

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**OTIMIZAÇÃO E CONTROLE DE REATORES DE POLIMERIZAÇÃO EM
BATELADA**

DiSSERTAÇÃO submetida à Universidade Federal de Santa Catarina
para obtenção de grau de
Mestre em Engenharia Química

Ricardo Antonio Francisco Machado

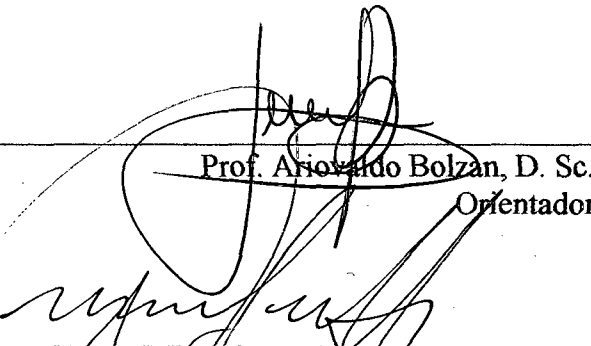
Florianópolis SC, fevereiro de 1996.

**OTIMIZAÇÃO E CONTROLE DE REATORES DE POLIMERIZAÇÃO EM
BATELADA**

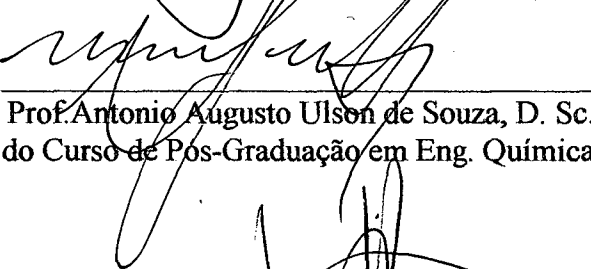
por

Ricardo Antonio Francisco Machado

Esta dissertação foi julgada para obtenção do título de
Mestre em Engenharia
Especialidade **Engenharia Química**
Área de Concentração **Desenvolvimento de Processos Químicos e Biotecnológicos**
e aprovada em sua forma final pelo Curso de Pós-Graduação.

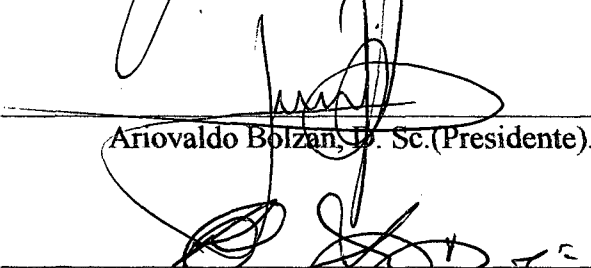


Prof. Ariovaldo Bolzan, D. Sc.
Orientador




Prof. Antonio Augusto Ulson de Souza, D. Sc.
Coord. do Curso de Pós-Graduação em Eng. Química

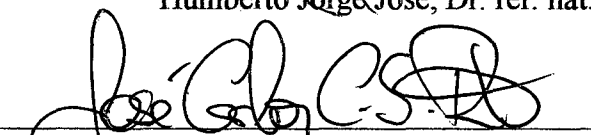
Banca Examinadora:



Ariovaldo Bolzan, D. Sc. (Presidente).



Humberto Jorge José, Dr. rer. nat.



José Carlos Costa da Silva Pinto, D. Sc.



Rubens Maciel Filho, Ph.D.

Florianópolis SC, 26 de fevereiro de 1996.

Agradecimentos

Ao professor Ariovaldo Bolzan, pela orientação e, principalmente, pela amizade.

Ao Departamento de Engenharia Química pela oportunidade concedida.

À Lia pela colaboração e pela amizade.

À CAPES pelo apoio financeiro.

À Giane, Débora e Dalva pelo auxílio prestado.

À Silvia, pela ajuda nas traduções e pela amizade e carinho ao longo dos anos.

Ao professor Marcos Lopes do IMA/UFRJ pelas análises.

Ao Laboratório de Controle e Microinformática, do Departamento de Engenharia Elétrica da UFSC, e em especial ao professor Daniel Pagano.

Aos colegas do Departamento de Engenharia Química que, de uma maneira ou de outra, colaboraram no desenvolvimento deste trabalho.

RESUMO

A qualidade de processamento na moldagem, que é o que determina a qualidade de muitos materiais poliméricos, é definida na etapa de reação. Neste trabalho apresenta-se uma metodologia para otimizar o controle de um reator de polimerização que opera em batelada, para com isso definir, previamente, a qualidade do polímero a ser produzido. A metodologia desenvolvida está baseada na determinação das condições ótimas de operação do reator. Para isso utiliza-se um modelo matemático do sistema associado a um algoritmo de otimização. A qualidade do polímero que se deseja produzir são definidas na escolha apropriada da função objetivo do programa de otimização. Testes experimentais realizados em uma unidade piloto de produção de poliestireno mostraram que com esta metodologia consegue-se obter o produto definido previamente. Nos testes realizados utilizou-se, para implementar a lei de controle otimizada, um controlador adaptativo, tipo STC (*Self Tuning Controller*), implementado via microcomputador. Funções objetivo que levam em consideração os principais parâmetros que definem a qualidade do produto permitiram otimizar todo ciclo de operação de um reator de polimerização em batelada.

ABSTRACT

The processing quality in the moulding, which determinates many of the polymeric materials quality, is defined at the reaction stage. This study presents a methodology to optimize the control of a batch polymerization reactor, so that previously, the quality of the polymer to be produced, can be defined. Such methodology is based on the determination of the optimal conditions of the reactor operation. For this reason, a mathematical model associated to an optimization algorithm is used. The polymer quality desired is defined in the proper choice of the objective function of the optimization program. Experimental tests in a production pilot unit, showed that this methodology is able to obtain the previously defined product. In these tests, to put into effect the optimized law of control, a STC adaptive controller (Self Tuning Controller) is applied through a microcomputer. Objective functions which take into consideration the main parameters to define the product quality, allowed all the operation cycle of the batch polymerization reactor to be optimized.

LISTA DE FIGURAS

1.	Esquema de um reator de polimerização encamisado, com agitação, operando em regime de batelada	8
2.	Perfis de temperatura possíveis na partida de um reator operando em regime de batelada	25
3.	Planta piloto mostrando o reator piloto utilizado neste trabalho	38
4.	Dimensões do reator	39
5.	Estrutura do reator	39
6.	Sistema de controle utilizado	42
7.	Diagrama de blocos da malha de controle	43
8.	Diagrama de blocos do <i>software</i> utilizado	44
9.	Reação de decomposição do peróxido de benzoíla	45
10.	Formação do poliestireno	45
11.	Fluxograma lógico do método de otimização de Powell	62
12.	Modelo tipo entrada-saída	64
13.	Modelo CARIMA	67
14.	Análise de cromatografia de permeação de gel realizada em uma das amostras para validação do modelo	87
15.	Fluxograma da estratégia de otimização	91
16.	Sistema de controle do reator piloto	97
17.	Gráfico da variável controlada	99
18.	Gráfico das variáveis manipuladas	100
19.	Coefficientes de $F(z^{-1})$	101
20.	Coefficientes de $G(z^{-1})$	101

21.	Equação de projeto do STC-PI, ϕ	102
22.	Traço de P	103
23.	Evolução da temperatura da suspensão	106
24.	Variáveis manipuladas	107
25.	Análise de cromatografia de gel da amostra de poliestireno	108
26.	Coefficientes de $F(z^{-1})$	110
27.	Coefficientes de $G(z^{-1})$	110
28.	Equação de projeto do STC-PID	111
29.	Curva de calibração do conjunto termopar-amplificador	137
30.	Variação na temperatura do sistema, sem reação química, com o degrau na abertura das válvulas	142
31.	Perturbação tipo degrau na abertura das válvulas	143
32.	Controle de temperatura do reator utilizando-se um controlador PI	146
33.	Gráfico da variável manipulada no controle de temperatura utilizando um controlador PI	146

SUMÁRIO

I -	Introdução	1
II -	Revisão bibliográfica	4
II.1 -	Modelagem matemática da reação de polimerização via radicais livres	4
II.2 -	Revisão das estratégias para controle das propriedades do polímero	16
II.3 -	Controle de reatores operando em regime de batelada	23
III -	Materiais e métodos	36
III.1 -	Descrição da planta piloto	36
III.2 -	O sistema de controle	41
III.3 -	A reação de polimerização do estireno em suspensão	44
IV -	Fundamentos teóricos	48
IV.1 -	Desenvolvimento do modelo matemático da polimerização do estireno	49
IV.1.1 -	Modelagem matemática da polimerização via radicais livres	49
IV.1.2 -	O fenômeno do efeito gel	55
IV.1.3 -	A variação do fator de eficiência do iniciador	58
IV.2 -	O algoritmo de otimização	60
IV.2.1 -	O método de Powell	60
IV.3 -	A estratégia de controle adaptativo	63
IV.3.1 -	Modelos discretos	64
IV.3.2 -	Estimação de parâmetros	68
IV.3.3 -	O controlador auto-ajustável	72
IV.3.4 -	O ajuste do STC	77
V -	Validação do modelo e estratégia para controle das propriedades poliméricas	83

V.1 - Validação do modelo matemático do processo de polimerização	83
V.2 - Estratégia de controle das propriedades poliméricas	88
VI - Resultados e análises	96
VI.1 - Controle da temperatura do reator sem reação	96
VI.2 - Controle do reator operando nas condições ótimas de processamento	103
VII - Conclusões e sugestões	112
VIII - Nomenclatura	114
VIII.1 - Modelagem e simulação	114
VIII.2 - Estratégia de controle adaptativo	116
IX - Apêndices	118
A - Introdução aos sistemas poliméricos	119
B - Descrição do método dos momentos	127
C - Calibração do conjunto termopar/amplificador	136
D - Especificação dos equipamentos	138
E - Identificação do sistema em malha aberta	142
F - Ajuste do controlador PID	145
G - O preditor ótimo	151
X - Referências bibliográficas	151

I - INTRODUÇÃO

A indústria de polímeros foi, provavelmente, a que mais se desenvolveu no século XX. A necessidade de desenvolvimento de materiais com características específicas a determinadas aplicações substituíram outros materiais como: madeira, metais, fibras naturais, vidros, etc. Atualmente materiais poliméricos também encontram aplicações na medicina, telecomunicações, nas indústrias eletrônica, aeroespacial, transportes, entre outras.

Polímeros naturais têm sido bastante utilizados através dos anos, mas os polímeros sintéticos somente passaram a ser utilizados em anos recentes. Antes da sofisticação alcançada pelos plásticos no último século, foram necessárias várias pesquisas para se entender os polímeros naturais. A primeira hipótese da existência de macromoléculas foi proposta Kekulé, em 1877, quando propôs que substâncias orgânicas naturais consistem numa longa cadeia de moléculas orgânicas das quais são derivadas suas propriedades especiais.

Os anos que antecederam a II Guerra Mundial trouxeram rápido desenvolvimento a plásticos importantes, como o acrílico, acetato polivinílico, poliestireno, fórmica, poliéster e polietileno. As aplicações na guerra trouxeram a necessidade do desenvolvimento de materiais estáveis a altas temperaturas, alta resistência ao impacto, plásticos transparentes para aviões de caça, materiais leves não-inflamáveis, materiais com resistência a certos produtos químicos, acessórios hospitalares, adesivos estruturais, etc.

Depois da guerra, o desenvolvimento de novos materiais poliméricos acelerou e a produção anual de de plásticos, já atingia 102 milhões/m³ ano em 1992. Entre 1980 e 1990 a produção de plásticos cresceu 62 %, enquanto a de aço decresceu 21 %, Utracki (95).

Esta evolução e desenvolvimento de novos produtos poliméricos trouxe a necessidade de automatização e controle dos reatores de polimerização com o objetivo de reduzir custos de mão-de-obra, melhorar a qualidade do produto, reduzir ciclos de operação em reatores operando em regime de batelada e diminuir os riscos de perda de cargas, aumentando o grau de segurança da operação. Podendo usufruir destes benefícios, era de se esperar que a utilização industrial do controle automático de processos nesta área acompanhasse a evolução sofrida pelos materiais poliméricos. Porém, não é o que se verifica: muitas plantas ainda operam manualmente, sem nunca terem sofrido um processo de otimização. Isto se deve, basicamente, à dificuldade no desenvolvimento de equipamentos de medida *on-line* devido, em grande parte, à variação de viscosidade no meio reacional.

Este trabalho apresenta uma metodologia para otimizar e controlar o processo de polimerização num reator em batelada, visando definir previamente a qualidade do polímero a ser produzido. A metodologia desenvolvida está baseada na determinação das condições ótimas de operação do reator e pode ser descrita, basicamente, pelos seguintes passos:

1. desenvolvimento de um modelo matemático do processo;
2. validação experimental do modelo;
3. aplicação de um algoritmo de otimização para determinação das condições ótimas de operação;
4. implementação das condições ótimas de operação, utilizando-se um controlador adaptativo, tipo STC (*Self-Tuning controller*).

Para validação da estratégia proposta utilizou-se processo de polimerização do estireno em suspensão em um reator operando em batelada. Entretanto, tal estratégia pode ser facilmente estendida a outros sistemas de polimerização.

Dividiu-se a apresentação deste trabalho em capítulos. No capítulo II apresenta-se uma revisão bibliográfica da modelagem matemática de reações de polimerização via radicais livres, das estratégias utilizadas para controlar as propriedades do polímero e do controle de reatores de polimerização em batelada. O capítulo III descreve a unidade experimental utilizada nos testes. No capítulo IV tem-se o desenvolvimento do modelo matemático do processo, a apresentação do algoritmo de otimização e a fundamentação teórica do controlador auto-ajustável. A validação experimental do modelo e a determinação das condições ótimas de operação são apresentadas no capítulo V. Os resultados experimentais estão no capítulo VI, enquanto que no capítulo VII são apresentadas as conclusões e sugestões.

II - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Como o objetivo deste trabalho é controlar as propriedades do poliestireno, produzido em suspensão em um reator operando em regime de batelada, dividiu-se este capítulo em três partes. Na primeira parte, apresenta-se uma revisão bibliográfica dos trabalhos que abordam a modelagem matemática das reações de polimerização via radicais livres, que é o caso estudado. A segunda parte, apresenta uma revisão sobre estratégias de controle das propriedades dos produtos poliméricos, que, de certa forma, complementa a primeira pois a maioria dos trabalhos revisados propõem também, além da estratégia de controle, o modelo do sistema. Finalmente, na terceira parte, caracteriza-se as dificuldades de controle de reatores que operam em regime de batelada, com ênfase em reatores de polimerização, devido ao seu tipo característico de processamento.

II.1 - Modelagem matemática da reação de polimerização via radicais livres

A classificação dos polímeros quanto ao método de preparação, segundo a IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*) classifica o poliestireno como um polímero de adição.

As reações de polimerização de adição são reações em cadeia apresentando basicamente três etapas: a iniciação, a propagação e a terminação, todas com velocidades e mecanismos diferentes.

Na literatura técnica disponível, há um grande número de publicações que abordam a cinética de polimerização via radicais livres. No entanto, algumas contradições podem ser encontradas nos parâmetros cinéticos, principalmente em reações conduzidas em suspensão e em emulsão.

Apesar da importância industrial destes dois processos de polimerização, ainda não surgiu uma teoria definitiva que acople a cinética da reação com os efeitos da distribuição de partículas na suspensão. Um trabalho neste sentido foi desenvolvido por Alvarez *et al.* (94) que desenvolveram um modelo matemático para a reação de polimerização em suspensão do estireno acoplado a um balanço populacional para descrever a evolução do tamanho das partículas e estabilidade da suspensão. Cada um dos fenômenos relevantes no processo foram identificados e modelados individualmente: distribuição do peso molecular, viscoelasticidade da suspensão, tensão interfacial, injeção-dissipação de energia mecânica e mecanismos de quebraamento (*breakage*) e coalescência. Apesar das inúmeras aproximações e extrapolações de dados, obtidos para outros sistemas de polimerização, como o poli(metacrilato de metila), o modelo foi capaz de prever com sucesso a distribuição de partículas e estabilidade da suspensão, porém não foram apresentados os resultados obtidos para a distribuição de peso molecular e índice de polidispersão. Também não foi mencionado o volume do reator utilizado.

Devido à alta exotermicidade das reações de polimerização do estireno e a presença do efeito gel (ou efeito Trommsdorff que é o aumento da viscosidade do meio reacional, diminuindo a mobilidade dos macroradicaís e retardando as reações de terminação), uma técnica muito difundida é a realização desta polimerização em

suspensão. Neste caso, o monômero e o iniciador são dispersos em um meio de suspensão (geralmente água) no qual ambos são insolúveis e mantidos em suspensão pela adição de agentes estabilizantes, como o álcool polivinílico (PVA), e submetidos a uma agitação vigorosa. Biesenberger & Sebastian (83) tratam com detalhes esta técnica.

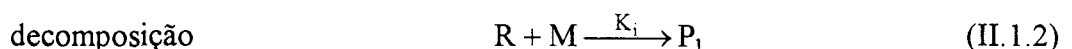
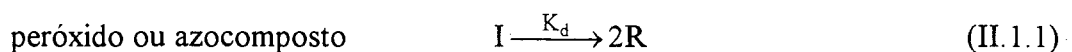
A reação em suspensão, além da fácil separação do produto formado, facilita a troca de calor pois a massa inerte absorve grande parte do calor dissipado pela reação, permitindo um controle mais efetivo da temperatura da massa reacional evitando o "disparo" da reação. Além disso, a separação e a purificação do produto final se tornam bastante simples.

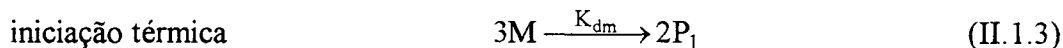
Da mesma forma que o trabalho de Alvarez *et al.* (94) e da maioria dos trabalhos encontrados na literatura, considerar-se-á que a reação de polimerização em suspensão é regida pelo mesmo mecanismo da reação em massa e solução, ou seja, cada gotícula em suspensão se comporta como um mini-reator em massa com grande relação área/volume, Mano (85), Carafilakis (93), Lontra (90), Alvarez (94). Assim, o comportamento do reator será o somatório do comportamento de cada gotícula em suspensão.

