciador é a mesma empregada na planta, e as temperaturas são de 106 °C (curva azul), 116 °C (curva vermelha) e 126 °C (curva

amarela), sendo que a temperatura de 116 °C é utilizada no processo real. Também cabe ressaltar que o término da adição de monômero e iniciador ocorreu em 3 horas.

Pode-se observar que para a temperatura de 106 °C o número de mols de monômero livre aumenta de forma significativa até o término da adição. Isso acontece porque a velocidade de consumo do monômero é inferior à velocidade de adição desse componente. Contudo, não é o que observa nos perfis correspondentes a 116 °C e 126 °C. Nessas curvas, percebe-se que, do tempo de cerca de 5000 s até o término da adição, o número de mols de monômero varia pouco. Isso sugere que a velocidade de adição do monômero é próxima à sua velocidade de consumo.

Quando a adição termina, nota-se inflexão significativa em todas as curvas. A partir desse ponto, o comportamento desse reator é o de uma batelada, com decaimento exponencial do número de mols de MMA.

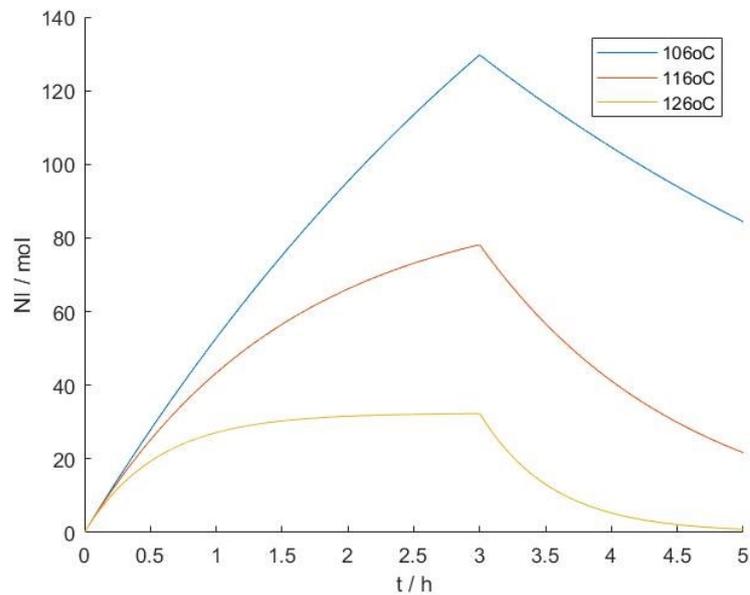
Figura 23 - Balanço material de MMA na durante a polimerização



Fonte: Autor

Na Figura 24 apresenta-se gráfico semelhante ao anterior, mas agora para o iniciador, com número de mols N_I . São as mesmas temperaturas simuladas e se empregou o mesmo padrão de cores nas curvas. O consumo de iniciador é lento na temperatura de 106 °C e se nota seu acúmulo no meio reacional durante o tempo de adição. Por outro lado, a velocidade de consumo de iniciador é muito elevada na temperatura de 126 °C, fazendo com que, ao término da reação, o número de mols N_I vá para zero.

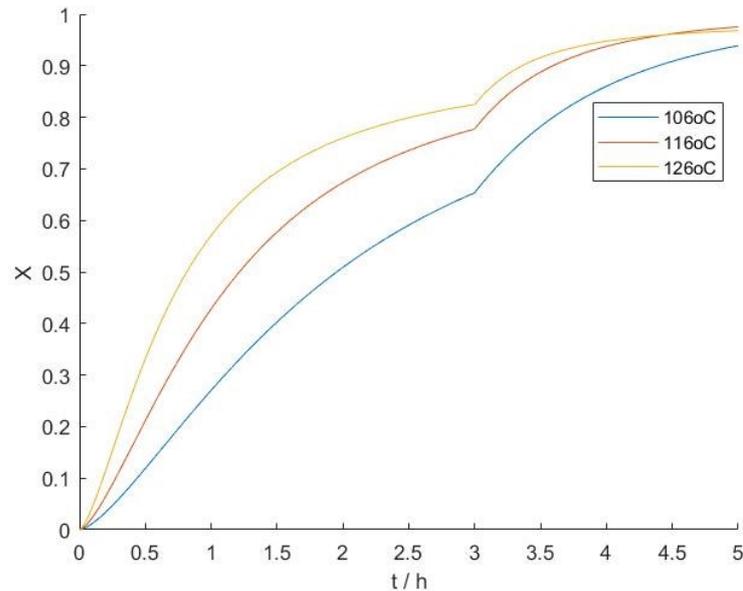
Figura 24 - Balanço material de iniciador na durante a polimerização



Fonte: Autor

Os efeitos mostrados no número de mols de monômero e de iniciador são explorados de uma maneira melhor pelo cálculo do grau de conversão X , indicado na Figura 25. A conversão obtida para a temperatura de 106 °C não é aceitável do ponto de vista industrial por ser muito baixa. Na curva vermelha, associada à temperatura de 116 °C, vê-se que a conversão é favorecida pelo fato de as velocidades de iniciação, propagação e terminação serem elevadas.

Figura 25 - Efeito da temperatura sobre o grau de conversão de MMA

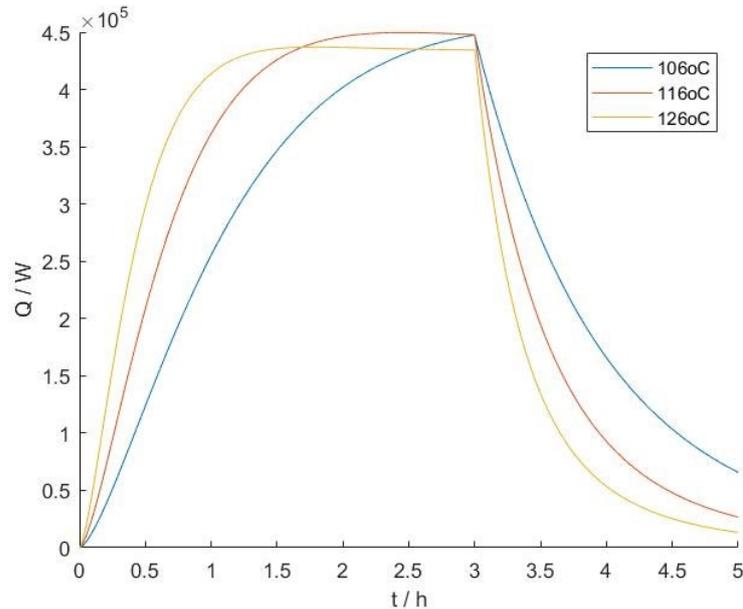


Fonte: Autor

A curva amarela, que representa a temperatura de 126 °C, não atinge conversão tão alta no término da batelada quanto a conversão da reação conduzida a 116 °C. Isso ocorre porque em temperaturas mais elevadas, a velocidade de reação de decomposição do iniciador é afetada de forma a aumentar a taxa de decomposição, fazendo com que a relação de acúmulo de monômero / iniciador seja diferente na mistura reacional. Como consequência desse fenômeno, são obtidas menores conversões. No término de uma batelada realizada a 126 °C, a concentração de iniciador vai para praticamente zero, tendo efeito negativo sobre a conversão.

A liberação de calor durante todo o tempo de batelada é relevante para se compreender um ponto crítico do processo, pois há limitações no sistema de resfriamento do reator. Portanto, além de se avaliar o efeito da temperatura sobre o número de mols de monômero / iniciador e grau de conversão da reação, é importante se analisar a taxa de calor Q envolvida na polimerização, conforme indicado na Figura 26.