Para o desenvolvimento deste trabalho, serão tomados como base os trabalhos de Kim & Choi (89), Carafilakis (93) e de Kalfas & Ray (93).

O mecanismo de polimerização via radicais livres é representado por três etapas básicas. Considerando-se que o meio de suspensão utilizado é composto por água desmineralizada e que a reação é conduzida em um reator encamisado, operando em regime de batelada, tem-se;

i) Iniciação:

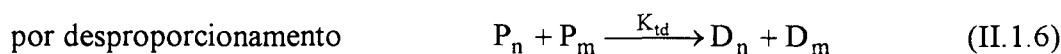
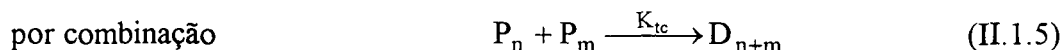




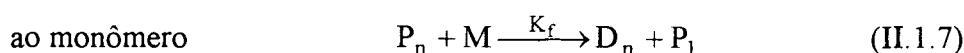
ii) Propagação:



iii) Terminação:



Transferência de cadeia:



onde I representa a molécula de iniciador, R um radical ativo que inicia a reação, P_i um radical polimérico "vivo" com i unidades méricas na sua estrutura, M é o monômero e D_i representa os polímeros "mortos", ou seja, cadeias poliméricas desativadas de tamanho i . K_d , K_i , K_{dm} , K_p , K_{tc} e K_{td} são as constantes cinéticas das respectivas reações.

Obviamente que quando há a presença de agentes de transferência de cadeia ou solventes, estes precisam ser incluídos no grupo de equações acima.

A figura (II.1.1) representa esquematicamente um reator de polimerização industrial, operando em regime de batelada.

Existem diversas maneiras de se iniciar uma reação de polimerização. No caso da polimerização do estireno, a técnica mais popular é a utilização de compostos com ligações covalentes de baixa energia, como peróxidos ou azocompostos que, sob condições energéticas brandas, liberam radicais livres altamente reativos. Destes radicais, nem todos iniciam uma cadeia, pois numerosas reações paralelas podem ocorrer antes que isto aconteça, Bisenberger & Sebastian (83). Costuma-se associar a reação de decomposição do iniciador a um fator de eficiência, f , que varia durante o transcorrer da

reação. Desta forma, na derivação do modelo matemático, considerar-se-á que somente $2fR$ radicais participam efetivamente na formação das cadeias poliméricas. A eficiência do iniciador situa-se entre 0 e 1.

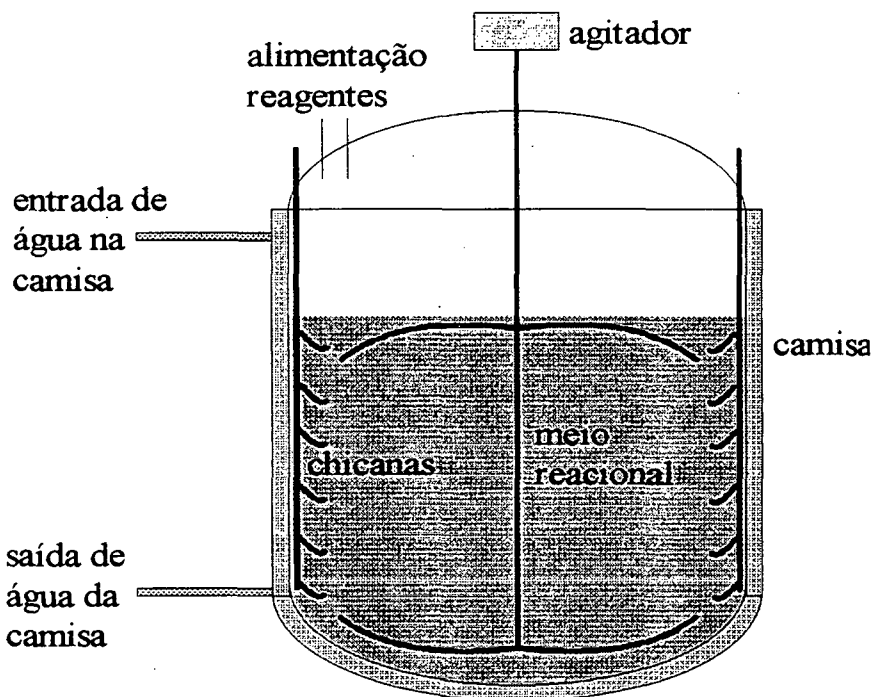


Figura (II.1.1). Esquema de um reator de polimerização encamisado, com agitação, operando em regime de batelada.

Durante a propagação, cada uma das "n" reações ocorrendo simultaneamente está associada a uma diferente taxa de reação, pois possuem diferentes comprimentos de cadeia. Porém já foi constatado que todas convergem rapidamente para um mesmo valor K_p , à medida que o tamanho das cadeias cresce..

As reações de transferência de cadeia para o monômero e para o solvente, quando houver a presença deste, impõem restrições ao limite superior do peso molecular médio, pois o crescimento do polímero acima de certos limites torna-se bastante improvável.

As reações de terminação podem ocorrer por combinação e/ou por desproporcionamento. Em alguns sistemas, como nas reações de polimerização do metacrilato de metila e do cloreto de vinila ocorre preferencialmente a terminação por desproporcionamento, enquanto que no caso do estireno a terminação por combinação é predominante.

A polimerização via radicais livres de monômeros vinílicos é um fenômeno bastante estudado e descrito em um grande número de publicações.

Um modelo matemático que considera os principais fenômenos envolvidos na reação permite a simulação do processo, testando-se, por exemplo, diversos tipos de iniciadores, sua concentração e a temperatura de condução da reação, possibilitando analisar seus efeitos na conversão do monômero e na distribuição de peso molecular. Além disso, devido, em grande parte, à falta de equipamentos de medidas *on-line* das propriedades do polímero, a maioria das estratégias de controle destas propriedades são definidas em malha aberta utilizando-se de um modelo do processo, como a desenvolvida neste trabalho.

Prisyazhmnyuk & Ivanchev (70) realizaram um estudo sobre a utilização de diperóxidos com diferentes estabilidades térmicas dos grupos peróxidos como iniciadores de reações via radicais livres do estireno. O estudo mostrou a capacidade destes iniciadores de produzir polímeros de alto peso molecular mantendo-se as condições de altas taxas de reação de polimerização.

Ray (72) publicou uma revisão detalhada sobre a modelagem matemática de reatores de polimerização. Esta publicação abrange técnicas para o cálculo da

distribuição de peso molecular e exemplos de aplicações em reações de homopolimerização e copolimerização.

Arai & Saito (76) estudaram, teórica e experimentalmente, a taxa de reação de polimerização em massa sobre todo o curso de reação para o poliestireno (PS) e polimetacrilato de metila (PMMA), utilizando como iniciador o α - α' -azobisisobutironitrila (AIBN), em diversas concentrações e temperaturas. Os autores aplicaram a teoria do volume livre para descrever o movimento dos macrorradicais e propuseram um novo modelo cinético, que foi aplicado à polimerização em massa do PMMA e do PS em diferentes condições de concentração de iniciador, de monômero, e de temperatura. Os resultados mostraram boa concordância com dados experimentais. Apresentaram, também, uma discussão detalhada sobre o fenômeno da auto-aceleração para os casos acima.

Como a maioria dos modelos cinéticos do processo de polimerização em massa do estireno foram validados para temperaturas entre 100 e 200 °C, Hussain & Hamielec (78) realizaram um estudo experimental em condições mais severas. Os testes foram realizados com temperaturas entre 200 e 230 °C e os dados experimentais foram utilizados para ajustar os parâmetros cinéticos nestas novas condições de operação. Dados experimentais de conversão e distribuição de peso molecular, obtidos em cromatógrafo de permeação de gel, mostraram excelente concordância com as simulações realizadas.

Penlidis *et al.* (85) revisaram diversos trabalhos sobre a modelagem dinâmica e estacionária de sistemas de homo e copolimerização em emulsão, conduzidas em reatores em regime de batelada, semi-contínuos e contínuos, incluindo uma boa discussão sobre as reações de terminação e propagação, distribuição de peso molecular,

possibilidades de formação de cadeias ramificadas e de processos de nucleação das partículas em emulsão.

O'Driscoll & Bevington (85) estudaram os efeitos da utilização de iniciadores multifuncionais na distribuição de peso molecular de reações de polimerização via radicais livres. O estudo baseia-se num modelo matemático que utiliza um iniciador multifuncional simétrico e inclui a possibilidade de ocorrer terminação por combinação ou desproporcionamento, sendo que para a geração dos radicais poliméricos foi utilizado método de Monte-Carlo.

Kim & Choi (88) realizaram um estudo do comportamento de um reator agitado, operando de forma contínua, para a polimerização do estireno iniciada por iniciadores bifuncionais. Os resultados obtidos foram comparados com polimerizações iniciadas por iniciadores monofuncionais, mostrando que iniciadores bifuncionais produzem polímero de maior peso molecular com maior conversão do monômero. Esta característica deve-se à presença de múltiplos grupos peróxidos com diferentes temperaturas de decomposição térmica. Em trabalho posterior, Kim & Choi (89), realizaram um estudo sobre a modelagem da polimerização em massa, via radicais livres, do estireno iniciada por iniciadores bifuncionais assimétricos, comprovando que a decomposição térmica desigual dos grupos peróxidos no iniciador bifuncional leva à formação de polímeros com considerável peso molecular quando comparados a sistemas iniciados por iniciadores monofuncionais ou por uma mistura destes. Mostraram, também, que se pode obter altas conversões em um pequeno período de reação em altas temperaturas. O trabalho apresenta um modelo bastante completo de cada etapa e uma discussão detalhada das várias reações envolvidas, porém não apresentam dados experimentais.

Lee & Mallinson (88) desenvolveram um modelo matemático detalhado para prever as variações de peso molecular para a polimerização em emulsão do acetato de

vinila num reator agitado operando em regime contínuo. Mostraram que as oscilações no peso molecular, que muitas vezes são observadas em reações de polimerização em emulsão em regime contínuo, estão associadas com o mecanismo de iniciação heterogêneo que envolvem os fenômenos de desorção e absorção dos radicais. O modelo desenvolvido, em termos gerais, foi capaz de prever os dados experimentais de peso molecular, mas falhou na predição da magnitude das oscilações. Segundo os autores, os desvios foram observados quando os parâmetros cinéticos utilizados foram os da literatura e que, quando estes parâmetros foram ajustados, o modelo foi capaz de descrever as oscilações com sucesso.

Rawlings (90) propôs uma classe de modelos simplificados, com solução analítica, para a polimerização em emulsão, retendo somente suas características essenciais, como distribuição do tamanho de partículas e número de radicais. A justificativa do autor para o desenvolvimento da solução analítica do modelo deste processo é que este tipo de solução é capaz de oferecer um número maior de informações intuitivas sobre o comportamento do reator, o que é mais difícil de se extrair de soluções numéricas.

Dubé *et al.* (90) realizaram um estudo experimental da copolimerização via radicais livres do estireno/acrilato de butila iniciado com AIBN a 50°C com diversas concentrações de iniciador e de monômero. Apresenta, também, uma boa discussão sobre a cinética da polimerização e de seus parâmetros, juntamente com o modelo matemático do processo.

Ray (91) publicou um breve resumo do processo de polimerização de adição de cadeia com um sumário das características-chave classificadas pelo mecanismo cinético (via radicais livres, aniônica, etc.), comportamento da fase e tipo de reator. Descreveu também a aplicação e os benefícios práticos da modelagem dos processos de

polimerização em um ambiente industrial de pesquisa e desenvolvimento, em termos de um pacote tipo CAD (*computer aided design*).

Budde & Wulkow (91) apresentaram a aplicação de uma nova aproximação, chamada de Método Discreto de Galerkin à polimerização do PMMA. O método se caracteriza por uma aproximação de Galerkin na base de polinômios ortogonais de uma variável discreta, que representa o grau de polimerização. No caso da polimerização do PMMA pode ser obtido uma redução do esforço computacional por um fator de aproximadamente 25, comparando-se com um método padrão, para a aproximação do estado quasi-estacionário (QSSA) do modelo.

Considerando que a maioria dos trabalhos apresentados na literatura sobre reações de terpolimerização em emulsão são focalizadas em estudos experimentais, Urretabizkaia *et al.* (92) desenvolveram um modelo matemático para o sistema, verificando-o experimentalmente no processo de terpolimerização do metacrilato de metila/acrilato de butila/acetato de vinila em um reator semi-contínuo. Os testes experimentais foram realizados de maneira semelhante às condições industriais, ou seja, com altas concentrações de sólidos em suspensão. A comparação entre os resultados simulados e os obtidos experimentalmente mostraram boa concordância.

Tosun (92) apresentou um modelo matemático para o processo de polimerização em solução em reatores semi-contínuos, com a inclusão dos efeitos da agitação. Estes efeitos foram discutidos em termos de constantes de tempo adimensionais para a mistura convectiva e difusiva. Os resultados mostraram que a distribuição de peso molecular médio numérico é relativamente insensível, enquanto que a distribuição de peso molecular ponderal médio é altamente sensível as condições de agitação. Comparações com situações de mistura ideal mostraram que a polidispersão pode crescer rapidamente, à medida que a agitação evolui para condições não ideais.

Kalfas & Ray (93) afirmam que a modelagem e simulação da polimerização via radicais livres em diferentes processos (massa, suspensão, etc.) não requer alteração nas constantes dos parâmetros cinéticos para o mesmo monômero ou mistura de monômeros. Um grupo apropriado de diferentes parâmetros físicos em cada processo e uma descrição detalhada de todos os passos elementares (fenômenos físicos e químicos) podem resultar na construção de um modelo universal de mecanismos cinéticos comuns na polimerização via radicais livres. O modelo homogêneo deste mecanismo de polimerização foi estendido para considerar a polimerização em suspensão de monômeros parcialmente solúveis em água. Os resultados da simulação foram comparados com dados experimentais obtidos por Kalfas *et al.* (93) e apresentados na literatura, mostrando boa concordância.

Abad *et al.* (94) estudaram a copolimerização em emulsão do acetato de vinila e veova 10TM (éster vinílico) com iniciação via redox em um reator tubular com reciclo, reunindo num modelo matemático a cinética da copolimerização em emulsão e as condições de fluxo no reator. O modelo foi analisado sob diversas condições de fluxo e validado experimentalmente em um reator em escala piloto, com bons resultados.

Alvarez *et al.* (94) apresentaram um modelo matemático para a polimerização em suspensão do estireno utilizando como iniciador o AIBN. O modelo inclui, além do efeito gel, a descrição da distribuição do tamanho das partículas através de um balanço populacional e a estabilidade da suspensão. O modelo apresentado, combinado com técnicas experimentais, Laso *et al.* (87.a,b), oferece a possibilidade de se projetar experimentos que favorecem o estudo da reologia da suspensão.

Cavalcanti & Pinto (93) mostraram que modelos matemáticos, desenvolvidos para descrever o comportamento dinâmico de reatores de polimerização em solução, podem apresentar soluções muito complexas, incluindo trajetórias caóticas. Para

TM Veova 10 é marca registrada da Shell Internationale Research Maatschappij B. V.

demonstrar que o caos pode aparecer em diferentes condições de operação, utilizaram o modelo da copolimerização do acetato de vinila/metacrilato de metila.

Freitas *et al.* (93) realizaram uma análise, através de modelos matemáticos, da possibilidade de existência de múltiplos estados estacionários em reatores contínuos conduzindo reações de polimerização em massa.

Chan *et al.* (93) modelaram a polimerização do etileno de baixa densidade e a produção de copolímeros, produzidos num reator tipo auto-clave.

Azevedo *et al.* (93) realizaram um estudo, de forma geral, da operação de sistemas contínuos de polimerização, em reatores tubulares. O modelo proposto baseia-se em um conjunto de equações diferenciais parciais e descreve os perfis de temperatura, composição e velocidade ao longo do reator.

Sayer *et al.* (93) propuseram um modelo para simular a copolimerização do estireno/butadieno em emulsão, num reator operando de forma contínua, utilizando um sistema de refrigeração composto por um termossifão vertical, com circulação de amônia.

Zacca & Ray (93) modelaram a polimerização de olefinas em um reator de polimerização tubular, composto de dois tubos interconectados, conhecido como *loop reactor*. Industrialmente, esses reatores são utilizados para produção de polietileno de baixa densidade, polipropileno isotático e seus copolímeros.

Kwag & Choi (94) propuseram o modelo matemático da polimerização do etileno em um reator de múltiplos estágios, operando em altas pressões, para produção

de polietileno de baixa densidade. O trabalho inclui uma análise dos efeitos de mistura e variação de eficiência do iniciador com a temperatura.

II.2 - Revisão das estratégias para controle das propriedades do polímero

A possibilidade de se controlar a curva de distribuição de peso molecular (MWD) de produtos poliméricos é de grande importância industrial porque a MWD influencia as principais propriedades do produto.

Curvas de MWD podem ser obtidas por análises em cromatógrafos de permeação de gel (GPC), mas o tempo necessário para as análises não permite, usualmente, o seu uso em medidas *on-line* para aplicação de técnicas convencionais de controle.

Outras técnicas, como refratometria, osmometria e viscosimetria, podem ser utilizadas para medidas indiretas de conversão ou grau de polimerização.

Devido às dificuldades na implementação de um sistema *on-line* para acompanhamento da reação, que se deve principalmente à falta de instrumentação adequada, a maioria das estratégias utiliza uma variável de fácil medição, como a temperatura, para determinar uma estratégia *off-line* de controle das propriedades do polímero e a implementam em malha fechada no reator de polimerização.