Figura 26 - Influência da temperatura sobre o calor de reação



Fonte: Autor

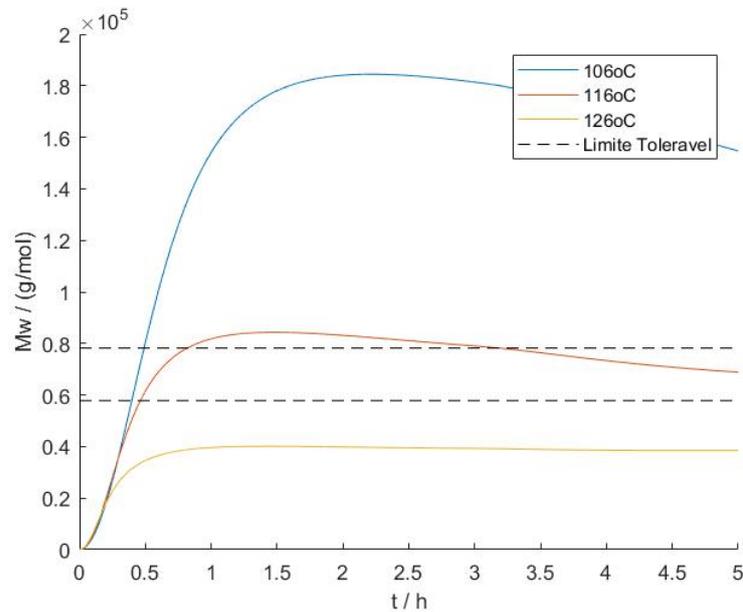
As maiores taxas de liberação de calor ocorrem quando as concentrações de monômero e de iniciador são elevadas no meio reacional, o que acontece no término da adição. Finalizada a adição, o reator entra em regime batelada e a taxa de liberação de calor diminui, já que as velocidades de reação em jogo são menores. Na condição atual de operação do reator, a 116 °C, vê-se que a taxa máxima Q_{max} é de $4,5 \cdot 10^5$ W. Não se determinou na planta se o sistema de resfriamento do reator é capaz de rejeitar taxas de calor muito maiores do que Q_{max} . Portanto, é possível que uma taxa de calor acima deste valor acarrete num aumento de temperatura da mistura reacional, com potencial descontrole de reação e consequências negativas ao processo, qualidade do produto e ao equipamento.

Fez-se até aqui uma avaliação do efeito da temperatura sobre a conversão da reação e o calor liberado, mas a massa molar média \bar{M}_w do polímero é uma especificação a ser considerada. Para isso, o comportamento dessa variável é ilustrado na Figura 27. Quanto mais elevada for a temperatura, maior será a taxa de iniciação, o que leva a um maior número de moléculas de polímero. Assim, para uma dada quantidade de monômero inicial, as cadeias formadas de polímero são mais curtas, levando a uma diminuição da massa molar média. O ponto chave desta análise é a comprovação do conceito dito anteriormente por Fernandes e Lona (2004), que afirma que, para maiores taxas de iniciação, menor vai ser o tamanho do polímero formado e, para menores taxas de iniciação, maior vai ser o polímero formado. Esse

efeito pode ser observado na figura, notando-se que a massa molar média final da reação conduzida a 126 °C é muito menor do que a 106 °C.

As linhas tracejadas no gráfico delimitam os limites inferior e superior de especificação de massa molar média. Percebe-se que a condução da reação de modo isotérmico numa temperatura de 106 °C ou de 126 °C levaria a um produto fora de especificação quanto à massa molar.

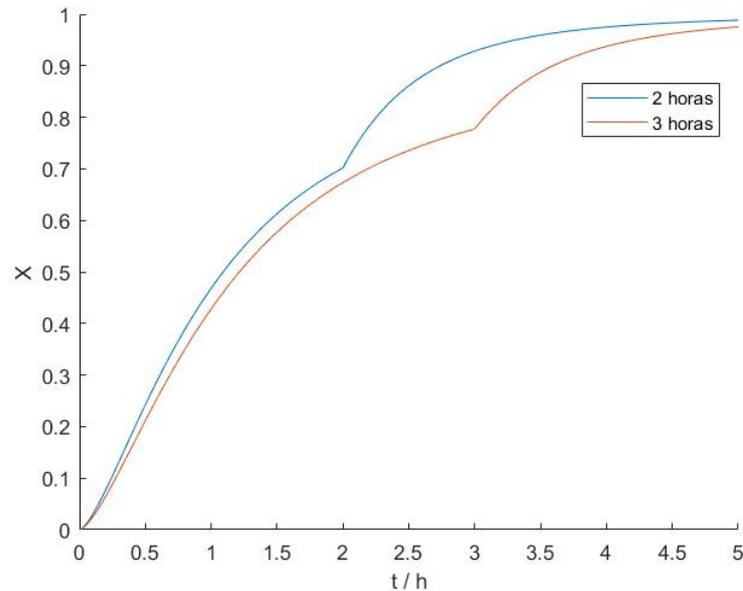
Figura 27 - Influência da temperatura sobre a massa molar média do polímero



Fonte: Autor

Outra análise conduzida nesse trabalho foi a diminuição do tempo de adição de monômero e iniciador (simulação 4), mas ainda se mantendo a temperatura de reação em 116 °C. Na operação da planta, esse tempo é de 3 horas e a redução foi estudada para 2 horas. O tempo total do ciclo foi mantido em 5 horas e a influência do tempo de adição sobre o grau de conversão é exibido na Figura 28.

Figura 28 - Efeito do tempo de adição do monômero e iniciador sobre a conversão

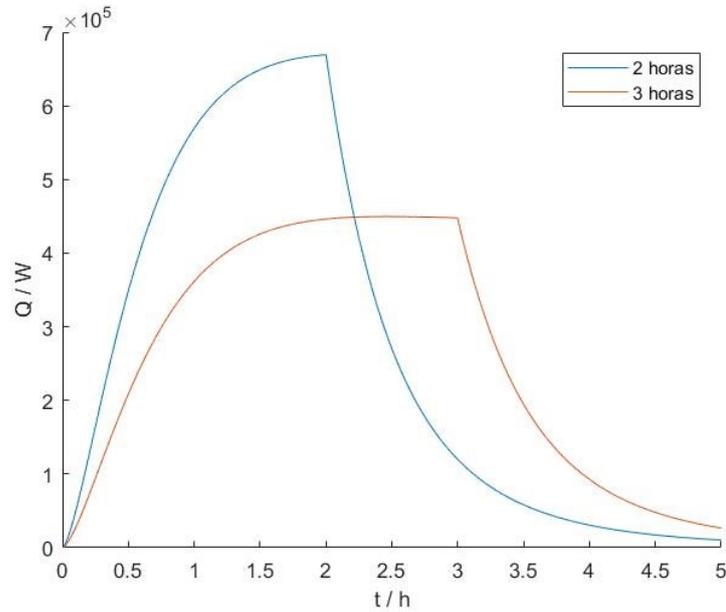


Fonte: Autor

A conversão atingiu patamares elevados nos dois casos. A curva representativa do processo envolvendo o tempo de adição de 3 horas se mostrou mais branda quando comparada com a de 2 horas. Por esse motivo, a análise do tempo de adição da mistura monômero / iniciador leva a crer que haja potencial para uma diminuição significativa do tempo de batelada, o que é bastante vantajoso. Contudo, além da questão da conversão, deve-se ter em conta também as taxas de calor de reação e a massa molar média do polímero formado. Na Figura 29 se indica a dinâmica dessas taxas de calor para os dois diferentes tempos de adição e a temperatura do meio reacional mantida em 116 °C.