Sacks *et al.* (73) propuseram a aplicação do Princípio de Máximo de Pontryagin em um modelo matemático da reação de polimerização de adição de cadeia, em um reator operando em regime de batelada. Determinaram os tipos de variações de

temperatura que minimizam e maximizam a faixa de distribuição de peso molecular (MWD). Mostraram que as variações que minimizam a faixa da MWD mantêm a distribuição de peso molecular instantânea constante e as variações que maximizam são mudanças tipo degrau na temperatura, resultando numa distribuição bimodal de peso molecular. Observaram que a possibilidade de se manter a distribuição de peso molecular instantânea constante nem sempre é realizável fisicamente devido às restrições das concentrações de iniciador e variações de temperatura. Os resultados das simulações foram comparados com dados experimentais obtidos pelos autores, mostrando boa concordância.

Wu *et al.* (82) consideraram que, na maioria das polimerizações, altas temperaturas são requeridas para obtenção de altas taxas de reação, mas que em polimerizações via radicais livres, acréscimos na temperatura levam a um decréscimo no grau de polimerização. Se o objetivo do processo é a obtenção de alta conversão e alto peso molecular no menor tempo possível, então um perfil ótimo de temperatura poderia ser implementado durante o curso da reação. Para obtenção deste perfil, aplicaram o princípio de máximo de Pontryagin com o objetivo de produzir polímeros com grau de polimerização e conversão pré-estabelecidos. A estratégia foi testada na reação de polimerização do estireno, com bons resultados.

Penlidis (83) publicou uma revisão sobre os resultados obtidos em seu laboratório durante sete anos de pesquisa com reatores de polimerização. O trabalho fornece uma visão geral sobre os problemas tecnológicos existentes na produção de materiais poliméricos e os esforços realizados para desenvolvimento de técnicas para modelagem e controle de suas propriedades.

Schuler & Suzhen (85) utilizaram o filtro de Kalman estendido para estimar a distribuição do tamanho das cadeias poliméricas na polimerização do estireno em

suspensão. A temperatura e o índice de refração do meio reacional foram as variáveis medidas. Comparações entre os resultados estimados e resultados experimentais apresentados na literatura e obtidos *off-line*, por cromatografia de permeação de gel, demonstraram a eficácia do estimador.

Louie e Soong (85.a) estudaram as possíveis estratégias para controlar a distribuição de peso molecular e a polidispersão, em polimerizações do metacrilato de metila conduzidas em regime de batelada e batelada alimentada. Foram realizados testes com perfis ótimos de temperatura, de concentração de iniciador e adições programadas de solvente, além de combinações destas estratégias. As simulações numéricas realizadas mostraram que um perfil de temperatura com adição programada de solvente é a alternativa de mais fácil implementação. Esta estratégia possibilita altas conversões, reduz a viscosidade e permite melhor agitação, evitando a formação de pontos quentes. No entanto, esta estratégia aumenta o tempo de batelada. A desvantagem deste método é a necessidade de separação do solvente após a polimerização para obtenção de produtos puros. Para validar a estratégia proposta, Louie e Soong (85.b), realizaram testes experimentais utilizando o AIBN como iniciador e tolueno como solvente. Apesar da necessidade de serem realizados alguns ajustes nos parâmetros cinéticos apresentados na literatura, a estratégia foi implementada com sucesso.

Takamatsu *et al.* (88) propuseram um método, que chamaram de Método de Dois Passos, para obter a concentração inicial de iniciador e o perfil de temperatura que forneça produtos poliméricos com a distribuição de peso molecular pré-determinada. Testaram este método em reações de polimerização via radicais livres em reatores operando em batelada. A metodologia consiste, no primeiro passo, na resolução de um modelo matemático do processo, utilizando uma aproximação geométrica simples, para determinação do perfil de peso molecular médio instantâneo que forneça a polidispersão e o peso molecular médio final do produto. No segundo passo, outro modelo matemático é resolvido para determinar a concentração inicial de iniciador e o perfil de

temperatura que forneça a curva de distribuição de peso molecular médio instantâneo determinada no primeiro passo. Embora algumas etapas no desenvolvimento da estratégia não estejam muito claros e a possibilidade de, em alguns casos, levar a perfis de temperatura não realizáveis fisicamente, as simulações realizadas demonstraram a aplicabilidade do método.

Chang & Lai (92), em função da falta de clareza do método proposto por Takamatsu *et al.* (88), desenvolveram um método, que chamaram de método de dois passos modificado, para determinação do perfil de temperatura e de concentração de iniciador que forneça a polidispersão e distribuição de peso molecular desejados. Vários perfis de temperatura foram obtidos e uma discussão detalhada sobre a implementação de cada um deles foi realizada. Para validação do método, simularam a polimerização do metacrilato de metila, mas também não apresentaram dados experimentais.

Penlidis *et al.* (89), para eliminar a oscilação que ocorre nas propriedades dos polímeros produzidos em emulsão em regime contínuo, testaram a polimerização do acetato de vinila em um trem de CSTRs. O sistema era composto de um pequeno reator seguido por outro de dimensões bastante superiores. No primeiro reator foram adicionados o agente emulsificante, iniciador, água e monômero, enquanto que o segundo era alimentado com a corrente do primeiro, água e monômero. Para acompanhar a conversão utilizaram um densímetro *on-line*, correlacionando densidade e conversão. As análises do produto obtido mostraram que a configuração de CSTRs proposta é estável, sem oscilações e bastante flexível para implementação de estratégias de controle.

Adebekun & Schork (89.a,b) aplicaram o filtro de Kalman estendido na reação de polimerização em solução do metacrilato de metila conduzida em um CSTR para estimação da conversão e peso molecular. Apesar do grande número de perturbações

introduzidas na simulação do processo e dos erros de inicialização do estimador, os autores demonstraram a aplicabilidade deste tipo de filtro neste processo.

Jang & Yang (89) resolveram o problema da otimização dinâmica com valor inicial. Utilizaram programação não linear assumindo que as trajetórias ótimas de controle podem ser aproximadas por polinômios ortogonais. A estratégia foi aplicada para determinar o perfil de concentração de iniciador que minimiza o tempo de batelada para produção do acetato de vinila em emulsão. Os diversos testes realizados mostraram boa relação entre os dados experimentais e simulados.

Huang & Lee (89) apresentaram um trabalho propondo um sistema de equações diferenciais parabólicas, com a conversão do monômero, iniciador, momentos do polímero e temperatura dependendo do tempo e da posição radial no reator. O sistema é resolvido para determinar a temperatura ótima da parede do reator, o tempo mínimo de reação e a distribuição de peso molecular. Para validação do modelo utilizaram a polimerização em massa do estireno.

Tzouanas & Shah (89) correlacionaram a conversão do monômero com a variação da densidade que ocorre durante a reação de polimerização do metacrilato de metila (PMMA). Testes experimentais foram conduzidos em um reator piloto, utilizando-se um viscosímetro e um densímetro operando *on-line* para acompanhar o estado da reação através de um microcomputador, possibilitando, com isso, o controle da conversão. Já Henderson & Cornejo (89) realizaram um estudo analítico sobre a influência da viscosidade no controle da temperatura de um reator para polimerização térmica do estireno em massa, operando em regime contínuo, utilizando um filtro de Kalman estendido.

Dimitratos *et al.* (91) testaram experimentalmente um filtro de Kalman padrão e outro estendido (EKF) na copolimerização em emulsão do acetato de vinila/acrilato de butila, com grandes incertezas na modelagem do processo. Ambos os filtros projetados tiveram um desempenho aceitável na predição do estado do processo, sendo que o EKF apresentou um desempenho bastante superior.

Kozub & MacGregor (92.a, b) compararam diversos estimadores não lineares aplicados a reatores operando em regime de semi-batelada de copolimerização do estireno/butadieno em emulsão, submetidos a perturbações estocásticas para representar a possibilidade da presença de impurezas no meio reacional. O primeiro estimador testado foi um EKF, que apresentou lenta convergência devido aos erros de inicialização. Em seguida, um EKF iterativo com outro EKF foi implementado para estimar os estados iniciais desconhecidos e melhorar a convergência. Finalmente, foi testado um estimador não linear. Uma comparação entre o desempenho dos três estimadores mostrou que o filtro de Kalman iterativo apresentou uma maior capacidade de adaptação ao sistema, permitindo o controle das propriedades do polímero.

Maschio *et al.* (92) propuseram a obtenção de perfis ótimos de temperatura e de concentração de iniciador para a obtenção de polímeros com as qualidades desejadas, em reações de metacrilato de metila em suspensão. O modelo construído para representar o processo foi validado experimentalmente e os testes realizados a diferentes temperaturas e concentrações de iniciador mostraram boa concordância.

Carafilakis (93) obteve estratégias ótimas de controle em malha aberta utilizando o Método dos Multiplicadores de Lagrange ao modelo de um reator de polimerização de estireno. Concluiu que apenas uma ação de controle, a concentração do

iniciador ou a temperatura, é necessária para produzir polímeros com propriedades pré-especificadas em tempo mínimo. As simulações realizadas apresentaram resultados coerentes com dados experimentais apresentados na literatura.

Dimitratos *et al.* (94) realizaram uma revisão sobre o controle de reatores de polimerização em emulsão, ressaltando que as maiores dificuldades encontradas nesta área são a modelagem do processo e seu monitoramento *on-line*, ocorrendo, conseqüentemente, grandes contradições entre os trabalhos publicados. Uma boa descrição do processo de polimerização em emulsão, sua modelagem matemática e técnicas de controle são apresentadas neste trabalho.

Urretabizkaia *et al.* (94) utilizaram um reator equipado com um sistema de amostragem automático, desenvolvido por Leiza *et al.* (93). Através de medidas *on-line* da concentração dos monômeros residuais e utilizando um algoritmo de estimação não linear, estimaram a composição do terpolímero de acetato de vinila/metacrilato de metila/acetato de butila. A reação foi conduzida em emulsão em um reator semi-batelada, permitindo o controle *on-line* da composição do terpolímero.

Ellis *et al.* (94) utilizaram o filtro de Kalman estendido para estimar *on-line* a distribuição de peso molecular na polimerização do metacrilato de metila em solução. A reação foi conduzida num reator operando em regime de batelada. Em testes experimentais, as variáveis medidas foram a temperatura e a densidade. A distribuição de peso molecular foi determinada por cromatografia de permeação de gel, gerando medidas descontínuas e periódicas, porém com atraso. Para obter o polímero com as propriedades desejadas, testaram a manipulação da temperatura, adição controlada de monômero e adição de monômero controlada juntamente com variações de temperatura.

Wang *et al.* (95) aplicaram um filtro de Kalman estendido à polimerização em batelada do estireno em solução. Desta maneira, estimaram as concentrações de

monômero e iniciador e a temperatura dos reagentes em função de medidas de conversão, possibilitando o controle das propriedades do polímero.

Semino & Ray (95.a, b) realizaram uma análise da controlabilidade de sistemas descritos por balanços populacionais. No caso da polimerização em emulsão concluíram que as concentrações de surfactante, iniciador ou inibidor são capazes de garantir o controle da distribuição do tamanho partículas. Para demonstrar a aplicabilidade da estratégia, realizaram diversas simulações em um reator operando em condições oscilatórias com sucesso.

II.3 - Controle de reatores operando em regime de batelada

Do ponto de vista operacional, uma planta operando em regime contínuo é muito mais produtiva do que se operasse em regime de batelada. Porém devido ao alto valor agregado de alguns produtos, como fármacos, por exemplo, ou à dificuldade de condução de algumas reações em regime contínuo, como reações de polimerização em suspensão, estes sistemas são, preferencialmente, conduzidos em regime de batelada.

Basicamente, dois fatores diferem os processos batelada dos contínuos. O primeiro está relacionado com a trajetória de partida da planta. Em processos contínuos, esta etapa deve ser realizada de maneira segura enquanto que, num processo batelada, além de segura deve ser rápida e, preferencialmente, sem sobrelevações. A razão desta diferenciação está, basicamente, no fato de que em um processo batelada as partidas são muito mais frequentes que em reatores contínuos. Em alguns casos, o ciclo de operação

é de apenas algumas horas e, conseqüentemente, uma partida lenta pode elevar significativamente o ciclo de batelada e os custos de produção.

O segundo fator de diferenciação está relacionado à manutenção das condições ideais de operação após a partida. Em processos contínuos, esta etapa se inicia quando o estado estacionário é atingido e, então, as condições de operação e as propriedades físicas do meio permanecem aproximadamente constantes, tornando sua dinâmica bem definida. No entanto, nos processos batelada e semi-batelada, se um estado estacionário de operação é atingido, sua duração é muito pequena, se comparado com um processo contínuo.

Desta forma, é consenso que a melhor partida de um reator é aquela que faz um transição rápida e segura das condições iniciais até as condições de operação e, preferencialmente, sem sobrelevações. A figura (II.3.1) mostra, a título de ilustração, os três perfis básicos de temperatura durante a partida desses reatores.

Da figura (II.3.1) pode-se concluir que:

1. Na situação 1 atinge-se rapidamente a temperatura de operação, no entanto, a sobrelevação existente pode levar ao disparo da reação ou a formação de produtos fora de especificação;
2. A partida representada pela situação 2, das três possíveis, pode ser considerada a ideal, isto é, a mais rápida transição possível dentro das limitações físicas impostas pelo sistema e sem sobrelevações;
3. Ao contrário da primeira situação, na partida 3 não ocorre sobrelevação e pode ser facilmente obtida a partir de um ajuste conservativo para um controlador PID

clássico. Porém, o período de partida é demasiadamente longo, aumentando o ciclo de operação e, conseqüentemente, o custo de produção.

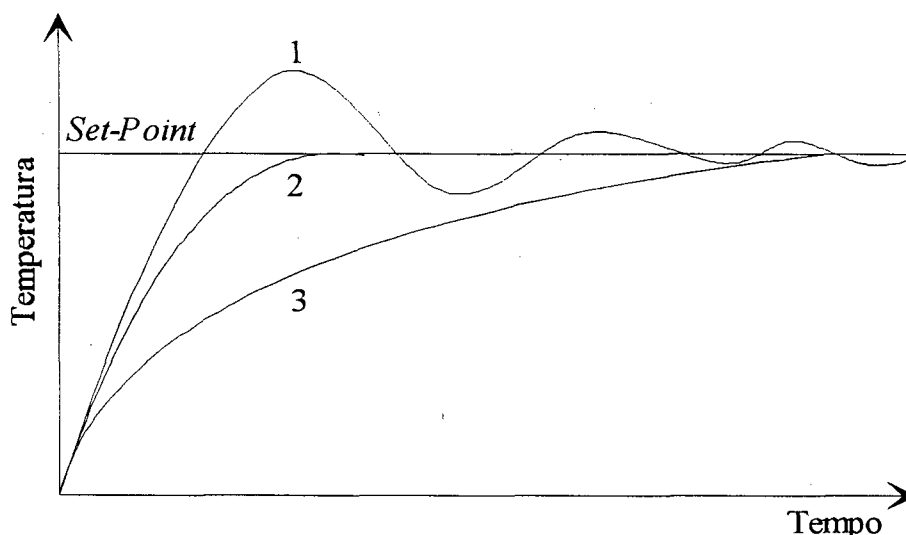


Figura (II.3.1). Perfis de temperatura possíveis na partida de um reator operando em regime de batelada.

Muitos trabalhos foram realizados objetivando a viabilização de um sistema de controle que implementasse a situação ideal, chegando-se a uma maneira rigorosa de se resolver este problema através da utilização da teoria de controle ótimo, o qual resulta em controle *on-off* ou singular.

Com o passar do tempo, o procedimento de se calcular a lei de controle a partir de modelos e posteriormente implementá-la evoluiu com a sofisticação dos modelos, permitindo com isso, se obter estratégias mais realistas. A utilização de modelos, mesmo idealizados, é muito importante, nestes casos, na etapa de projeto da ação de controle. Leis de controle realistas, mesmo calculadas *off-line* permitem, com um bom sistema de controle, otimizar o ciclo de operação de reatores batelada.

Graças ao desenvolvimento da microeletrônica e o avanço da informática nas últimas décadas, novas estratégias surgiram na literatura especializada. Controle

preditivo, adaptativo e técnicas digitais permitiram transferir resultados conseguidos em modelos, com a teoria de controle ótimo, para plantas reais.

Por outro lado, uma busca na literatura sobre aplicações a nível industrial, ou mesmo de unidade piloto, na área de reatores de polimerização mostra que a grande maioria das publicações sobre controle de reatores operando em regime de batelada e semi-batelada aborda o problema através de simulações. São raros os artigos em que o desempenho do controlador a nível de simulação tenha sido comprovado experimentalmente, o que se deve, principalmente, à falta de instrumentação adequada para medidas *on-line* das propriedades do polímero.

Procurando dar um enfoque experimental, a revisão apresentada a seguir foi realizada com ênfase em estratégias que tenham sido validadas em testes experimentais, embora alguns trabalhos de controladores não aplicados ao controle de reatores de polimerização em batelada e semi-batelada sejam apresentados, neste caso, devido à sua contribuição no desenvolvimento deste trabalho.

Eliçabe & Meira (88) realizaram uma revisão sobre estratégias de estimação e controle de reatores de polimerização, destacando que o controle destes reatores é, particularmente, uma tarefa árdua pelas seguintes razões: 1) dificuldade na especificação do objetivo do controle; 2) grande variação de viscosidade do meio e alta exotermicidade das reações de polimerizações; 3) a dinâmica do processo geralmente é bastante complexa e 4) dificuldades na realização de medidas *on-line* das propriedades do polímero, devido à falta de instrumentação adequada. Também enfatizaram que o desenvolvimento de computadores mais velozes tem possibilitado a aplicação de estratégias em malha aberta, utilizando-se de modelos matemáticos mais complexos. Em malha fechada, destacaram que as técnicas mais promissoras são as de controle ótimo, controle adaptativo e suas combinações. Porém, observa-se que a literatura mostra uma tendência ao uso de controladores preditivos nestes sistemas.

Takamatsu *et al.* (88), através do modelo matemático de um reator operando em regime de batelada, obtiveram o perfil ótimo de temperatura para produção de poli(metacrilado) de metila com peso molecular e polidispersão pré-determinados. Em seguida, propuseram a aplicação de um controlador com modelo interno adaptativo (AIMC) para manter a temperatura do reator no perfil obtido anteriormente. A nível de simulação computacional, o AIMC apresentou um desempenho bastante satisfatório, mas não foram realizados testes experimentais para validação da estratégia.

Tzouanas & Shah (89) correlacionaram a conversão do monômero com a variação da densidade que ocorre durante a reação de polimerização do metacrilato de metila (MMA). Testes experimentais foram conduzidos em um reator piloto, onde utilizaram um viscosímetro e um densímetro operando *on-line* para acompanhar o estado da reação através de um microcomputador. Para manter a conversão no perfil desejado, testaram um PID clássico a parâmetros constantes e um controlador adaptativo baseado em localização dos pólos (*adaptive pole-assignment*) com desempenho comparável a um controlador com variância mínima generalizada (GMV). A estratégia proposta foi aplicada também em simulações para controlar a MWD. Nos testes experimentais e nas simulações o controlador adaptativo mostrou robustez e desempenho satisfatório, mesmo com a utilização de um modelo discreto tipo ARMA (*Auto-Regressive and Moving Average*). Alguma dificuldade foi encontrada quando utilizou-se um período de amostragem muito longo. O PID bem ajustado a parâmetros fixos mostrou performance similar quando comparado com o algoritmo adaptativo, mas novamente apresentou problemas quando o período de mostragem era muito grande.

Para controlar as propriedades do copolímero de metacrilato de metila e acetato de vinila, produzidos em solução num reator operando em regime contínuo com reciclo, juntamente com a temperatura de condução da reação, Congalidis *et al.* (89) utilizaram uma combinação de controladores (*feedforward*, *ratio* e *feedback*). Porém, o reciclo do

solvente e do monômero não reagido introduzem perturbações na alimentação do reator, levando a produção de polímeros fora de especificação. Utilizaram o controlador *feedforward*, baseado num modelo não linear do processo, para compensar estas perturbações. As perturbações não medidas foram compensadas pelo controlador *feedback*. A estratégia proposta foi testada, a nível de simulação, em condições de perturbações tipo mudanças de referência e tipo carga, com sucesso.

Alvarez *et al.* (90) afirmaram que a combinação da autoaceleração e a dificuldade de uma troca térmica efetiva em reações de polimerização exotérmicas, conduzidas em regime contínuo, leva o reator a uma região de alta sensibilidade com margem reduzida de estabilidade ou a total instabilidade. A utilização de um controle não linear da temperatura não garante sua operação estável. Consideraram que o controle estável e uma dinâmica bem estabelecida poderia ser alcançada com a conversão e a temperatura de referência mantidas pela manipulação da alimentação de iniciador e taxa de remoção de calor. Propuseram um controlador multivariável não linear, estabelecendo-se a operação em malha fechada com um domínio de estabilidade bem definido para acomodar a possível região de operação. A metodologia empregada pelos autores leva ao esquema de controlador *feedforward-feedback* não linear multivariável que cancela as não linearidades e interações, permitindo um ajuste *single-loop*, com técnicas lineares convencionais. As simulações realizadas comprovaram a estratégia e um bom desempenho do controlador no controle da polimerização do metacrilato de metila.

Um controlador adaptativo capaz de garantir características de estabilidade e robustez, chamado de SRAC (*stable robust adaptive controller*), foi desenvolvido para acomodar a dinâmica não modelada e as perturbações não medidas. Testou-se sua eficiência, a nível de simulação, no controle da conversão de monômero em um reator contínuo de polimerização do metacrilato de metila, na presença de impureza no meio

reacional, Bustos *et al.* (90). Seu desempenho foi comparado com controladores de variância mínima (a versão não adaptativa do SRAC) e com o controlador auto-ajustável (STC) de Clarke e Gawthrop (75), com resultados bastante satisfatórios. Sua performance foi comparável a do STC com a vantagem de possuir menos parâmetros de adaptação.

Bolzan (91) desenvolveu uma estratégia de ajuste de um controlador de variância mínima generalizada adaptativo, também conhecido como controlador auto-ajustável (STC- *self-tuning controller*) de Clarke e Gawthrop (75), baseado na analogia entre a sua equação de projeto e a lei de controle de um PID digital. Aplicou com sucesso a um reator operando em regime de semi-batelada processando uma reação altamente exotérmica entre tiosulfato de sódio e peróxido de hidrogênio, transferindo a facilidade e a experiência de ajuste de um PID para o STC. Para comparação, testou também a versão adaptativa do controlador preditivo generalizado (GPC), o qual apresentou um desempenho inferior ao do STC com regras de ajuste do PID.

Dittmar *et al.* (91) compararam o desempenho de diferentes algoritmos de controle para controlar a temperatura de um reator, tipo CSTR, com dinâmica instável próximo ao ponto de interesse de operação em malha aberta, processando a reação de copolimerização do estireno/acrilonitrila. O trabalho foi desenvolvido a nível de simulação comparando-se o desempenho entre um PID clássico, um GPC adaptativo e um controlador heurístico preditivo (HPC) desenvolvido pelo grupo de pesquisa dos autores. O HPC caracteriza-se pelo fato de que a predição da resposta livre da planta é obtida pela extrapolação de seus dados históricos e não via um modelo, e de que a computação da lei de controle usa somente um pequeno número de informações sobre o comportamento dinâmico da planta, geralmente, mais fáceis de se obter do que seu modelo. Os três controladores foram testados em situações de mudança de *set-point* e

em perturbações tipo carga. Devido às características do sistema, o PID apresentou baixo desempenho enquanto que o GPC e o HPC mostraram performance e robustez semelhantes, com a vantagem de que o HPC exige um menor esforço computacional e é de mais fácil implementação que o GPC.

Inglis *et al.* (91) estudaram a aplicação do controlador preditivo generalizado (GPC) para controlar a conversão do metacrilato de metila (MMA) num reator tipo CSTR. Testes foram simulados através de um modelo e numa planta piloto. Em ambos os casos controlou-se a temperatura de um reator operando em batelada. O objetivo da estratégia foi o de rejeitar as perturbações estocásticas, no caso do CSTR e, as perturbações em forma de pulso devido à alimentação de iniciador e solvente frio no reator piloto. Nas simulações foram testados dois polinômios observadores, um de primeira e outro de quarta ordem, mantendo-se os demais parâmetros do controlador constantes. No primeiro caso a conversão foi mantida com um desvio de $\pm 2\%$ de sua referência, mas com excessivas ações de controle. No segundo caso, a conversão variou $\pm 6\%$ em torno de sua referência, mas com ações de controle mais suaves. Nos testes realizados na unidade piloto, o polinômio observador sofreu mudanças na sua ordem durante os testes, ficando clara a importância deste parâmetro na robustez do controlador. Apesar de seu desempenho superior no controle da temperatura durante os testes experimentais, sua performance foi apenas razoável para um controlador preditivo com um horizonte de controle de 60 passos a frente, como o utilizado, não sendo capaz de evitar grandes sobreelevações quando foram introduzidas as perturbações.

Considerando que a área de controle de processos é chave para operação com sucesso da maioria dos processos e que vem crescendo em importância devido as facilidades oferecidas pelo desenvolvimento acelerado da microinformática, Fisher (91) realizou um revisão sobre conceitos básicos e resultados recentes alcançados com vários controladores, como os convencionais, com modelo interno, adaptativos, preditivos e

com sistemas especialistas. Embora não seja um trabalho completo, que contemple também controladores como a classe dos não lineares, fornece informações para que os profissionais da área direcionem seus futuros trabalhos.

Kozub & MacGregor (92.a,b) propuseram uma estratégia de controle inferencial *feedback* não linear para reatores de copolimerização em emulsão, operando em regime de semi-batelada. Propriedades, como composição do copolímero, conversão, número de ramificações e reticulações e peso molecular foram estimadas via filtro de Kalman estendido através de medidas *on-line* das concentrações dos monômeros residuais (por cromatografia gasosa), diâmetro médio das partículas (por métodos de difração) e, opcionalmente, moles de agentes de transferência de cadeia não reagidos, através de análises químicas. Para o controle destas propriedades em malha fechada, propuseram estratégias de controle ótimo para estabelecer uma trajetória *feedforward* para as variáveis manipuladas e um bloco de controle *feedback* para corrigir erros nesta trajetória, causadas por condições operacionais não previstas pelo modelo. Simulações realizadas de um sistema de produção de estireno/butadieno mostraram a eficácia da estratégia.

Sorous & Kravaris (92) aplicaram o método não linear GLC (*globally linearizing control*) a um reator que opera em regime de batelada e que processa a reação de polimerização do metacrilato de metila. Os autores propuseram regras sistemáticas para o seu ajuste. Os resultados alcançados mostraram que o GLC é robusto em relação aos erros de modelagem e de inicialização, além de ser de fácil implementação, possuindo um desempenho bastante superior a um PID clássico.

Peterson *et al.* (92) utilizaram um novo método, que é baseado no modelo não linear do processo de polimerização do metacrilato de metila em um reator operando em regime de semi-batelada, e nos elementos básicos de um DMC (*dynamic matrix control*) clássico. A estratégia consiste no controle das propriedades do polímero e da temperatura do reator através da manipulação da temperatura da camisa e da adição de iniciador (peróxido de benzoíla) dissolvido em acetato de etila. Mostraram, através de simulações, a validade da estratégia e a boa performance do controlador proposto, apesar da alta não linearidade das taxas de reação associadas com o fenômeno do efeito gel.

Katende e Jutan (93) aplicaram um PID auto-ajustável (STPID) a um reator operando somente com água em seu interior. O STPID é baseado na expansão e no truncamento do STC de Clarke e Gawthrop e tem como principal vantagem a sua simplicidade e facilidade de implementação em um microcomputador. O desempenho obtido é aceitável, mas pode ser melhorado desde que se considere, no truncamento, um número maior que os três primeiros termos da expansão do STC. Porém, neste caso, o controlador perderá as características do PID. O algoritmo necessita, como no STC, do conhecimento do tempo morto do processo para ser implementado com sucesso. Os autores utilizaram, para teste, uma estratégia de controle dividido (*split-range control*) com água e vapor para aquecimento/resfriamento do reator, semelhante à utilizada neste trabalho.

Defaye *et al.* (93) controlaram satisfatoriamente, em um reator semi-batelada, a reação de copolimerização do acetato de vinila e 2-etil-hexil-acrilato com um algoritmo preditivo-adaptativo pertencente à categoria dos controladores conhecidos como MBPC (*model-based predicted control*). Para este fim, uma filtragem apropriada dos dados teve que ser integrada ao algoritmo de estimação, de maneira que os parâmetros

permanecessem insensíveis às perturbações dinâmicas não relevantes geradas pela operação em regime de semi-batelada.

Urretabizkaia *et al.* (94) propuseram uma estratégia de controle da composição do terpolímero de acetato de vinila/metacrilato de metila/acrilato de butila, produzido em emulsão com elevado teor de sólidos para manter as condições industriais de operação. O reator considerado foi um reator operando em regime de semi-batelada. A estratégia é baseada na aplicação de um controlador adaptativo não linear que determina as vazões de alimentação dos monômeros mais reativos, visando a produção de um terpolímero de composição constante. O controlador, por sua vez, utiliza um modelo simplificado do processo com estimação *on-line* de um parâmetro estável. A nível de simulação, foi testada também a inclusão de um controlador PID. Como no caso da terpolimerização o controle passa a ser multivariável, a melhor configuração variável manipulada-variável controlada foi obtida através do método de análise do ganho relativo.

Ellis *et al.* (94) utilizaram o filtro de Kalman estendido para estimar a distribuição de peso molecular *on-line* do poli(metacrilato de metila), produzido em solução num reator batelada. A distribuição de peso molecular foi obtida experimentalmente por cromatografia de exclusão de tamanho (SEC), gerando medidas periódicas e atrasadas. As variáveis medidas *on-line* foram a temperatura e a densidade do meio reacional. Para compensar as perturbações que poderiam comprometer a qualidade do produto, aplicaram um PID clássico que mostrou um desempenho bastante satisfatório.

Longhi *et al.* (95) utilizaram o controlador preditivo generalizado (GPC) implementado com uma estrutura adaptativa para o controle da temperatura de um

reator de polimerização de estireno em suspensão, Longhi (95). O modelo do processo utilizado pelo GPC é fornecido por uma estrutura competitiva de modelos e um mecanismo de ajuste automático, Menezes (93), que calcula os parâmetros do controlador que produzem melhor desempenho para cada amostragem. Um mecanismo para identificação automática dos parâmetros do controlador e do processo, Menezes (93), que permite que o controlador seja utilizado por não especialistas em controle, como por exemplo, os operadores de uma planta, também foi testado. Devido às particularidades do processo de polimerização e ao grande número de perturbações a que o sistema estava sujeito, este mecanismo de identificação e o ajuste automático não tiveram um bom desempenho, sendo os parâmetros do controlador ajustados manualmente. Para se realizar uma comparação, foram efetuados testes também com um PID clássico, sendo que ambos os controladores tiveram um desempenho similar.

Wang *et al.* (95) aplicaram uma estratégia de controle não linear adaptativa baseada na linearização entrada-saída, em conjunto com um filtro de Kalman estendido, à polimerização do estireno em batelada, considerando no modelo do processo as variações que ocorrem no coeficiente global de troca térmica e a presença do efeito gel no curso da reação. A variável utilizada pelo filtro de Kalman foi a conversão do monômero, utilizada para estimar a concentração de iniciador, de monômero e temperatura do meio reacional. O desempenho do controlador foi comparado com o desempenho de um controlador não adaptativo, a nível de simulação, mostrando-se bastante superior. Também enfatizaram que as vantagens da estratégia proposta é a tolerância do modelo em relação às incertezas dos parâmetros e grande capacidade de rejeição às perturbações.

Ainda sobre a aplicação de estratégias de controle não linear, embora não realizadas em reatores batelada ou batelada-alimentada, deve-se destacar os trabalhos de Adebekun & Schork (89.a,b), que trabalharam com o controle da polimerização do metacrilato de metila num reator operando em regime contínuo. Soroush & Kravaris (94) realizaram um estudo experimental da aplicação de um controlador não linear a um CSTR processando um reação de polimerização altamente exotérmica e o de Alvarez *et al.* (94), que realizaram um trabalho simulado semelhante. Costanza & Neuman (95) publicaram um artigo sobre o projeto de controladores para sistemas sujeitos a comportamento não linear. Outros trabalhos interessantes são de Samyudia *et al.* (95) e Daoutidis & Christofides (95) e, ainda, os trabalhos de Lee & Park (94) que aplicaram um algoritmo preditivo adaptativo, chamado de AMPC (*adaptive model predictive control*) em um CSTR operando em condições instáveis e de Semino & Ray (95.a,b), que realizaram uma análise da controlabilidade de sistemas descritos por balanços populacionais, em reatores operando em regime contínuo.

Neste capítulo procurou-se situar a literatura especializada no contexto da metodologia de controle proposta neste trabalho. No próximo capítulo apresenta-se os equipamentos e procedimentos utilizados nos testes experimentais.

III - MATERIAIS E MÉTODOS

Para oferecer uma melhor compreensão dos equipamentos e materiais utilizados neste trabalho, dividiu-se este capítulo em três partes: a primeira descreve a planta utilizada, com ênfase no reator piloto, juntamente com seus acessórios; em seguida descreve-se o sistema de controle e a instrumentação necessária para viabilização do sistema de controle da reação de polimerização do estireno em suspensão, que está descrita na terceira parte deste capítulo.

III.1 - Descrição da planta piloto

A unidade experimental utilizada neste trabalho está localizada no Laboratório de Controle de Processos do Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina onde são desenvolvidas e aplicadas estratégias de controle *on-line* tais como controle preditivo, adaptativo, modelagem de processos utilizando redes neurais artificiais, etc., sendo também utilizada no ensino de controle de processos para os Cursos de Engenharia Química, Engenharia de Alimentos e Engenharia de Controle e Automação.

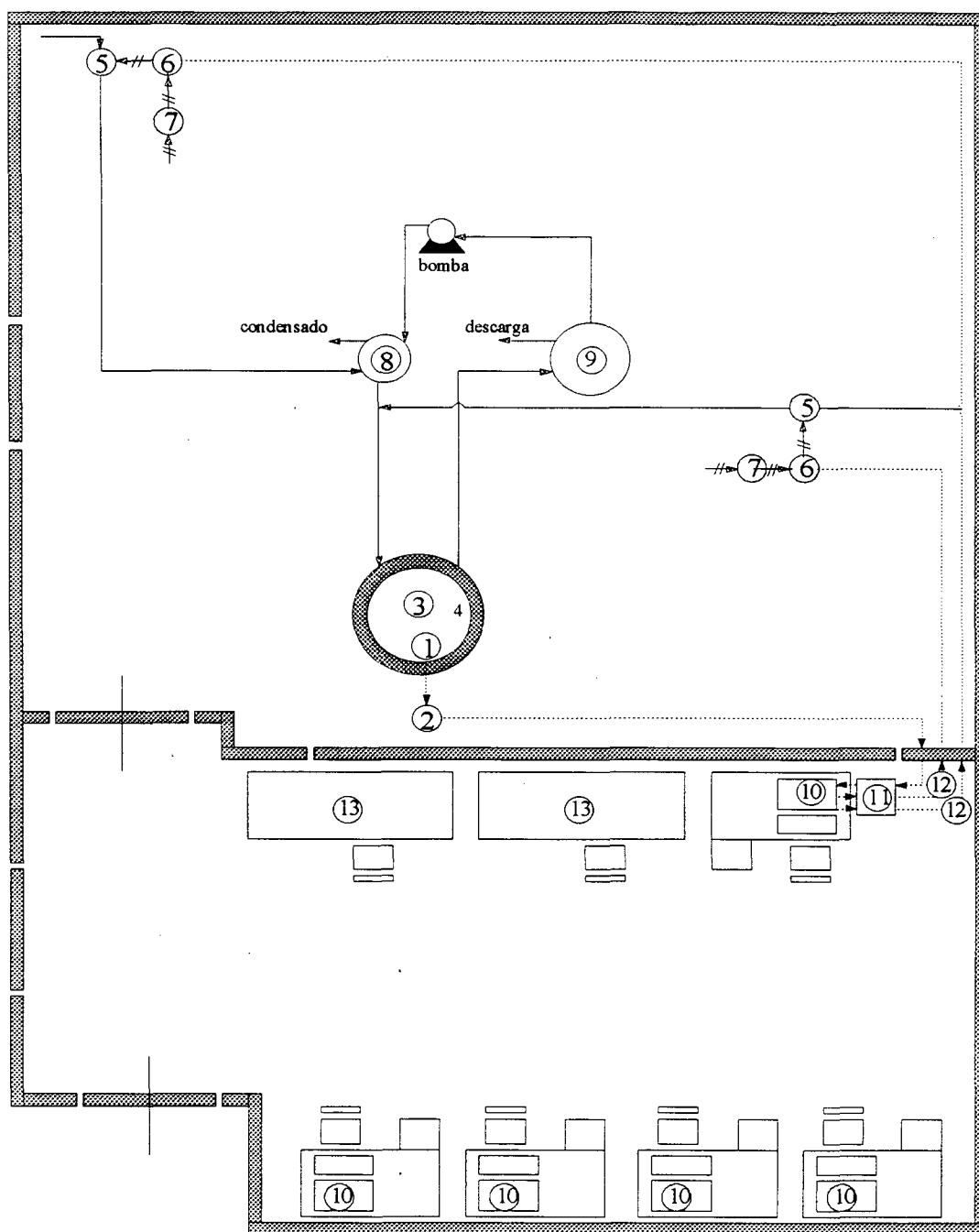
Os processos existentes foram construídos em escala piloto e encontram-se interligados a um microcomputador tipo PC 386 SX 33 MHz, com possibilidade de gerenciamento remoto por qualquer outro microcomputador do laboratório. Embora a

planta piloto conte com diversos equipamentos e processos, a atenção deste trabalho estará voltada exclusivamente ao reator piloto, como mostra a figura (III.1.1).