No tempo de adição de 2 horas, as velocidades de reação são altas, fazendo com que o calor liberado também o seja. Para esse tempo de adição, seria improvável o sistema de resfriamento do reator rejeitar uma taxa máxima de calor de mais $6,5 \cdot 10^5$ W, quando seu limite deve estar em torno de $4,5 \cdot 10^5$ W.

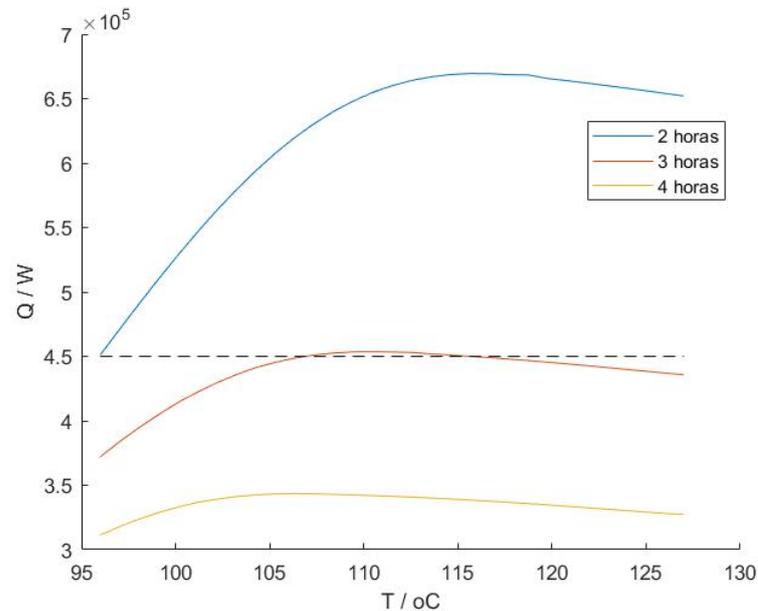
Figura 29 - Efeito do tempo de adição do monômero e iniciador sobre o calor de reação



Fonte: Autor

Ainda em relação ao efeito do tempo de adição sobre as taxas de calor, na Figura 30 se faz uma análise mais ampla, colocando-se também em cena a influência da temperatura T do meio reacional. Além dos tempos de adição de 2 horas (curva azul) e 3 horas (curva vermelha), foi estudado o de 4 horas (curva amarela). Para cada par temperatura / tempo de adição, determinou-se, da dinâmica das taxas de calor, o ponto de máximo e esse valor foi utilizado na construção do eixo vertical da figura. Para o par de temperatura de $116\text{ }^{\circ}\text{C}$ e tempo de adição de 3 horas, por exemplo, tem-se uma taxa máxima de $4,5 \cdot 10^5\text{ W}$. É importante também destacar que a linha tracejada na figura representa a taxa máxima de calor que o sistema de resfriamento do reator suportaria, em princípio.

Figura 30 - Taxa de calor máxima da reação de polimerização

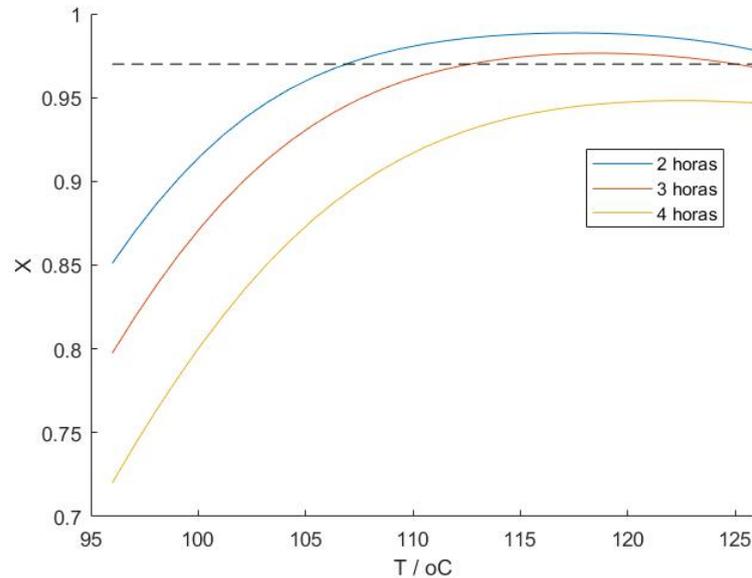


Fonte: Autor

O tempo de adição de 2 horas corresponde, naturalmente, a uma maior vazão de entrada de monômero e iniciador, provenientes do tanque de pré-mistura, durante a parte inicial da polimerização. Portanto, a concentração de reagentes tenderá a ser alta, levando a uma maior velocidade de reação e, conseqüentemente, maior liberação de calor. A curva azul da Figura 30 indica que o calor máximo do meio reacional para o tempo de adição de 2 horas seria potencialmente maior do que o suportado pelo sistema de resfriamento, qualquer que fosse a temperatura de reação. É interessante notar que no tempo de adição de 3 horas, a taxa de calor máxima fica praticamente dentro do limite de troca de calor da camisa do reator.

A análise da taxa máxima de calor, apresentada na figura anterior, pode ser complementada com uma avaliação da influência da temperatura de reação e do tempo de adição sobre o grau de conversão X no término das 5 horas de batelada. Isso é feito na Figura 31, na qual a linha tracejada indica o limite inferior de conversão tolerada.

Figura 31 - Influência da temperatura e do tempo de adição sobre a conversão.

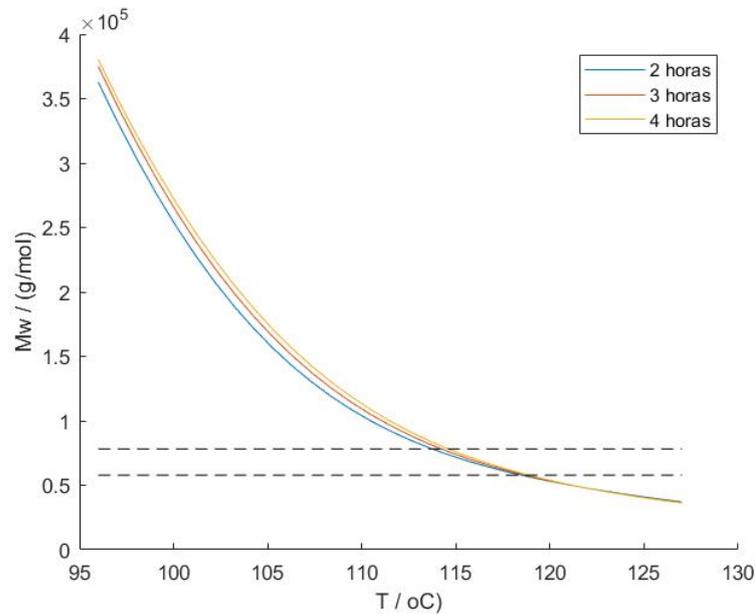


Fonte: Autor

O tempo mais lento de adição, de 4 horas, não exige tanto do sistema de troca de calor do reator, com uma taxa máxima dissipada que não chega a $3,5 \cdot 10^5$ W. Contudo, o grau de conversão para esse tempo de adição fica muito baixo, aquém do limite inferior de 97%. A adição mais rápida de monômero e iniciador, em 2 horas, proporciona excelente grau de conversão, mas leva a taxas de calor de reação muito elevadas. Portanto, essa análise preliminar indica que um tempo de adição de 3 horas é adequado.