Este reator é composto de dois tanques concêntricos construídos em aço inox AISI 316, com espessura da parede do tubo de 0,003 m. O tubo interno possui um diâmetro de 0,20 m e volume de 9,3 litros e externo de 0,30 com volume de 16,5 litros. Na região anular escoo o fluido responsável pela troca térmica, no caso água, com entrada e saída radiais. A tampa superior possui orifícios que possibilitam acesso ao meio reacional para realização de amostragem, acompanhamento da reação e carga dos reagentes. Tanto a tampa superior como a inferior são presas às flanges dos cilindros através de parafusos, o que facilita a desmontagem do reator para realização de manutenção ou substituição de algum de seus acessórios.

O reator é isolado com uma placa de poliestireno expandido para evitar a troca térmica entre a camisa e o meio ambiente. Em seu interior foram fixadas chicanas retorcidas para aumentar a turbulência do volume reacional. A agitação necessária é suprida por um agitador Marca Fisaton Equipamentos Científicos, com faixa de rotação de 90 a 6300 RPMs (baixo torque e alta rotação) e 50 a 340 RPMs (alto torque e baixa rotação). As figuras (III.1.2 - 3) mostram o reator com suas dimensões e detalhes dos acessórios instalados.

A água para aquecimento do reator é aquecida num trocador de calor a placas, marca Alfa Laval Equipamentos, construído em aço inox AISI 316 e projetado para condensar todo o vapor alimentado até uma pressão de 8 kgf/cm² à uma vazão de água de 0,7 m³/h, à temperatura ambiente. No caso de necessitar de uma fonte alternativa de energia, o reator também conta com resistências blindadas em seu interior e na camisa, para o aquecimento.



LEGENDA	
1 - Termopar	9 - Tanque de armazenamento
2 - Amplificador	10 - Microcomputadores
3 - Agitador	11 - Placa AD/DA
4 - Reator	12 - Conversor tensão/corrente
5 - Válvula de controle pneumática	13 - Escrivaninhas
6 - Conversor eletro-pneumático	Rede pneumática —//—
7 - Filtro regulador de pressão	Rede hidráulica ———
8 - Trocador de calor a placas	Rede elétrica Rede de vapor ———

Figura (III.1.1). Planta piloto mostrando o reator piloto utilizado neste trabalho

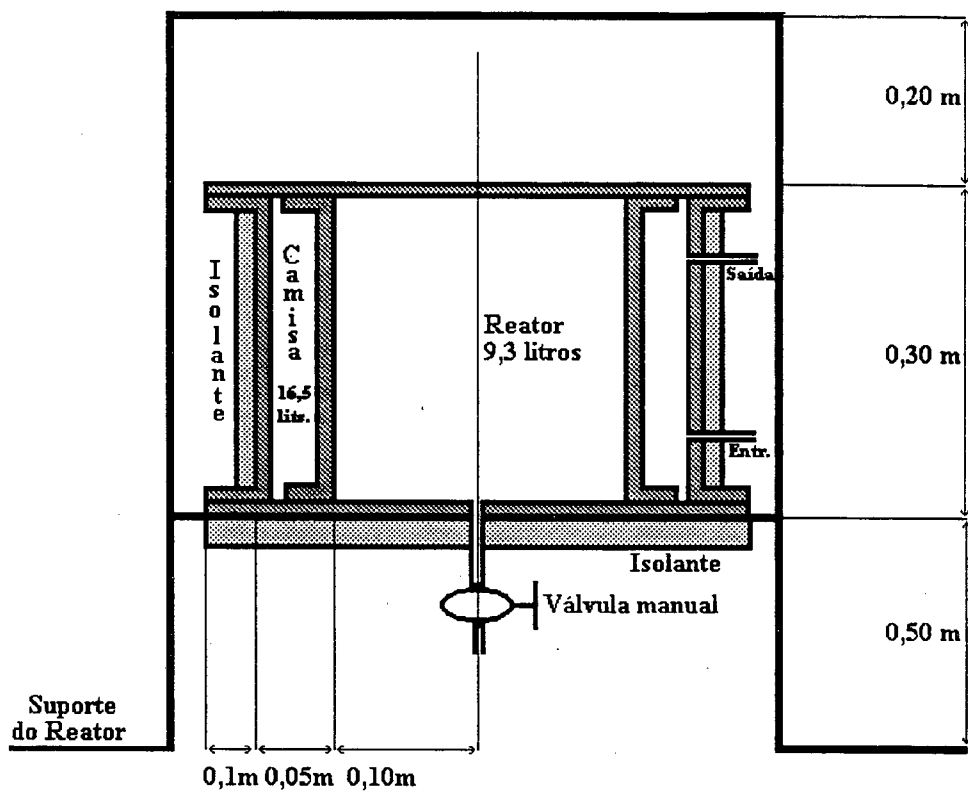


Figura (III.1.2). Dimensões do reator.

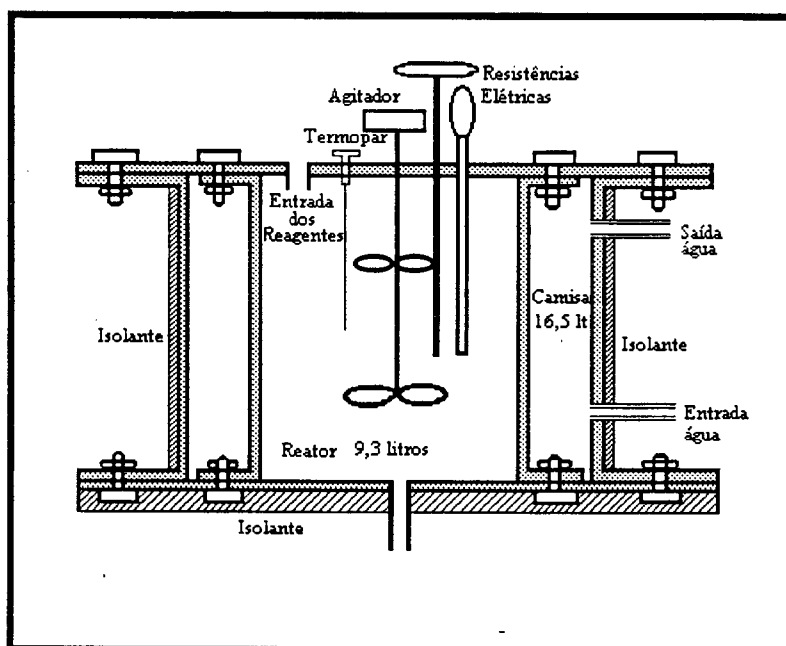


Figura (III.1.3). Estrutura do reator.

A água utilizada no aquecimento do reator circula num circuito fechado que utiliza como fonte de calor o trocador de calor. Esta água é armazenada num tanque de 50 litros. Com este sistema, minimizam-se as perturbações causadas pelas oscilações na pressão da caldeira, que trabalha entre 4,5 e 6,0 kgf/cm².

Na etapa de resfriamento, água a temperatura ambiente é misturada com a de reciclo na saída do trocador, passando pela camisa e também armazenada no tanque de armazenamento. Este tanque possui um sistema de descarga, quando o volume armazenado atinge 50 litros, permitindo que o reciclo seja aberto e impedindo seu transbordamento. Na rede de vapor e de água estão instaladas válvulas pneumáticas para manipulação de suas vazões, como mostrado na figura (III.1.1).

As válvulas pneumáticas instaladas conforme a disposição mostrada na figura anterior permitem que estratégias de controle dividido (*split-range control*) sejam testadas. Por exemplo, à medida que uma das válvulas é aberta a outra é fechada na mesma proporção.

Um termopar tipo J (liga de Cobre-Constantan), marca Ecil SA, em conjunto com um amplificador com faixa de ampliação 0-10000 vezes, é utilizado para medidas *on-line* da temperatura do meio reacional. O sinal amplificado do termopar é enviado à placa de aquisição de dados AD/DA instalada no microcomputador.

A calibração do conjunto termopar-amplificador está no apêndice C e a especificação dos demais equipamentos no apêndice D.

III.2 - O sistema de controle

O sistema de controle utilizado pode ser visto na figura (III.2.1). A figura (III.2.2) mostra este sistema na forma de diagrama de blocos.

O processo consiste na medida *on-line* da temperatura do meio reacional e manipulação das válvulas de vapor e de água de refrigeração. O vapor, ao passar pelo trocador é condensado e aquece a corrente de água proveniente do tanque de armazenamento que, por sua vez, irá fornecer energia térmica para aquecimento do meio reacional através da camisa do reator. Este sistema funciona em circuito fechado, com a água retornando para o tanque de armazenamento.

O equipamento utilizado para aquisição de dados é um microcomputador tipo PC 386 SX 33 Mhz com uma placa AD/DA de 12 bits, cuja especificação encontra-se no apêndice D, junto com os demais equipamentos e faixas de operação.

O algoritmo de controle foi programado em linguagem C, utilizando-se de interrupções para comunicação com a placa AD/DA. Este programa, juntamente com sua interface gráfica, foi desenvolvido em cooperação com o Laboratório de Controle e Microinformática (LCMI) do Departamento de Engenharia Elétrica da Universidade Federal de Santa Catarina e o Laboratório de Controle de Processos. Este *software*, chamado de Sistema de Monitoramento e Controle (SIMON), apesar do reconhecimento das vantagens da programação orientada a objetos, foi desenvolvido de forma estruturada e modular, facilitando sua manutenção e a inclusão de novas rotinas ou até mesmo a utilização de outras placas AD/DA, sendo executado em tempo real. A figura (III.2.3) mostra a estrutura deste *software* na forma de diagrama de blocos.

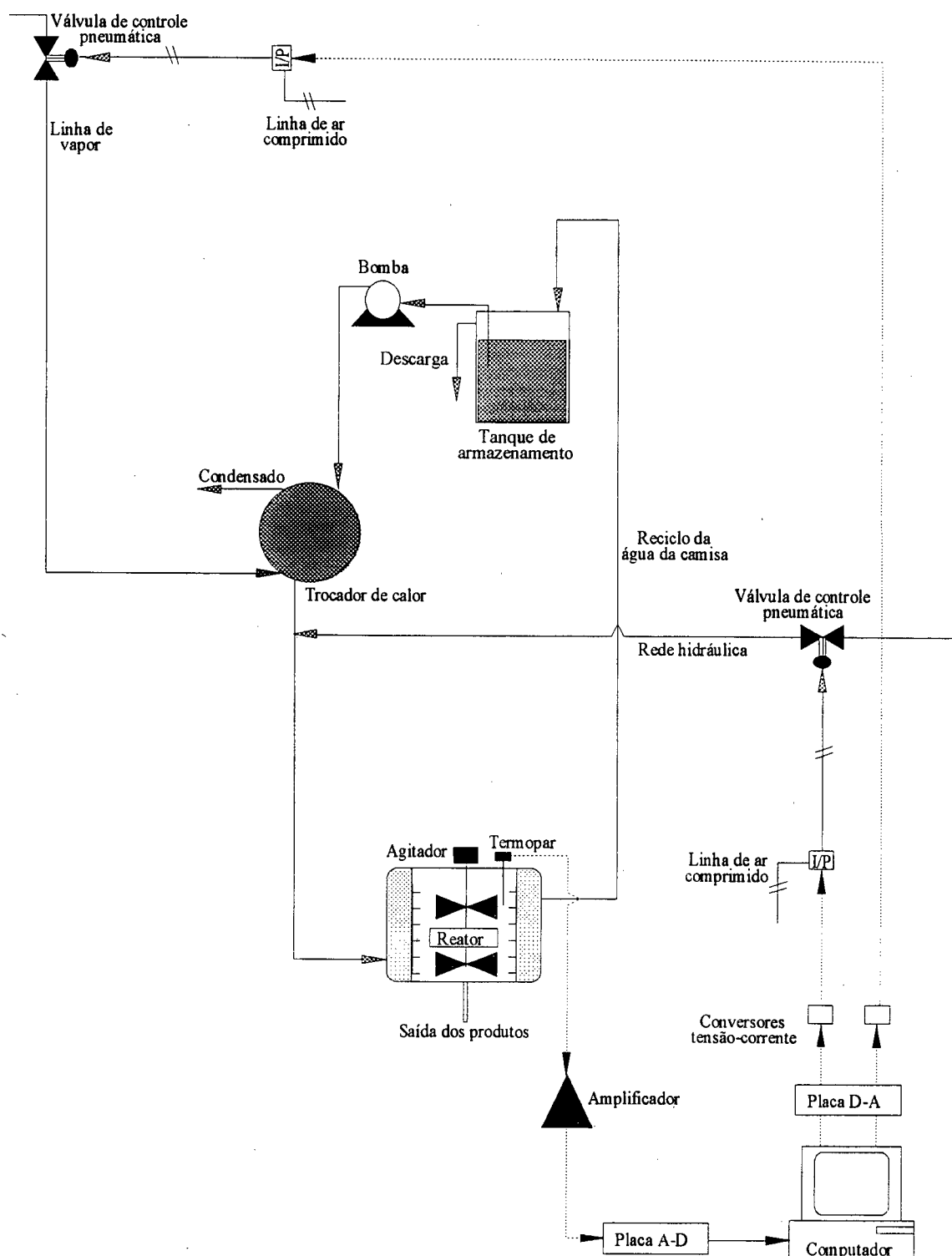


Figura (III.2.1). Sistema de controle utilizado.

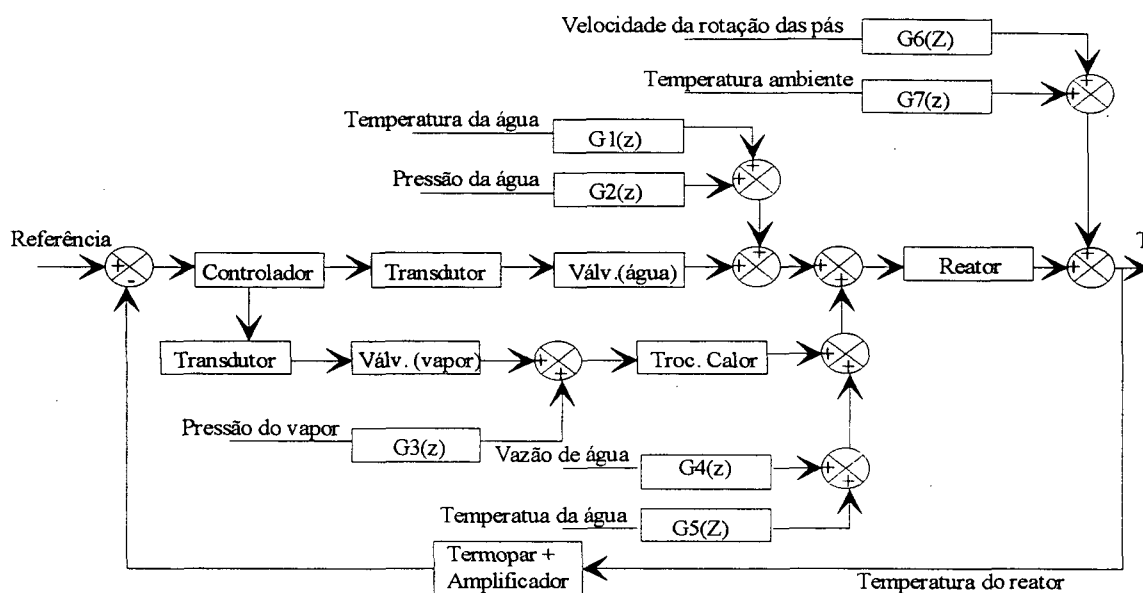


Figura (III.2.2). Diagrama de blocos da malha de controle

O algoritmo a ser utilizado no controle da temperatura do reator será um controlador de variância mínima generalizada (GMV) adaptativo, também conhecido como STC (*self-tuning controller*), Clarke & Gawthrop (75). Os parâmetros de projeto deste controlador foram determinados utilizando-se a metodologia desenvolvida por Bolzan(91) e consiste na determinação destes parâmetros a partir da analogia de sua equação de projeto e a lei de controle de um PID clássico. Testes já realizados em um reator operando em regime de batelada alimentada conduzindo reações exotérmicas entre tiosulfato de sódio e peróxido de hidrogênio, em controle de nível, Bolzan (91), e no controle de nível de um tanque com seção cônica, com dinâmica variante no tempo, Bolzan *et al.* (94.a,b), Bolzan & Machado (93), mostraram sua validade. Embora estes testes não tenham sido realizado com uma estratégia de controle dividido, servirão de ponto de partida para o presente trabalho.