A questão da massa molar média \bar{M}_w também é relevante. Na Figura 32 se indica o efeito da temperatura T e do tempo de adição de monômero / iniciador sobre \bar{M}_w , considerada no tempo de 5 horas de batelada. Seguindo-se o mesmo padrão, as linhas tracejadas representam os limites inferior e superior para essa variável. Nota-se que o tempo de adição praticamente não afeta \bar{M}_w , mas a temperatura de reação sim. Com base nos limites de especificação da massa molar, a faixa recomendada de trabalho do reator estaria no intervalo de 114 °C a 118 °C.

Figura 32 - Influência da temperatura e do tempo de adição sobre a massa molar média.



Fonte: Autor

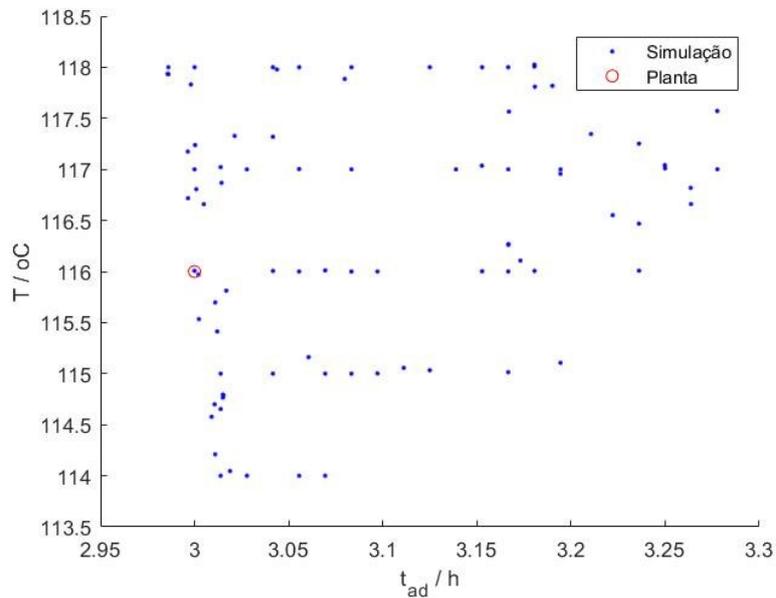
6.4 OTIMIZAÇÃO DAS CONDIÇÕES DE OPERAÇÃO

6.4.1 Manipulação de temperatura reacional e tempo de adição

Para evitar a questão de mínimos locais, o problema de otimização foi resolvido diversas vezes, com estimativas iniciais diferentes da temperatura do meio reacional T e do tempo de adição t_{ad} da mistura monômero / iniciador. Essas estimativas foram para valores de temperatura na faixa de 96 °C até 135 °C e tempo de adição de 1 h até 4 h. Na Figura 33 se representa o domínio de pares temperatura / tempo de adição ótimos encontrados pelo algoritmo de otimização. A atual condição de operação do reator na planta aparece destacada num círculo em vermelho.

É interessante notar que a faixa de temperatura ótima está localizada num intervalo relativamente estreito, compreendido entre 114 °C e 118 °C. Essa faixa já havia inclusive sido apontada no mapeamento realizado anteriormente. Quanto aos tempos de adição ótimos, ficaram limitados ao intervalo de 3,0 h a 3,3 h.

Figura 33 - Domínio do Ponto Ótimo de Operação



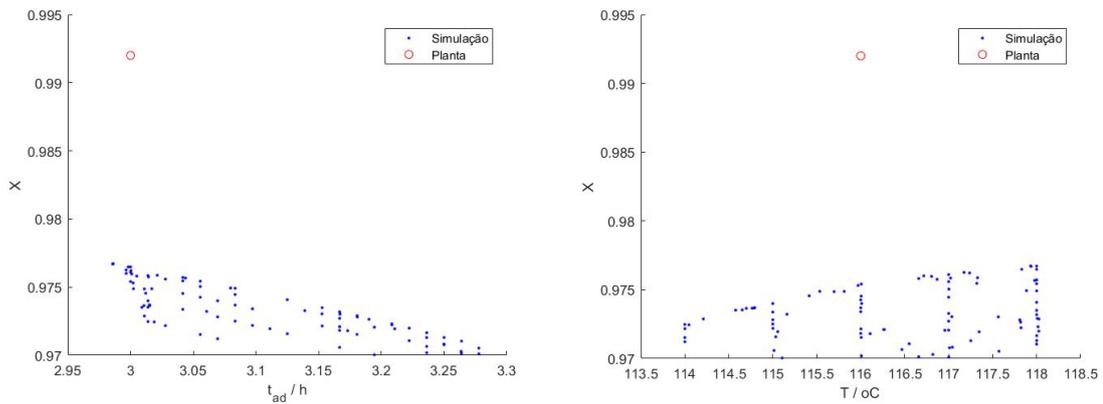
Fonte: Autor

Na Figura 34 são apresentadas as conversões ótimas de reação, calculadas a partir do modelo matemático e dos pares temperatura / tempo de adição da figura anterior, num total de 92 soluções. O gráfico do lado esquerdo indica os pontos ótimos ligados ao tempo de adição e o da direita à temperatura de reação.

Nesses gráficos, a condição atual da planta aparece num círculo vermelho, com conversão de 99,2%. À primeira vista, a impressão que se tem é de que a planta opera melhor do que a previsão obtida por otimização, na qual se chega num valor de conversão máxima de 97,7%. Contudo, é preciso lembrar que existe um pequeno desvio entre as conversões calculadas pelo modelo matemático e aquelas do reator industrial (Tabela 10). Por esse motivo, pode-se assumir que o círculo vermelho, atrelado à conversão de planta, esteja, de certo modo, contido na nuvem de pontos azuis.

Pode-se observar que as conversões ótimas previstas não diferem muito entre si, pois a nuvem de pontos ficou no intervalo de 97,0% a 97,7%. Matematicamente, isso mostra a presença de diversos mínimos locais, mas que são praticamente os mesmos.

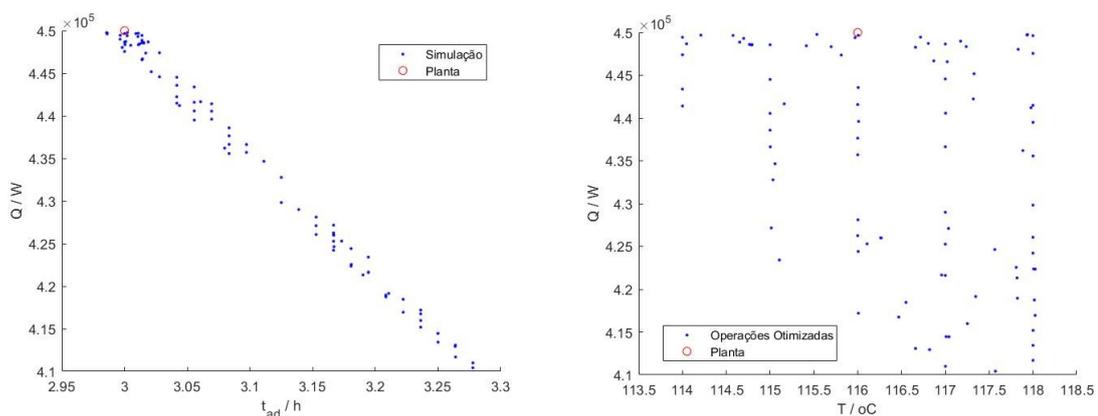
Figura 34 - Otimização da conversão



Fonte: Autor

Em todos os pontos que aparecem no domínio de soluções ótimas, a taxa máxima de calor não foi violada e mantida sempre igual ou abaixo de $4,5 \cdot 10^5$ W, como indicado na Figura 35. Portanto, esses resultados mostram que uma das restrições impostas no problema de otimização foi satisfeita. Outro efeito que havia sido observado previamente no mapeamento das condições de operação do reator aparece de modo claro nessa figura: quanto mais lento for o tempo de adição, menor o calor máximo dissipado. Quanto ao efeito da temperatura sobre a taxa de calor, os pontos ótimos aparecem dispersos no intervalo de 114 a 118 °C.

Figura 35 - Taxas máximas de calor dissipado

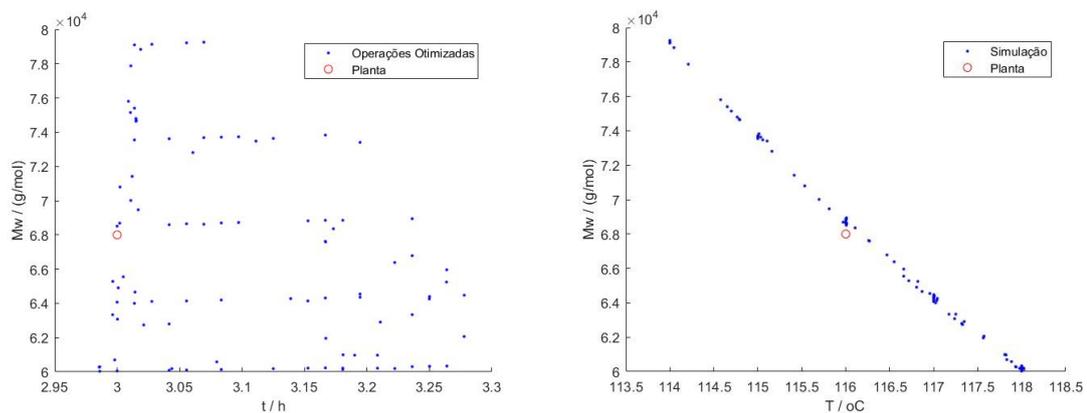


Fonte: Autor

A outra restrição colocada no problema de otimização diz respeito à massa molar média do polímero, depois do término da batelada. Na Figura 36 é indicada a massa molar associada

a cada um dos pares de soluções temperatura / tempo de adição. Vale lembrar que os limites inferior e superior da massa molar média do polímero são de $5,78 \cdot 10^4$ g/mol e $7,82 \cdot 10^4$ g/mol, respectivamente. A nuvem de pontos mostra que a restrição em \bar{M}_w foi atendida. Há uma dispersão de pontos quanto ao tempo de adição, mas existe uma correlação direta entre a massa molar obtida e a temperatura de reação.

Figura 36 - Massa Molar Média Final



Fonte: Autor

A conclusão de toda essa análise é que a condição ótima de operação, que leva aos maiores graus de conversão, não é um ponto em especial, mas sim uma faixa de valores. Para o tempo de adição de mistura iniciador / monômero, a faixa compreende o intervalo de 3,0 h a 3,3 h. Quanto à temperatura de reação, a faixa fica limitada no intervalo de 114 °C a 118 °C. Portanto, vê-se que o reator industrial já opera numa condição ótima, com tempo de adição de 3,0 h e temperatura de 116 °C.

Outra conclusão relevante a ser observada é que, mesmo com essas faixas restritas de operação ótima, pode-se influenciar diretamente o calor máximo dissipado pela reação por meio do tempo de adição de mistura e se alterar a massa molar média de modo proporcional à temperatura de reação.

De qualquer modo, com o intuito de tentar se melhorar as condições de operação da polimerização de MMA, na próxima seção se faz uma avaliação do emprego de uma rampa de aquecimento no reator como variável manipulada, depois do término da adição.

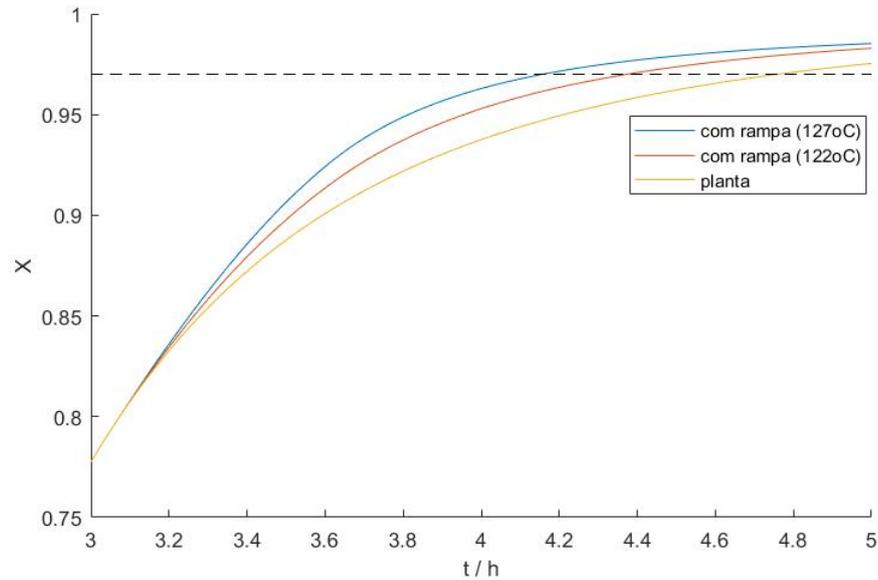
6.4.2 Manipulação com rampa de aquecimento

Conforme se mostrou anteriormente, uma das limitações durante a polimerização de MMA é a rejeição de calor para o sistema de resfriamento do reator. É importante destacar que essa rejeição é particularmente crítica durante o tempo da adição da mistura de iniciador / monômero. Depois do término da adição, as taxas de transferência de calor diminuem consideravelmente. Portanto, a ideia dessa seção é, pouco depois da adição, elevar a temperatura do meio reacional. Essa questão havia sido levantada no trabalho de Pereira (2007), no qual se concluiu que não é o controle de temperatura através de um *set point* fixo que irá permitir um valor máximo de conversão, mas sim o controle de temperatura para *set points* variáveis em cada estágio de tempo que leva a essa melhor conversão.

Nesse trabalho se avaliou a ação de uma rampa de aquecimento do meio reacional, ao invés de mudanças mais bruscas nos *sets points*. Assim, antes dessa rampa, as condições analisadas foram as mesmas do reator industrial, com operação isotérmica de 116 °C durante a adição, que teve duração de 3 horas. Por segurança, a rampa foi imposta somente depois de 0,33 h do término de adição, a fim de evitar violações em Q_{max} .

O efeito dessas rampas de aquecimento sobre o grau de conversão da reação é mostrado na Figura 37, sendo que a curva amarela representa o processo sem rampa, mantendo-se a temperatura do meio em 116 °C, a curva vermelha indica uma rampa que vai até 122 °C e a azul uma rampa até 127 °C. O tempo inicial no eixo horizontal é de 3 horas, que corresponde ao término da etapa de adição, enquanto a linha tracejada simboliza a conversão mínima de 97% tolerada no processo. Ao se considerar esse limite mínimo, percebe-se que as duas rampas de aquecimento levaram a uma diminuição do tempo total de batelada.