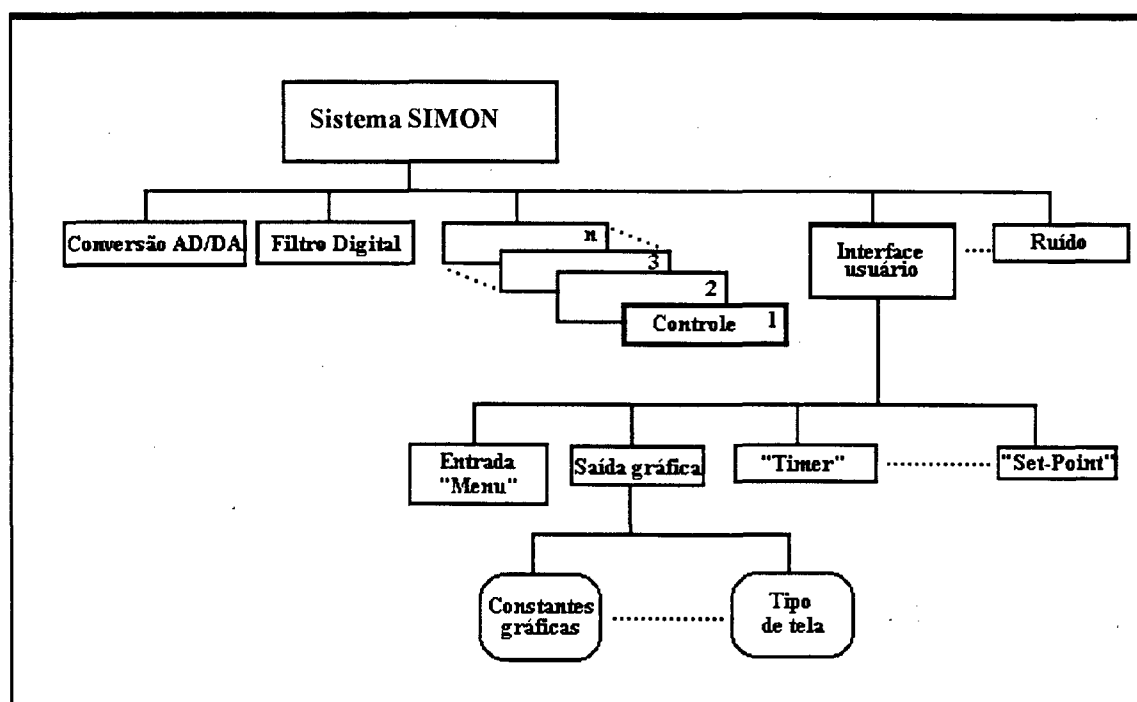


Figura (III.2.3). Diagrama de blocos do *software* utilizado.

III.3 - A reação de polimerização do estireno em suspensão

A reação a ser utilizada nos testes experimentais é a polimerização do estireno em suspensão, conduzida em regime de batelada e a pressão atmosférica.

A polimerização do estireno é classificada como uma reação de poliadção via radicais livres. Embora o capítulo II descreva este mecanismo de polimerização

detalhadamente e o apêndice A forneça uma introdução aos sistemas poliméricos, esta reação será brevemente discutida a seguir.

A reação de polimerização via radicais livres ocorre quando um agente químico, no caso, o peróxido de benzoíla, se decompõe por aquecimento formando espécies químicas altamente reativas (radicais livres). Estes radicais reagem com as moléculas de estireno formando um novo radical, que irá reagir com outras moléculas de monômero até que ocorra a terminação. A figura (III.3. 1) mostra a reação de decomposição do iniciador em radicais livres e a figura (III.3.2) a reação de polimerização do estireno.

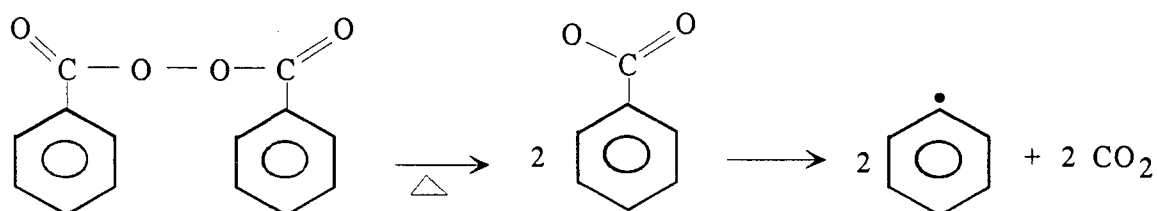


Figura (III.3.1) Reação de decomposição do peróxido de benzoíla.

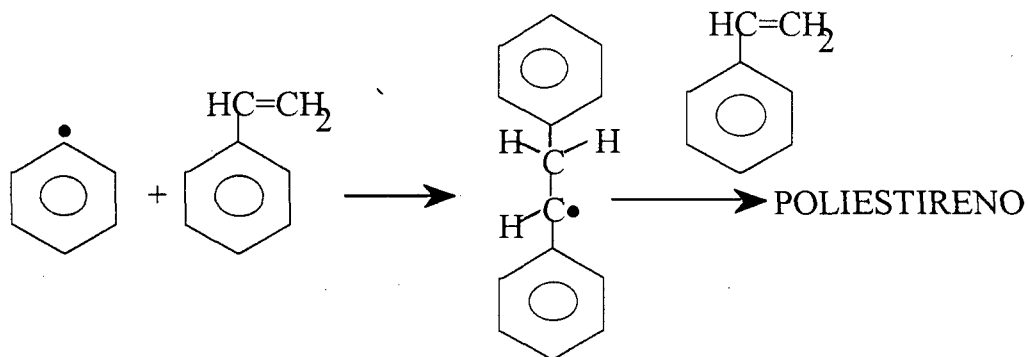


Figura (III.3.2) Formação do poliestireno.

O poliestireno pode ser produzido sob diversas condições de operação, sendo que, quando o objetivo é a obtenção de poliestireno expandido (EPS), a reação é realizada em suspensão. O monômero é disperso em pequenas gotas num meio inerte onde é insolúvel (geralmente água) e mantido em suspensão através de uma agitação vigorosa e adição de estabilizantes e agentes de suspensão. O produto final é o poliestireno na forma de pequenas pérolas que irão sofrer a impregnação com um agente de expansão, usualmente pentano, que quando aquecido evapora-se formando o EPS.

As principais aplicações do EPS são utilidades domésticas, embalagens e isolamento térmico, porém novas aplicações são encontradas para este material no dia-a-dia.

O estireno utilizado foi fornecido pela Estireno do Nordeste S/A com um grau de pureza superior a 99,6 %. Devido a sua facilidade de polimerização, este monômero costuma ser comercializado com agentes estabilizantes, geralmente p-terc-butilcatecol (Norma ASTM D-2120). Na maioria dos trabalhos apresentados na literatura, este estabilizante é removido, purificando-se o estireno. Porém, industrialmente esta prática é inviável por envolver grandes gastos de instalações e de energia e, então, a reação é conduzida sem a separação do p-terc-butilcatecol. Objetivando manter as condições industriais de operação, neste trabalho o estireno não foi purificado.

O peróxido de benzoíla em qualidade pró-análise foi utilizado como iniciador e como agente de suspensão utilizou-se o ortofosfato tricálcico (TCP) fornecido por com pureza de 99,5 %.

Maiores detalhes sobre a cinética da reação podem ser encontrados no capítulo II e no capítulo IV, onde se discute a modelagem do processo.

Antes de se proceder a reação, o sistema foi modelado para obter-se as condições ótimas de operação. Em seguida, estas condições foram testadas no reator carregado somente com água. Esta etapa de testes é fundamental, pois condições inapropriadas podem levar à instabilidade da suspensão e, conseqüentemente, ao disparo da reação. Além disso, servem de base para determinação dos parâmetros iniciais do controlador.

IV - FUNDAMENTOS TEÓRICOS

O controle das propriedades de um produto polimérico, proposto neste trabalho, está baseado fundamentalmente em três etapas: no desenvolvimento de um modelo matemático do processo, na definição de uma estratégia para determinação das condições ótimas de processamento para obtenção do polímero com as qualidades desejadas e, finalmente, numa estratégia de controle em malha fechada para implementação das condições de operação anteriormente definidas.

Estas três etapas são necessárias devido, em grande parte, à falta de equipamentos para medidas *on-line* das propriedades do polímero. Assim, a maioria das estratégias de controle destas propriedades são definidas em malha aberta.

O modelo matemático deverá considerar as principais etapas do processo e, se possível, sua validação experimental deverá ser realizada. Esta validação é muito importante, pois a literatura técnica apresenta grandes contradições nos parâmetros cinéticos, principalmente em sistemas de polimerização em suspensão e emulsão.

Neste capítulo apresentam-se, na primeira parte, os fundamentos teóricos e o desenvolvimento do modelo matemático da polimerização em suspensão do estireno. Na segunda parte, descreve-se o algoritmo de otimização utilizado para determinação das condições de operação para produção do produto final com as características desejadas. Finalmente, na última parte, o controlador auto ajustável (STC- *Self Tuning Controller*) e a metodologia para seu ajuste desenvolvida por Bolzan (91) são apresentadas. Este controlador será utilizado para manter o reator operando nas condições pré-determinadas na otimização.

IV.1 - Desenvolvimento do modelo matemático da polimerização do estireno

Neste ítem apresenta-se o desenvolvimento do modelo matemático da polimerização via radicais livres, em um reator operando em regime de batelada. Devido às várias etapas necessárias ao desenvolvimento do modelo, esta seção será subdividida em sub-ítem, sendo que no primeiro realiza-se o desenvolvimento do modelo matemático que representa o processo de polimerização do estireno via radicais livres, juntamente com as considerações necessárias; o sub-ítem IV.1.2, descreve o fenômeno do efeito gel e, finalmente, no sub-ítem IV.1.3, apresenta-se a influência da variação do fator de eficiência do iniciador.

IV.1.1 - Modelagem matemática da polimerização via radicais livres

Para a derivação das equações matemáticas geradas a partir das equações (II.1.1) à (II.1.7) admite-se as seguintes hipóteses:

- i. o reator e a camisa são perfeitamente agitados e não há presença de gradientes de temperatura;
- ii. todas as reações são elementares e irreversíveis;
- iii. a iniciação térmica é desprezível para reações que ocorrem abaixo de 100°C;
- iv. as constantes cinéticas são independentes do tamanho das cadeias.

As considerações acima são bastante aceitas e extensivamente discutidas na literatura, Biesenberger & Sebastian (83), Carafilakis (93), Kalfas & Ray (93) e Odian (93).

Com o transcorrer da reação, ocorre uma contração do volume reacional com consequente aumento da densidade. Esta variação de volume pode ser expressa na forma:

$$V = V_0(1 + \varepsilon x) \quad (\text{IV.1.1.1})$$

onde V e V_0 são os volumes da fase orgânica num instante qualquer e o volume inicial, ou seja, quando a conversão $x = 0$. ε é o fator de contração dado por:

$$\varepsilon = \frac{\rho_m(T) - \rho_p(T)}{\rho_p(T)} \quad (\text{IV.1.1.2})$$

onde $\rho_m(T)$ é a densidade do monômero e $\rho_p(T)$ a densidade do polímero.

A conversão do monômero é definida como:

$$x = \frac{[M_0]V_0 - [M]V}{[M_0]V_0} \quad (\text{IV.1.2.3})$$

sendo que $[M_0]$ é a concentração de monômero inicialmente alimentada ao reator e $[M]$ sua concentração num instante t após o início da reação.

Das equações acima, relaciona-se a variação do volume da reação com a conversão de monômero:

$$\frac{1}{V} \frac{dV}{dt} = \frac{\varepsilon}{1 + \varepsilon x} \frac{dx}{dt} = \frac{-\varepsilon}{[M_0] + \varepsilon[M]} \frac{d[M]}{dt} \quad (\text{IV.1.1.4})$$

Tomando as hipóteses e as equações (IV.1.1.1) à (IV.1.1.4), o balanço de massa para cada componente pode ser derivado das equações (II.1.1) à (II.1.7):

Para o iniciador tem-se:

$$\frac{1}{V} \frac{d([I]V)}{dt} = -K_d[I] \quad (\text{IV.1.1.5})$$

e para os radicais tem-se:

$$\frac{1}{V} \frac{d([R]V)}{dt} = -K_i[R][M] + 2fK_d[I] \quad (\text{IV.1.1.6})$$

Para o monômero:

$$\frac{1}{V} \frac{d([M]V)}{dt} = -K_i[R][M] - K_p[M][P] - K_f[M][P] \quad (\text{IV.1.1.7})$$

Para o polímero "vivo":

$$\frac{1}{V} \frac{d([P_1]V)}{dt} = K_i[R][M] - K_p[M][P_1] - K_f[M]([P_1] - [P]) - (K_{tc} + K_{td})[P_1][P] \quad (\text{IV.1.1.8})$$

$$\frac{1}{V} \frac{d([P_n]V)}{dt} = K_p[M]([P_{n-1}] - [P_n]) - K_f[M][P_n] - (K_{tc} + K_{td})[P_n][P] \quad (\text{IV.1.1.9})$$

Para o polímero "morto":

$$\frac{1}{V} \frac{d([D_n]V)}{dt} = K_f[M]P_n + K_{td}[P_n][P] + \frac{1}{2}K_{tc} \sum_{m=1}^{n-1} [P_m][P_{n-m}] \quad (\text{IV.1.1.10})$$

onde $n \geq 2$, e para simplificar a notação, definiu-se:

$$[P] = \sum_{n=1}^{\infty} [P_n] \quad (\text{IV.1.1.11})$$

Admitindo-se que a hipótese do estado quasi-estacionário (QSSA) é válida para a decomposição dos radicais do iniciador, a equação (IV.1.1.6) fica:

$$\frac{1}{V} \frac{d([R]V)}{dt} = -k_i[R][M] + 2fk_d[I] = 0 \quad (\text{IV.1.1.12})$$

ou seja,

$$k_i[R][M] = 2fk_d[I] \quad (\text{IV.1.1.13})$$

Das equações (IV.1.1.1) e (IV.1.1.3), chega-se a relação para a concentração de monômero:

$$[M] = \frac{[M_o](1-x)}{(1+\epsilon x)} \quad (\text{IV.1.1.14})$$

Aplicando-se as equações (IV.1.1.1) nas equações (IV.1.2.5) à (IV.1.2.10) e utilizando-se as relações (IV.1.1.13) e (IV.1.1.14), as expressões do balanço de massa ficam:

$$\frac{d[I]}{dt} = -K_d[I] - \frac{\epsilon[I]}{1+\epsilon x} \frac{dx}{dt} \quad (\text{IV.1.1.15})$$

$$\frac{dx}{dt} = \frac{1+\epsilon x}{[M_o]} \left[2fk_d[I] + (K_p + K_f)[M][P] \right] \quad (\text{IV.1.1.16})$$

$$\frac{d[P_1]}{dt} = 2fk_d[I] - (K_p + K_f)[M][P_1] + K_f[M][P] - K_{tc}[P_1][P] - \frac{\epsilon[P_1]}{1+\epsilon x} \frac{dx}{dt} \quad (\text{IV.1.1.17})$$

$$\frac{d[P_n]}{dt} = K_p[M]([P_{n-1}] - [P_n]) - K_f[P_n][M] - K_{tc}[P_n][P] - \frac{\epsilon[P_n]}{1+\epsilon x} \frac{dx}{dt} \quad (\text{IV.1.1.18})$$

$$\frac{d[D_n]}{dt} = K_f[M][P_n] + \frac{1}{2}K_{tc} \sum_{m=1}^{n-1} [P_m][P_{n-m}] - \frac{\varepsilon[D_n]}{1+\varepsilon x} \frac{dx}{dt} \quad (\text{IV.1.1.19})$$

com $n \geq 2$.

Como as reações de terminação das cadeias de poliestireno ocorrem primariamente por combinação, nas equações acima desprezou-se a contribuição da terminação por desproporcionamento.

Para obter-se o comportamento do sistema reacional, o sistema de equação (IV.1.1.2) e (IV.1.1.14) à (IV.1.1.19) precisa ser resolvido.

As duas últimas equações representam um número infinito de equações diferenciais pois, matematicamente, n pode variar de 2 até infinito. É evidente que a solução numérica de um número infinito de equações é impraticável.

Para reduzir a ordem do modelo matemático, serão utilizados os momentos das distribuições dos polímeros "vivos" e "mortos", embora outras técnicas pudessem ser utilizadas. A aplicação do método dos momentos a sistemas poliméricos encontra-se descrito no Apêndice B.

O k -ésimo momento dos polímeros "vivos" é definido como:

$$\lambda_k = \sum_{n=1}^{\infty} n^k [P_n] \quad (\text{IV.1.1.20})$$

e o k -ésimo momento das cadeias "mortas" por:

$$\mu_k = \sum_{n=1}^{\infty} n^k [D_n] \quad (\text{IV.1.1.21})$$

Aplicando-se as definições acima nas equações (IV.1.1.17-19) obtém-se as equações para os principais momentos das distribuições dos polímeros "vivos" e "mortos":

$$\frac{d\lambda_0}{dt} = 2fK_d[I] - K_{tc}\lambda_0^2 - \frac{\varepsilon\lambda_0}{1+\varepsilon x} \frac{dx}{dt} \quad (\text{IV.1.1.22})$$

$$\frac{d\lambda_1}{dt} = 2fK_d[I] + K_p[M]\lambda_0 + K_f[M](\lambda_0 - \lambda_1) - K_{tc}\lambda_0\lambda_1 - \frac{\varepsilon\lambda_1}{1+\varepsilon x} \frac{dx}{dt} \quad (\text{IV.1.1.23})$$

$$\frac{d\lambda_2}{dt} = 2fK_d[I] + K_p[M](2\lambda_1 + \lambda_0) + K_f[M](\lambda_0 - \lambda_2) - K_{tc}\lambda_0\lambda_2 - \frac{\varepsilon\lambda_2}{1+\varepsilon x} \frac{dx}{dt} \quad (\text{IV.1.1.24})$$

$$\frac{d\mu_0}{dt} = K_f[M]\lambda_0 + \frac{1}{2}K_{tc}\lambda_0^2 - \frac{\varepsilon\mu_0}{1+\varepsilon x} \frac{dx}{dt} \quad (\text{IV.1.1.25})$$

$$\frac{d\mu_1}{dt} = K_f[M]\lambda_1 + K_{tc}\lambda_0\lambda_1 - \frac{\varepsilon\mu_1}{1+\varepsilon x} \frac{dx}{dt} \quad (\text{IV.1.1.26})$$

$$\frac{d\mu_2}{dt} = K_f[M]\lambda_2 + K_{tc}(\lambda_0\lambda_2 + \lambda_1^2) - \frac{\varepsilon\mu_2}{1+\varepsilon x} \frac{dx}{dt} \quad (\text{IV.1.1.27})$$

Uma completa descrição da aplicação do método dos momentos a sistemas poliméricos pode ser encontrada em Biesenberger & Sebastian (83) e na revisão matemática de reatores de polimerização realizada por Ray (72).

As propriedades físicas e mecânicas do polímero estão relacionadas aos pesos moleculares médios em número (μ_n) e ponderal (μ_w) que por sua vez são relacionados aos momentos das distribuições do polímero:

$$\mu_n = PM \frac{\mu_1 + \lambda_1}{\mu_0 + \lambda_0} \quad (\text{IV.1.1.28})$$

$$\mu_w = PM \frac{\mu_2 + \lambda_2}{\mu_1 + \lambda_1} \quad (\text{IV.1.1.29})$$

onde PM é o peso molecular do monômero.

O índice de polidispersão, que fornece o grau de uniformidade do polímero, é dado pela relação entre seus pesos moleculares médio e ponderal:

$$P_D = \frac{\mu_w}{\mu_n} \quad (\text{IV.1.1.30})$$

Para sistemas monodispersos, a polidispersividade assume seu menor valor possível, $P_D=1$.

IV.1.2 - O fenômeno do efeito gel

Durante o transcorrer da reação ocorre o aumento da viscosidade da mistura reacional, provocando a redução da mobilidade das macromoléculas "vivas", o que reduz a taxa de terminação. Este fenômeno de terminação retardada leva ao aumento da taxa de polimerização, aumentando ainda mais a viscosidade da suspensão e, conseqüentemente, agravando ainda mais as condições que deram origem ao efeito gel. Este fenômeno também é descrito na literatura como Efeito Tromsdorff ou Norrish-Smith. Uma completa descrição de sua influência na taxa de polimerização pode ser encontrada em Odian (93) e em Biesenberger & Sebastian (83).

Para não incorrer em erros grosseiros, torna-se necessário descrever o decréscimo da taxa de terminação devido ao efeito gel no modelo matemático que

descreve o sistema. Pode ser encontrado na literatura um grande número de expressões matemáticas para descrever este efeito, que são baseadas em aproximações obtidas a partir de dados experimentais e de volume livre.

Arai & Saito (76) realizaram um estudo teórico e experimental de um modelo para descrever a taxa de polimerização em massa do metacrilato de metila e do estireno sobre o curso completo da reação. Foram considerados os efeitos do decréscimo da frequência da mobilidade dos segmentos poliméricos na taxa de cada reação elementar, tendo sido proposto um novo modelo cinético que usa uma aproximação de volume livre para descrever a difusão dos macrorradicais.

Chiu *et al.* (83) desenvolveram um modelo matemático para descrever o efeito gel em polimerizações via radicais livres, onde a limitação da difusão dos polímeros “vivos” é vista como uma parte integral do processo de terminação das cadeias desde o início da reação. Para a modelagem do efeito gel utilizaram a Teoria do Volume Livre, chegando ao grupo de equações:

Para a taxa de terminação:

$$\frac{1}{K_t} = \frac{1}{K_{to}} + \theta_t(T, [I_o]) \frac{[P]}{\exp\left[\frac{2.3\phi}{|A(T) + B(T)\phi|}\right]} \quad (\text{IV.1.2.1})$$

Para a taxa de propagação:

$$\frac{1}{K_p} = \frac{1}{K_{po}} + \theta_p(T) \frac{[P]}{\exp\left[\frac{2.3\phi}{|A(T) + B(T)\phi|}\right]} \quad (\text{IV.1.2.2})$$

onde P é a concentração total do polímero “vivo”, A(T), B(T), $\theta_t(T, [I_0])$ e $\theta_p(T)$ são parâmetros ajustados a partir de dados experimentais. K_{to} e K_t as constantes cinéticas de terminação e K_p e K_{po} as constantes cinéticas de propagação, na presença e ausência de polímero, respectivamente. ϕ é dado por:

$$\phi = \frac{1-x}{1+\epsilon x} \quad (\text{IV.1.2.3})$$

onde x é a conversão e ϵ o fator de contração.

O modelo foi aplicado à polimerização do MMA alcançando excelente concordância com dados experimentais. Os parâmetros utilizados são apresentados na tabela (IV.1.2.1).

Tabela (IV.1.2.1). Parâmetros utilizados para a polimerização do MMA.

temperatura da reação, °C	concentração de iniciador, mol/litro	θ_t min	θ_p min	A(T)	B(T)
50	0,0258	15000	35000	0,134	0,03
50	0,01548	23300	35000	0,134	0,03
70	0,0258	4900	2500	0,152	0,03
70	0,01548	8300	2500	0,152	0,03
90	0,0258	3,80	30	0,163	0,03
90	0,01548	6,30	30	0,163	0,03

Na maioria dos trabalhos apresentados na literatura, a expressão mais utilizada para descrever o efeito gel em reações de polimerização do estireno, Takamatsu *et al.* (88), Kim & Choi (88), Kalfas *et al.* (93), Azevedo *et al.* (93) é dada por Hui & Hamielec (72):

$$K_{t=} = K_{t_0} \exp[-2(A_1x + A_2x^2 + A_3x^3)] \quad (\text{IV.1.2.4})$$

válida entre 30 e 80% de conversão, onde:

$$A_1 = 2,57 - 5,05 \times 10^{-3}T \quad (\text{IV.1.2.5})$$

$$A_2 = 9,56 - 1,76 \times 10^{-2}T \quad (\text{IV.1.2.6})$$

$$A_3 = -3,03 + 7,85 \times 10^{-3}T \quad (\text{IV.1.2.7})$$

sendo que, neste trabalho, utilizar-se-á estas equações para a simulação matemática do processo.

Uma completa discussão sobre o efeito gel e seus parâmetros pode ser encontrada em Biesenberger & Sebastian (83) e em Odian (93).

IV.1.3 - A variação do fator de eficiência do iniciador

Geralmente, nos trabalhos encontrados sobre simulação de reatores de polimerização na literatura técnica disponível, considera-se o fator de eficiência do iniciador constante durante todo o curso da reação. Essa consideração significa que uma fração constante de radicais de iniciador consegue iniciar o monômero em qualquer instante, Carafilakis (93). Porém, observa-se que esta fração depende tanto da concentração do monômero quando da concentração do iniciador.

Biesenberger & Sebastian (83) deduziram uma relação entre a eficiência f do iniciador num instante t e sua eficiência inicial, chegando à seguinte expressão:

$$f = \frac{f_0^2 \left(\frac{[M]}{[M_0]} \right)^2}{2(1-f_0) \frac{[I]}{[I_0]}} \left[\left(1 + \frac{4(1-f_0) \frac{[I]}{[I_0]}}{f_0^2 \left(\frac{[M]}{[M_0]} \right)^2} \right)^{1/2} - 1 \right] \quad (\text{IV.1.3.4})$$

ou, em termos de conversão:

$$f = \frac{f_0^2 \left(\frac{1-x}{1-\varepsilon x} \right)^2}{2(1-f_0) \frac{[I]}{[I_0]}} \left[\left(1 + \frac{4(1-f_0) \frac{[I]}{[I_0]}}{f_0^2 \left(\frac{1-x}{1-\varepsilon x} \right)^2} \right)^{1/2} - 1 \right] \quad (\text{IV.1.3.5})$$

onde $[I_0]$ é a concentração inicial de iniciador e $[I]$ sua concentração num instante qualquer; $[M_0]$ a concentração inicial de monômero e $[M]$ sua concentração num instante qualquer; f_0 é o fator de eficiência inicial e f num instante qualquer, x é a conversão e ε o fator de contração do volume reacional.

Por outro lado, para polimerizações em que a concentração de iniciador pode ser considerada constante, ou seja, quando sua concentração inicial é bem maior que a quantidade a ser consumida, ou quando o iniciador e o monômero são consumidos a mesma taxa, f pode ser considerado constante ao longo da reação.

No desenvolvimento deste trabalho, a consideração da variação de f se faz necessária pois a condições de condução da reação a ser utilizada não se enquadram nas hipóteses acima.

IV.2 - O algoritmo de otimização

Dentro da metodologia para se determinar as condições de operação de um reator de polimerização que conduzam à produção de materiais com propriedades pré-definidas, com a maior conversão possível, e em um tempo de ciclo considerado econômico, são necessárias algumas ferramentas matemáticas.

Muitos autores têm lançado mão do Princípio de Máximo de Pontryagin e de filtros de Kalman para alcançar estes objetivos. Neste trabalho, o método utilizado baseia-se na aplicação do algoritmo de Powell para minimizar uma função custo quadrática das propriedades do poliestireno produzido em suspensão num reator batelada. A seguir descreve-se o algoritmo de otimização, enfatizando sua aplicação em detrimento de uma apresentação demasiadamente teórica.

IV.2.1 - O método de Powell

O método de Powell, Kuester & Mize (73), baseia-se na determinação dos parâmetros que minimizam uma função multivariável não-linear:

$$\text{Minimize} \quad F(X_1, X_2, X_3, \dots, X_N) \quad (\text{IV.2.1.1})$$

O procedimento de minimização não requer a resolução de derivadas. Porém, no caso de haver possibilidade da função ser multimodal, devem-se utilizar diversas estimativas iniciais para certificar-se que o mínimo encontrado não é local.

Basicamente, o algoritmo pode ser descrito pelos seguintes passos, Kuester & Mize (73):

1. Um ponto de partida, $X_o^{(0)}$, é selecionado. As direções iniciais de busca, $M_i^{(0)}$, $i=1, 2, \dots, N$, são paralelas aos eixos de coordenadas originais;
2. Sequências simples de busca das variáveis são realizadas, nas N direções iniciais, usando uma aproximação quadrática;

3. Os seguintes pontos são localizados:

- a) O último ponto da sequência de buscas simples da variável, $X_N^{(k)}$;
- b) O ponto que forneça o melhor valor à função entre as sucessivas buscas simples da variável, $X_M^{(k)}$;
- c) Determinação do ponto expandido:

$$X_t^{(k)} = 2 X_N^{(k)} - X_o^{(k)} \quad (\text{IV.2.1.2})$$

- d) O ponto de partida da interação, $X_o^{(k)}$;

onde k é o índice do estágio, o qual é incrementado para cada novo grupo de direções de busca.

4. Realização de um teste para verificar se o valor da função objetivo no ponto expandido, $X_t^{(k)}$, é melhor que o valor no ponto de partida, $X_o^{(k)}$. Se não ocorrerem avanços, o último ponto, $X_N^{(k)}$, é especificado como novo ponto de partida e uma nova sequência de buscas é realizada:

$$X_o^{(k+1)} = X_N^{(k)} \quad (\text{IV.2.1.3})$$

$$M_i^{(k+1)} = M_i^{(k)}, i = 1, 2, \dots, N. \quad (\text{IV.2.1.4})$$

Se a função objetivo, $F_t^{(k)}$, no ponto expandido é melhor que no ponto de partida, $F_o^{(k)}$, então o seguinte teste é realizado:

$$\left[F_o^{(k)} - 2F_N^{(k)} + F_t^{(k)} \right] \left[F_o^{(k)} - F_N^{(k)} - \Delta \right]^2 \geq \frac{\Delta \left(F_o^{(k)} - F_t^{(k)} \right)^2}{2} \quad (\text{IV.2.1.5})$$

$$\text{onde } \Delta = \left| F_M^{(k)} - F_{M-1}^{(k)} \right|.$$

O teste determina que a função nesta região avança num vale, mas a superfície está ascendendo. Se o teste é satisfeito, a direção antiga é retida e um nova sequência de buscas simples da variável é iniciada, como acima. Se o teste não é satisfeito, uma busca simples da variável é realizada na direção μ_k :

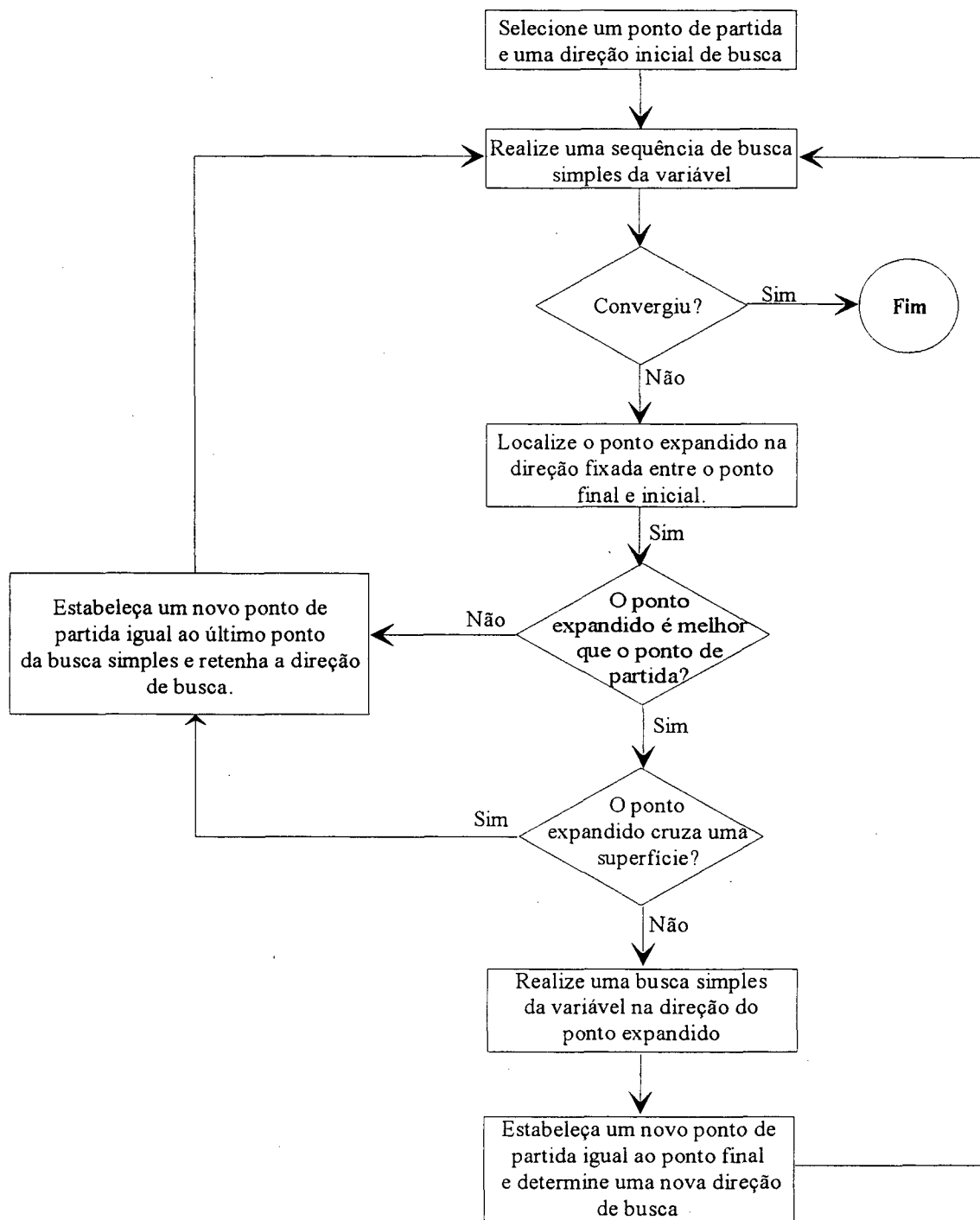


Figura (IV.2.1.1). Fluxograma lógico do método de otimização de Powell.

$$\mu^{(k)} = X_n^{(k)} - X_o^{(k)} \quad (\text{IV.2.1.6})$$

até que o melhor valor, $X_o^{(k+1)}$, seja encontrado. Novas direções são então escolhidas:

$$M_i^{(k+1)} = M_i^{(k)}, \quad i = 1, 2, \dots, M-1. \quad (\text{IV.2.1.7})$$

$$M_i^{(k+1)} = M_{i+1}^{(k)}, \quad i = 1, 2, \dots, N-1. \quad (\text{IV.2.1.8})$$

$$M_N^{(k+1)} = \mu^{(k)} \quad (\text{IV.2.1.9})$$

e uma nova sequência de busca é iniciada.

5. A convergência é alcançada quando a diferença das variáveis independentes, entre as sucessivas iterações, são menores que os limites estabelecidos:

$$\left| X_i^{(k)} - X_i^{(k-1)} \right| < \epsilon, \quad i = 1, 2, \dots, N. \quad (\text{IV.2.1.10})$$

A figura (IV.2.1.1) mostra o fluxograma lógico do algoritmo de otimização descrito:

IV.3 - A estratégia de controle adaptativo

Dentro da metodologia usada, é necessária a utilização de um controlador para implantar a lei ótima de controle. Neste trabalho utilizou-se um controlador adaptativo.

A estratégia de controle adaptativo está baseada, fundamentalmente, em duas etapas de cálculo: na estimativa recursiva dos parâmetros do modelo utilizado para o processo e no cálculo da ação de controle segundo o critério de controle adotado.

Nesta seção serão apresentados os fundamentos teóricos para a estimativa dos parâmetros do modelo e para o cálculo da ação de controle.