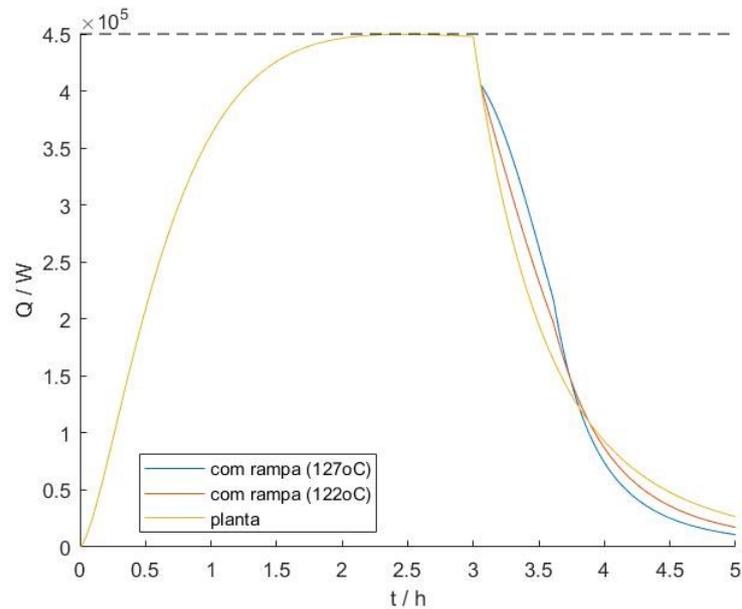
Figura 37 - Efeito de rampa de aquecimento sobre a conversão da reação



Fonte: Autor

Contudo, o grau de conversão não pode ser analisado de maneira isolada, pois uma mudança de temperatura no meio reacional afeta o calor dissipado e a massa molar do polímero. Na Figura 38 se indica a influência das rampas de aquecimento sobre a taxa de calor Q dissipado pelo meio reacional. Nos instantes iniciais em que a rampa é imposta, nota-se um aumento considerável na taxa de calor dissipado para o sistema de resfriamento. Para um tempo de 3,5 h, por exemplo, a taxa de calor com a rampa de 127 °C (curva azul) foi de $2,6 \cdot 10^5$ W e, sem rampa, de $1,9 \cdot 10^5$ W. Mais importante ainda é que a taxa de calor não ultrapassou o valor limite de Q_{max} em nenhum momento depois do término da adição, podendo-se afirmar que o sistema de resfriamento será capaz de suportar tal carga térmica, de maneira segura.

Figura 38 - Efeito de rampa de aquecimento sobre o calor dissipado pela reação.

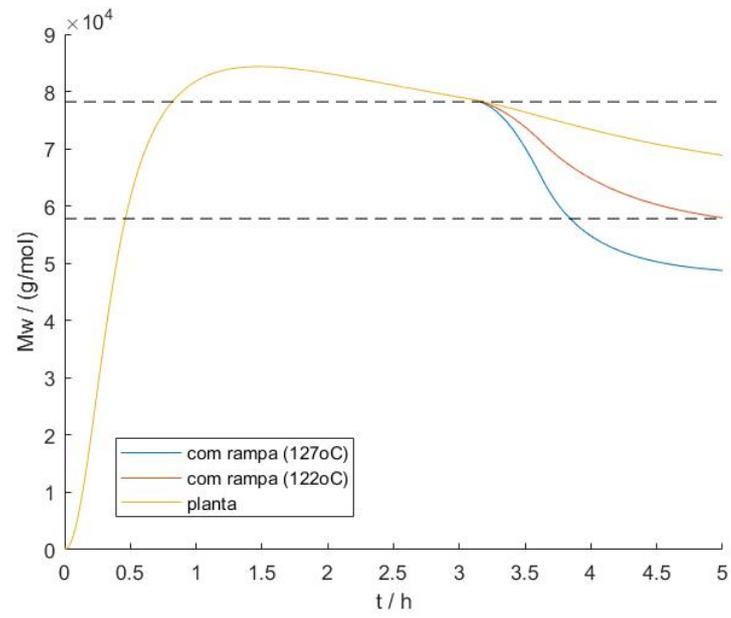


Fonte: Autor

A rampa de aquecimento de 127 °C levou a uma melhor conversão, mas teve efeito negativo sobre a massa molar média do polímero formado, conforme ilustra a Figura 39. Nela, os limites especificados de massa molar inferior e superior aparecem em linha tracejada e se vê que o processo com a rampa de 127 °C levaria à produção de um polímero com massa molar média muito baixa. Conforme se explicou anteriormente, isso acontece porque um aumento de temperatura do meio tende a aumentar a taxa de iniciação, formando mais moléculas de polímeros, mas cada molécula com cadeia mais curta.

Por outro lado, a rampa de aquecimento intermediária, de 122 °C, proporcionou uma boa conversão e, nessa condição, se obtém um polímero com massa molar dentro da especificação. Em termos quantitativos, essa rampa leva, potencialmente, a uma diminuição de 0,4 h no tempo total de batelada em relação às condições atualmente utilizadas na planta. O resultado é interessante, pois se trata de uma redução de quase 10% do tempo de ciclo, para uma mudança operacional simples e que não requer nenhum investimento no processo.

Figura 39 - Efeito de rampa de aquecimento sobre a massa molar média



Fonte: Autor

7 CONCLUSÃO

Nesse trabalho, foi adaptado da literatura um modelo matemático para um reator de polimerização de metacrilato de metila. Esse modelo foi escrito para operação semi-batelada, considerando-se o meio isotérmico.

Os resultados do modelo foram confrontados com dados de um reator industrial e validados minimizando-se o erro quadrático entre a conversão final determinada experimentalmente e a conversão prevista pelo modelo. Para o ajuste, foi corrigida a energia de ativação da reação de decomposição do iniciador de 125,7 kJ/mol para 134,19 kJ/mol. Esse parâmetro foi escolhido porque, num processo industrial, há inibidores para que o MMA e o iniciador não reajam ou degradem durante o transporte e armazenamento. A conversão obtida pelo modelo após o ajuste foi de 97,5%, próxima à conversão determinada experimentalmente de 99,2%. Após o ajuste da conversão, a precisão do modelo foi reforçada obtendo-se valores previstos de massa molar média final e polidispersividade próximos dos reais.

Submetendo-se o modelo à otimização com restrições, diversas estimativas iniciais de temperatura do meio reacional e do tempo de adição foram realizadas para evitar mínimos locais. Com isso, obteve-se temperatura ótima de reação compreendida entre 114 °C e 118 °C e tempos de adição ótimos limitados a um intervalo de 3,0 h a 3,3 h. Isso mostra que a presença de diversos mínimos locais, além de afirmar que o reator já opera em condição ótima.

Para melhorar as condições de operação, empregou-se uma rampa de aquecimento após 0,33 h do término da adição devido a questões de segurança. O efeito da rampa de aquecimento sobre o grau de conversão da reação é positivo de forma que o aquecimento leva a uma diminuição do tempo total de batelada. Por outro lado, a rampa de aquecimento causa diminuição da massa molar média do polímero. A temperatura e a velocidade de aquecimento precisaram ser manipuladas de forma a enquadrar a massa molar dentro das especificações obtendo-se conversão acima do especificado, mas de forma mais rápida. Isso foi realizado adotando temperatura final de rampa de 127 °C com tempo de aquecimento de 0,27 h. Em termos quantitativos, essa rampa leva, potencialmente, a uma diminuição de 0,4 h no tempo total de batelada em relação às condições atualmente utilizadas na planta. O resultado é interessante, pois se trata de uma redução de quase 10% do tempo de ciclo, para uma mudança operacional simples e que não requer investimentos no processo.

8 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Para a continuidade do trabalho, podem ser destacados os seguintes pontos:

- a) inclusão da função custo relacionando custo de utilidades e custo de hora de produção para otimização e avaliação de ponto de operação mais vantajoso;
- b) análise e proposta de melhoria para a capacidade de troca térmica do reator;
- c) análise de substituição de solvente utilizado para o meio reacional de forma que a escolha deva solucionar problemas de troca térmica e manter o desempenho do produto;
- d) otimização da operação alterando-se a relação de formulação original entre o monômero e o peróxido.

REFERÊNCIAS

- ABEL, O. *et al.* Productivity optimization of an industrial semi-batch polymerization reactor under safety constraints. **Journal Of Process Control**. [S. I.], p. 351-362. abr. 1999. Disponível em <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0959152499000499>. Acesso em: 30 jan. 2021.
- ABUIN, E.; LISSI, E. A.. Methyl Methacrylate Polymerization at High Conversion. II. Factors Determining the Onset of the Gel Effect. **Journal Of Macromolecular Science: Part A - Chemistry: Pure and Applied Chemistry**. Santiago, p. 287-294. 22 jul. 1976. Disponível em: <https://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/00222337708061268>. Acesso em: 30 maio 2020.
- ABUIN, E.; CONTRERAS, E.; GRUTTNER, E.; LISSI, E. A.. Methyl Methacrylate Polymerization at High Conversion. I. Influence of the Molecular Weight of the Polymer Produced. **Journal Of Macromolecular Science: Part A - Chemistry: Pure and Applied Chemistry**. Santiago, p. 65-72. 05 mai. 1976. Disponível em: <https://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/00222337708061252>. Acesso em: 03 jun. 2020.
- AHN, S. M., CHANG, S. C., RHEE, H. K. Application of optimal temperature trajectory to batch PMMA polymerization reactor. *Journal of Applied Polymer Science*, v 69 (1), p.59- 68, 1988.
- ANSETH, Kristi S.; BOWMAN, Christopher N.. Reaction Diffusion Enhanced Termination in Polymerizations of Multifunctional Monomers. **Polymer Reaction Engineering**. [S. I.], p. 499-520. 10 maio 1993. Disponível em: <https://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/10543414.1992.10744442>. Acesso em: 03 jun. 2020.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DOS FABRICANTES DE TINTAS. **O Setor De Tintas No Brasil**. 2017. Disponível em: <https://abrafati.com.br/o-setor-de-tintas-no-brasil/>. Acesso em: 30 maio 2020.
- BALKE, S. T.; HAMIELEC, A. E.. Bulk Polymerization of Methyl Methacrylate. **Journal Of Applied Polymer Science**. [S. I.], p. 905-949. mar. 1973.
- BEUERMANN, Sabine *et al.* **Critically evaluated rate coefficients for free-radical polymerization**: propagation rate coefficients for methyl methacrylate. 2. ed. Zug: Huthig & Wepf Verlag, 1997.
- BICERANO, Jozef. **Prediction of polymer properties**. 3. ed. Nova York: Marcel Dekker, Inc., 2002.

BRANDRUP, J.; IMMERGUT, E. H.; GRULKE, E. A.. **Polymer Handbook**. 4. ed. [S. I.]: Wiley–Blackwell, 1999.

CANEVAROLO JUNIOR, Sebastião V.. **Ciência dos Polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiros**. 2. ed. São Paulo: Artliber Editora Ltda., 2006.

CAVALLO, Pablo Cesar *et al.* Extracting Kinetic Parameters of Aniline Polymerization from Thermal Data of a Batch Reactor. Simulation of the Thermal Behavior of a Reactor. **Journal Of Applied Polymer Science**. [S. I.], p. 1-7. 13 abr. 2013. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/>. Acesso em: 15 mar. 2020.

CHANDA, Manas. **Advanced Polymer Chemistry: a problem solving guide**. Bangalore: Marcel Dekker, Inc., 2000.

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.

CHIU, Wen Yen; CARRATT, Gregory M.; SOONG, David S.. A Computer Model for the Gel Effect in Free-Radical Polymerization. **Macromolecules**. [S. I.], p. 348-357. mar. 1983.

CONTANT, Sheila. **Modelagem de Reatores de Polimerização: Determinística e por Redes Neurais**. 2007. 278 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia Química, Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2007.

DIMIAN, Alexandre C.; BILDEA, Costin Sorin. **Chemical Process Design: computer-aided case studies**. Weinheim: Wiley-Vch Verlag Gmbh & Co. Kga, 2008.

DUBÉ, Marc A. *et al.* Mathematical Modeling of Multicomponent Chain-Growth Polymerizations in Batch, Semibatch, and Continuous Reactors: A Review. **Industrial & Engineering Chemistry Research**. [S. I.], p. 966-1015. jun. 1997.

ELLIS, M. F., TAYLOR, T. W., GONZALES, V., JENSEN K. F. Estimation of the molecular weight distribution in batch polymerization. *AICHE Journal*, v. 34 (3), p.1341-1353, 1988

EDGAR, Thomas F.; HIMMELBLAU, David M.; LASDON, Leon. **Optimization Of Chemical Processes**. 2. ed. New York: McGraw-Hill Chemical Engineering Series, 2001

FEIZ, Samira; NAVARCHIAN, Amir H. Emulsion polymerization of styrene: Simulation the effects of mixed ionic and non-ionic surfactant system in the presence of coagulation. **Chemical Engineering Science**. [S. I.], p. 431-439. 13 fev. 2012. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0009250911007779?via%3Dihub>. Acesso em: 04 abr. 2020.

FERNANDES, Fabiano A. N.; LONA, Liliane M. F. **Introdução À Modelagem De Sistemas De Polimerização**. São Carlos: Editora Booklink, 2004

FOGLER, H. Scoit. **Essentials of Chemical Reaction Engineering**. Boston: Pearson Education, Inc., 2011.

FONTES, Ed. Modeling Chemical Reactors: models can be used to describe chemical reactors to help solve problems and optimize processes, while saving time, money, and resources. **CEP**. [S. I.], p. 46-50. fev. 2015. Disponível em: <https://www.aiche.org/publications/cep>. Acesso em: 30 jan. 2020.

FROMENT, Gilbert F.; BISCHOFF, Kenneth B.; WILDE, Juray de. **Chemical Reactor Analysis and Design**. 3. ed. [S. I.]: John Wiley & Sons, Inc., 2011.

FULLIN, Luna. **Solution styrene polymerization in a millireactor**. 2014. 108 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Química, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2014.

GAO, J .; PENLIDIS, A .. A Comprehensive Simulator/Database Package for Reviewing Free-Radical Homopolymerizations. **Journal Of Macromolecular Science, Part C: Polymer Reviews**. [S. I.], p. 199-404. 23 set. 2006. Disponível em: <https://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/15321799608015225>. Acesso em: 20 abr. 2020.

G.GRISKEY, Richard. **Polymer process engineering**. [S. I.]: Springer Science+Business Media Dordrecht, 1995.

GOTO, Atsushi; FUKUDA, Takeshi. Kinetics of living radical polymerization. **Progress In Polymer Science**. [S. I.], p. 329-385. 6 jan. 2004. Disponível em: <https://www.journals.elsevier.com/progress-in-polymer-science>. Acesso em: 28 jan. 2020.

HAMIELEC, A.E.; MACGREGOR, J.F.; PENLIDIS, A. Multicomponent Free-Radical Polymerization In Batch, Semi-Batch And Continuous Reactors. **Makromol. Chem., Macromol. Symp.** [S. I.], p. 521-570. out. 1987.

HERRERA, Andrés. A. *et al.* Dynamic optimization and experimental validation of a pilot scale emulsion polymerization reactor. **Chemical Engineering & Processing: Process Intensification**. [S. I.], p. 1-13. ago. 2019. Disponível em: <https://www.journals.elsevier.com/chemical-engineering-and-processing-process-intensification>. Acesso em: 28 jan. 2021.

HVALA, Nadja *et al.* Modelling, simulation and control of an industrial, semi-batch, emulsion-polymerization reactor. **Computers And Chemical Engineering**. [S. I.], p. 2066-2080. 13 out. 2011. Disponível em:

<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0098135411001876?via%3Dihub>. Acesso em: 20 mar. 2020.

HVALA, Nadja; KUKANJA, Dolores. Modelling and simulation of semi-batch polymerisation reactor for improved reactants dosing control. **Simulation Modelling Practice And Theory**. [S. I.], p. 102-114. abr. 2013. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1569190X12001360?via%3Dihub>. Acesso em: 20 mar. 2020.

JIANG, Juncheng *et al.* CFD simulation to study batch reactor thermal runaway behavior based on esterification reaction. **Process Safety And Environmental Protection**. [S. I.], p. 87-96. set. 2018. Disponível em: <https://www.journals.elsevier.com/process-safety-and-environmental-protection>. Acesso em: 20 fev. 2020.

KIPARISSIDES, C.. Polymerization Reactor Modeling: A Review Of Recent Developments And Future Directions. **Chemical Engineering Science**. [S. I.], p. 1637-1659. maio 1996.

KOOLIVAND, Abdollah; SHAHROKHI, Mohammad; FARAHZADI, Hamzeh. Optimal control of molecular weight and particle size distributions in a batch suspension polymerization reactor. **Iranian Polymer Journal**. [S. I.], p. 735-745. ago. 2019. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s13726-019-00737-z>. Acesso em: 30 jan. 2021.

KUMAR, V. Ravi; GUPTA, Santosh K.. Optimal parameter estimation for methyl methacrylate polymerization. **Polymer**. [S. I.], p. 3233-3243. mar. 1991.

LEE, H. B.; TURNER, D. T. Autoacceleration of Free-Radical Polymerization: methyl methacrylate. **Macromolecules**. [S. I.], p. 226-231. abril 1977.

LIU, Guodong *et al.* Cationic Photopolymerization of Bisphenol A Diglycidyl Ether Epoxy Under 385 nm. **Journal Of Applied Polymer Science**. [S. I.], p. 3698-3703. 27 jun. 2013. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/>. Acesso em: 15 mar. 2020.

MACHADO, Fabricio; LIMA, Enrique L.; PINTO, José Carlos. Uma Revisão Sobre os Processos de Polimerização em Suspensão. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**. [S. I.], p. 166-179. 23 mar. 2007.

MAHABADI, H. K.; O'DRISCOLL, K. F.. Termination Rate Constant in Free-Radical Polymerization. **Journal Of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition**. [S. I.], p. 283-300. fev. 1977.

MESA, Paola Viviana Rosero. **Modelagem Da Homopolimerização Via Radical Livre Controlada Em Presença De Radicais Nitróxido**. 2003. 174 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Química, Unicamp, Campinas, 2003.

MEZAKI, Reiji; MA, Guang-Hui. **Rate Equations of Polymerization Reactions**. Toronto: Chemtec Publishing, 1997.

NEMIROVSKI, Arkadi S.; TODD, Michael J.. Interior-point methods for optimization. **Acta Numerica**. Cambridge, p. 1-44. jan. 2009.

ODIAN, George. **Principles Of Polymerization**. 4. ed. Hoboken: John Wiley & Sons, Inc., 2004.

OTOTAKE, Naoshi; UENO, Fuminori; TERADA, Hiromu; URAGUCHI, Yuzo. Rate Of Termination In Bulk Polymerization Of Mma Initiated By Aibn And Bpo. **Journal Of Chemical Engineering Of Japan**. [S. I.], p. 67-72. jun. 1968.

PEREIRA, Paulo Roberto Alves. **Otimização Dinâmica De Um Reator De Polimerização Pela Aplicação Da Metodologia IDP**. 2007. 153 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia Química, Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2007.

RAO, Christopher V.; ARKIN, Adam P.. Stochastic chemical kinetics and the quasi-steady-state assumption: Application to the Gillespie algorithm. **Journal Of Chemical Physics**. [S. I.], p. 4999-5010. 15 mar. 2003. Disponível em: https://aip.scitation.org/jcp/about/rights_and_permissions. Acesso em: 23 maio 2020.

RAY, W. Harmon. On the Mathematical Modeling of Polymerization Reactors. **Journal Of Macromolecular Science, Part C**. [S. I.], p. 1-56. maio 1972. Disponível em: <https://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/15321797208068168>. Acesso em: 05 jun. 2020.

ROSENWASSER, Efim N.; LAMPE, Bernhard P.. **Multivariable Computer-controlled Systems: a transfer function approach**. [S. I.]: Springer-Verlag London Limited, 2006.
PEREIRA, Paulo Roberto Alves. Otimização dinâmica de um reator de polimerização pela aplicação da metodologia IDP. Campinas, SP: [s.n.], 2007

SHIMADZU DO BRASIL. Cromatografia líquida de alta eficiência: análise de polimetilmetacrilato (PMMA) por cromatografia de permeação em gel (GPC) com o prominence-20A. Barueri: Shimadzu, 2017. Manual.

SPERLING, L.H.. **Introduction To Physical Polymer Science**. 4. ed. Hoboken: John Wiley & Sons, Inc., 2006.

ŠTAMPAR, Simon *et al.* Theoretical and fuzzy modelling of a pharmaceutical batch reactor. **Mathematical And Computer Modelling**. [S. I.], p. 637-645. mar. 2011. Disponível

em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0895717710004474?via%3Dihub>.
Acesso em: 24 mar. 2020.

SCHULZ, Von G. V.; HARBORTH, G.. Uber den Mechanismus des explosiven Polymerisations- verlaufes des Methacrylsaureniethylesters. **Die Makromolekulare Chemie**. [S. I.], p. 106-139. set. 1947.

STICKLER, Manfred. Free-Radical Polymerization Kinetics of Methyl Methacrylate at very High Conversions. *Makromol. Chem.* [S. I.], p. 2563-2579. abr. 1983.

STICKLER, M.; PANKE, D.; HAMIELEC, A. E.. Polymerization of Methyl Methacrylate up to High Degrees of Conversion: Experimental Investigation of the Diffusion-Controlled Polymerization. **Journal Of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition**. [S. I.], p. 2243-2253. set. 1984.

TOBITA, Hidetaka; ZHU, Shiping. Modeling and Simulation of Complex Polymerization Reactions. **Macromolecular Journals: Macromolecular Theory and Simulations**. Weinheim, p. 107-109. fev. 2014. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/journal/15213919>. Acesso em: 12 abr. 2020.

VAN KREVELEN, D. W.; NIJENHUIS, K. Te. **Properties of polymers: their correlation with chemical structure; their numerical estimation and prediction from additive group contributions**. 4. ed. [S. I.]: Elsevier B.V., 2009.

WALAS, Stanley M. **Reaction Kinetics For Chemical Engineers**. [S. I.]: Butterworth Publishers, 1989.

XIE, Peng; ORIMOTO, Yuuichi; AOKI, Yuriko. An Efficient Local Molecular Dynamics Polymerization Simulation Combined with an Ab Initio MO Method. **Materials**. [S. I.], p. 870-885. 6 mar. 2013. Disponível em: <https://www.mdpi.com/journal/materials>. Acesso em: 15 mar. 2020.

YAGHINI, Nazila; IEDEMA, Piet D. Predicting molecular weight distribution by deterministic modeling and Monte Carlo simulations of radical polymerization with branching and scission allowing for multiradicals and gelation in various reactor configurations. **Chemical Engineering Science**. [S. I.], p. 310-318. 7 jul. 2015. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0009250915001657?via%3Dihub>. Acesso em: 04 abr. 2020.

ZHANG, Chi *et al.* Simulation and optimization of polymer molecular weight distribution with nonideal reactors. **Computers And Chemical Engineering**. [S. I.], p. 1-60. mar. 2017. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0098135417301436?via%3Dihub>. Acesso em: 01 fev. 2021.