Inicialmente apresentam-se as formulações de alguns modelos discretos utilizados na representação do processo. No item IV.3.2 descreve-se o algoritmo de estimação de parâmetros utilizado, no caso, o método dos mínimos quadrados recursivos. O item IV.3.3 apresenta o controlador auto-ajustável e, finalmente, o método de ajuste proposto por Bolzan (91) é descrito no item IV.3.4.

IV.3.1 - Modelos discretos

Independente da técnica de projeto utilizada, ou seja, explícita ou implícita, é necessário definir um modelo que represente o processo, para que a partir dele se possa calcular a ação de controle. Neste item serão apresentadas as formulações de alguns modelos discretos utilizados nesta representação.

Dentro das várias formas discretas de modelar um processo tem-se a representação auto-regressiva. A figura (IV.3.1.1) mostra um desses modelos, mais especificamente o modelo DARMA (*Deterministic Auto-Regressive and Moving-Average*). Este modelo é do tipo entrada-saída, ou seja, supõe-se que todas as variações na saída $Y(t)$ do processo sejam o resultado da ação de controle, $U(t)$. Franklin & Powell (80) mostraram que esta é uma representação de estado, onde os estados são as saídas do processo.

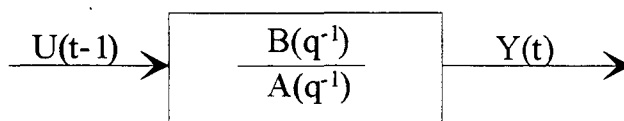


Figura (IV.3.1.1). Modelo tipo entrada-saída.

O modelo da figura (IV.3.1.1) pode ser representado, para o caso monovariável, por:

$$A(q^{-1})Y(t) = B(q^{-1})U(t - 1) \quad (\text{IV.3.1.1})$$

onde $Y(t)$ é a saída do processo, $U(t)$ a variável manipulada ou entrada do processo, q^{-1} é um operador deslocamento na forma $q^{-1}Y(t)=Y(t-1)$, t é o tempo de amostragem, $A(q^{-1})$ e $B(q^{-1})$ são polinômios dados por:

$$A(q^{-1}) = 1 + a_1q^{-1} + \dots + a_nq^{-n} \quad (\text{IV.3.1.2})$$

$$B(q^{-1}) = b_0 + b_1q^{-1} + \dots + b_mq^{-m} \quad (\text{IV.3.1.3})$$

Caso o tempo morto do processo, T_m , seja maior que 1, os primeiros T_m termos do polinômio $B(q^{-1})$ serão nulos. Para essa situação pode-se modificar a representação da equação (IV.3.1.1) para:

$$A(q^{-1})Y(t) = B(q^{-1})U(t - 1 - T_m) \quad (\text{IV.3.1.4})$$

Neste modelo, as variações da saída do processo são causadas pela ação de controle. No entanto, em aplicações práticas, já foi evidenciado que mesmo para ações de controle constantes, a saída do processo sofre contínuas flutuações. Isto ocorre, não só devido às perturbações determinísticas, mas também a uma série de flutuações estocásticas, como mudanças nas propriedades da alimentação, entradas secundárias do processo, influência do meio, histerese de válvulas, entre outras.

Assim, o modelo dado pela equação (IV.3.1.4) não é representativo em aplicações industriais, ou mesmo a nível de unidade piloto, pois não possui um termo que inclui as perturbações, sejam determinísticas ou estocásticas.

Desta forma, é conveniente utilizar um modelo do tipo:

$$A(q^{-1})Y(t) = B(q^{-1})U(t-1-Tm) + X(t) \quad (\text{IV.3.1.5})$$

onde $X(t)$ é o termo da perturbação. Este modelo é chamado de CARMA (*Controlled Auto-Regressive and Moving-Average*) e $X(t)$ é dado por:

$$X(t) = C(q^{-1})\xi(t) \quad (\text{IV.3.1.6})$$

onde $C(q^{-1})$ é um polinômio dado por:

$$C(q^{-1}) = 1 + c_1q^{-1} + \dots + c_\ell q^{-\ell} \quad (\text{IV.3.1.7})$$

O ruído branco, $\xi(t)$, é uma sequência aleatória completamente não correlacionada, com distribuição gaussiana, que pode ser descrita pela sua média e pela sua função de covariança. No entanto, na realidade os ruídos não são brancos, e desta maneira uma forma de modelar esta diferença é considerar o polinômio $C(q^{-1}) \neq 1$. As perturbações determinísticas podem ser modeladas utilizando-se um termo de compensação, γ , obtendo-se a equação (IV.3.1.8):

$$A(q^{-1})Y(t) = B(q^{-1})U(t-1-Tm) + C(q^{-1})\xi(t) + \gamma \quad (\text{IV.3.1.8})$$

Uma forma de modelagem que considera estas perturbações e produz um controlador com ação integral inerente é o modelo CARIMA (*Controlled Auto-Regressive Integrated Moving-Average*). Esta forma considera que uma perturbação estocástica de média zero é integrada antes de atuar no processo. Define-se $X(t)$ pela equação (IV.3.1.9):

$$X(t) = C(q^{-1}) \frac{\xi(t)}{\Delta} \quad (\text{IV.3.19})$$

onde $\Delta = 1 - q^{-1}$. Admitindo-se que o ruído filtrado, $\eta(t)$, pode ser relacionado com $\xi(t)$, tem-se:

$$\eta(t) = \frac{\xi(t)}{\Delta} \quad (\text{IV.3.1.10})$$

e, então, pode-se escrever:

$$\eta(t) = \eta(t-1) + \xi(t) \quad (\text{IV.3.1.11})$$

Considerando-se ainda que $\xi(t)$ possui uma distribuição gaussiana, então também pode-se considerar $\eta(t)$ como um movimento browniano, com média zero, distribuição gaussiana e incrementos independentes, Aström (70).

Assim, a representação abaixo é adequada para processos industriais. A figura (IV.3.1.2) apresenta um esquema do modelo CARIMA mostrando que uma perturbação estocástica de média zero é integrada antes de entrar no processo.

$$A(q^{-1})Y(t) = B(q^{-1})U(t-1-T_m) + C(q^{-1}) \frac{\xi(t)}{\Delta} \quad (\text{IV.3.1.12})$$

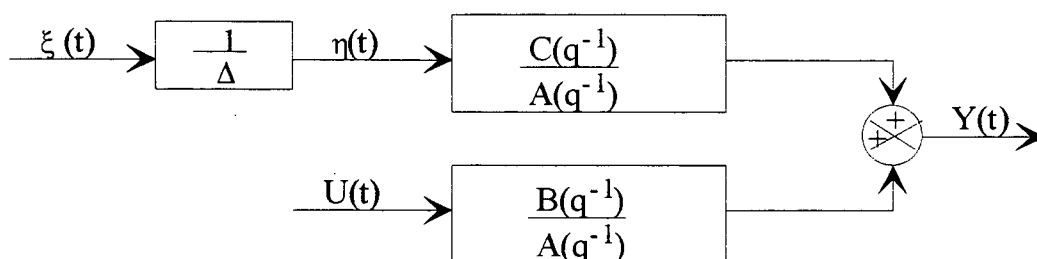


Figura (IV.3.1.2). Modelo CARIMA.

Normalmente, ocorre uma perda de informação quando um processo contínuo é submetido a uma amostragem periódica. No entanto, isto não é um problema prático quando se define um período de amostragem em torno de 1/20 do valor da constante de tempo dominante. Além do que atualmente dispõe-se de sistemas que permitem uma amostragem da ordem de milésimos de segundo.

Para padronizar a nomenclatura e facilitar a apresentação do próximo item, optou-se por escrever o modelo do processo, por exemplo o modelo do tipo CARMA, na forma abaixo:

$$Y(t) = \theta^T \phi(t-1) \quad (\text{IV.3.1.13})$$

onde:

$$\theta^T = [a_1, \dots, a_n; b_0, \dots, b_m; c_1, \dots, c_\ell]$$

$$\phi^T(t-1) = [Y(t-1), \dots, Y(t-n); U(t-1-T_m), \dots, U(t-1-m-T_m); \xi(t-1), \dots, \xi(t-\ell)]$$

IV.3.2. - Estimação de parâmetros

A técnica adaptativa possui a característica de acompanhar a dinâmica do processo durante a operação. Esta propriedade deve-se à estimativa dos parâmetros do modelo que, através da amostragem periódica, permite mantê-lo atualizado. Este modelo define o comportamento do processo, possibilitando o projeto do controlador. Esta etapa é de fundamental importância para o controle adaptativo, visto que se a estimativa não proporcionar um modelo representativo, o projeto do controlador estará baseado em informações imprecisas, levando a uma má performance.

O objetivo da estimativa é determinar os parâmetros do modelo a partir de um conjunto de dados. Esta operação pode ser feita em batelada, com os dados analisados de uma só vez, ou através de técnicas *on-line* em que periodicamente novos conjuntos de dados são adicionados ao cálculo. A primeira opção também é conhecida como não sequencial, enquanto que a segunda é conhecida como sequencial ou recursiva. No controle adaptativo a estimativa recursiva é apropriada, pois permite usar algoritmos em tempo real, os quais proporcionam a atualização do modelo.

Existe um grande número de métodos de estimativa recursiva apresentados na literatura, Mendel (73), Bierman (77), Isermann (82), Shah *et al.* (91). No entanto, neste trabalho somente será apresentado o método dos mínimos quadrados aqui utilizado, sendo este o método mais simples e o mais usado para casos de sistemas bem comportados.

Para se avaliar a precisão dos parâmetros estimados, $\hat{\theta}$, com os verdadeiros parâmetros, θ_0 , é necessário definir uma forma de se medir a aproximação. Como na maioria das vezes θ_0 é desconhecido, não é realístico definir o erro de estimativa como sendo a diferença entre $\hat{\theta}$ e θ_0 . Portanto, define-se um erro que pode ser computado a partir das entradas e saídas. Existem duas maneiras básicas e extensivamente estudadas de se quantificar o erro, conhecidas como erro da equação e erro de saída. A formulação do erro da equação é representada pela equação (IV.3.2.1):

$$e(t) = Y(t) - \hat{\theta}^T(t-1)\phi(t-1) \quad (\text{IV.3.2.1})$$

onde $\phi(t-1)$ é o vetor formado por valores passados das entradas e saídas medidas na planta. Na formulação do erro de saída, $\phi(t-1)$ passa a ser formado por valores passados previstos pelo modelo. Em ambas as formulações os parâmetros são determinados minimizando-se um dado critério de desempenho, que para o caso monovariável pode ser representado por:

$$J(\theta) = \sum_{t=1}^N e^2(t, \theta) \quad (\text{IV.3.2.2})$$

Os vários métodos de estimativa recursiva existentes na literatura possuem uma formulação comum, diferenciado-se em alguns detalhes, Isermann (82). Partindo-se dessa formulação, apresenta-se o método dos mínimos quadrados recursivos, MQR.

A equação utilizada pela maioria dos métodos é dada por:

$$\hat{\theta}(t) = \hat{\theta}(t-1) + M(t-1)e(t) \quad (\text{IV.3.2.3})$$

onde $\hat{\theta}(t)$ é o vetor dos parâmetros estimados no instante t , $M(t-1)$ é o vetor que representa o ganho do algoritmo e $e(t)$ é o erro de estimativa.

O método dos mínimos quadrados recursivos caracteriza-se por ter um ganho $M(t)$ dado pela equação (IV.3.2.4), quando $C(q^{-1})=0$ na equação (IV.3.1.8), ou seja, para o caso determinístico (DARMA):

$$M(t) = \frac{P(t-1)\phi(t)}{1 + \phi^T(t)P(t-1)\phi(t)} \quad (\text{IV.3.2.4})$$

$$P(t) = [I - M(t)\phi^T(t)]P(t-1) \quad (\text{IV.3.2.5})$$

onde P é a matriz de covariância do erro de estimativa, sendo que seus elementos diminuem com o tempo quando ocorre uma convergência na estimativa, Clarke (81). Se $e(t)$ é estatisticamente independente das medidas e tem média zero, os parâmetros estimados, $\hat{\theta}$, não são viciados, isto é, $E(\hat{\theta}) = \theta_0$. Para $e(t)$ não correlacionado, $\hat{\theta}$ é uma estimativa de variância mínima. Quando $e(t)$ é correlacionado, os valores estimados de θ serão viciados, uma vez que $\xi(t)$ na equação (IV.3.1.8) é correlacionado com $Y(t)$. Para esta situação existe a formulação dos mínimos quadrados estendidos, Clarke (81), que

utiliza uma estimativa para $\xi(t)$. O método original não possui problemas na análise de convergência, Young (69). No entanto, para sua extensão, a convergência não pode ser provada para todos os tipos de polinômio $C(q^{-1})$, Seborg *et al.* (86).

A matriz P possui grande influência no desempenho da estimativa. Inicialmente P é dotada como diagonal com elementos na ordem de 10^4 , implicando em pouca confiança nos valores iniciais dos parâmetros. $P(0)$ formado por elementos grandes, determina uma rápida mudança nos valores iniciais dos parâmetros e quando $|P|$ tende a zero com o tempo, as correções em $\hat{\theta}$ tornam-se pequenas. Isto leva à convergência dos parâmetros, um resultado desejável se os mesmos são constantes. Entretanto, em muitos processos químicos, principalmente os que operam em regime de batelada, os parâmetros do modelo variam lentamente no tempo. O controle adaptativo para este tipo de processo tem que possuir a capacidade de acompanhar estas mudanças, sob pena de ficar insensível aos erros e não mais controlar o processo.

Uma maneira de se tentar evitar a perda de sensibilidade do algoritmo frente às mudanças dos parâmetros, é ponderar os dados mais recentes em detrimento dos mais antigos. Isto pode ser feito incluindo-se um fator de ponderação exponencial, ou fator de esquecimento, no critério de desempenho, que fica:

$$J(\theta) = \sum_{t=1}^N \lambda_e^{t-1} e^2(t, \theta) \quad (\text{IV.3.2.6})$$

onde λ_e é o fator de esquecimento, $0 < \lambda \leq 1$. Quando $\lambda=1$, todos os dados são igualmente ponderados. Utilizando-se o critério dado pela equação (IV.3.2.6), obtém-se, Seborg *et al.* (86):

$$M(t) = \frac{P(t-1)\phi(t)}{\lambda_e + \phi^T(t)P(t-1)\phi(t)} \quad (\text{IV.3.2.7})$$

$$P(t) = \frac{[I - M(t-1)\phi^T(t)]P(t-1)}{\lambda_e} \quad (\text{IV.3.2.8})$$

onde I é a matriz identidade.

Pode-se notar pelas equações acima, que o fator de ponderação λ_e evita que os elementos de P tendam a valores muito pequenos. Outra maneira de se tentar manter a sensibilidade é reiniciar periodicamente os elementos de P. No entanto, esta técnica pode ter efeitos contrários, levando a grandes modificações em parâmetros próximos do valores real. Ydstie *et al.* (85) utilizaram um fator de esquecimento variável, ou periodicamente variável, ajustável em função da expectativa de variação dos parâmetros. Um valor de λ_e próximo da unidade implica em variações lentas, enquanto que, um valor pequeno implica em variações rápidas. Pequenos valores podem ser usados inicialmente, e depois das mudanças serem sentidas, λ_e pode ser aumentado gradualmente.

IV.3.3 - O controlador auto-ajustável

Com a estimativa dos parâmetros, tem-se o conhecimento da dinâmica do processo e, com isso, pode-se calcular uma ação de controle visando conduzir o processo às condições desejadas. A filosofia adaptativa permite o uso de várias metodologias para se calcular essa ação de controle. No entanto, o que essas metodologias têm em comum é a simplicidade dos cálculos, pois a implementação de um algoritmo de controle em tempo real exige que, a cada período de amostragem, sejam calculados os parâmetros dos modelo e a ação de controle.

Existem basicamente três procedimentos para se formular os cálculos da ação de controle, que são: a minimização de uma função custo quadrática, o controle por modelo de referência e localização de pólos e zeros. Existem muitas variações desses métodos na literatura. No entanto, nesta seção, apresenta-se apenas a formulação básica do primeiro. Mais especificamente, para o controlador auto-ajustável, *STC (Self-Tuning Controller)*.

O regulador auto-ajustável, *STR (Self-Tuning Regulator)*, proposto por Aström & Wittenmark (73) é constituído por um controlador de variância mínima que tem como objetivo minimizar a variância da variável de saída. Isto é, minimizar a seguinte função custo:

$$I = \text{VAR}(Y) \quad (\text{IV.3.3.1})$$

onde $\text{VAR}(Y)$ representa a variância de Y . Este esquema proporciona resultados satisfatórios se o sistema não possui resposta inversa. Modificações a partir da idéia básica do STR, foram proposta por Clark & Gawthrop (75,79), originando o STC, que incorpora o controlador denominado *GMV (Generalized Minimal Variance)*, onde o sinal de controle é penalizado na função custo reduzindo, assim, os picos excessivos na ação do controlador. Adicionalmente, são considerados os sinais de referência que permitem as operações de rastreamento.

Uma extensão do método de Clarke & Gawthrop (75,79) para o caso multivariável, foi proposta por Koivo (80), onde o número de variáveis de entrada é igual ao de saída. Uma proposta onde não é necessário impor esta restrição foi apresentada por Chen *et al.* (87).

Esses métodos estão baseados na representação do processo através de equações de diferenças lineares, como a equação (IV.3.1.8), com a restrição de que b_0 seja diferente de zero e que as raízes de $C(q^{-1})$ se situem dentro do círculo unitário,

garantindo-se a estabilidade do controlador. Essas condições podem ser relaxadas usando-se outras maneiras para a otimização. No entanto, recai-se na solução, em linha, da equação de Riccati, o que não tem sido prático em controle auto-ajustável.

O critério de desempenho utilizado por Clarke e Gawthrop pode ser representado pela equação (IV.3.3.2) para o caso monovariável:

$$I = E \left\{ \left[P(q^{-1})Y(t + T_m) - R(q^{-1})W(t) \right]^2 + \left[Q(q^{-1})U(t) \right]^2 \right\} \quad (\text{IV.3.3.2})$$

onde E é a esperança matemática, $W(t)$ é o *set-point*, $P(q^{-1})$, $Q(q^{-1})$ e $R(q^{-1})$ são polinômios em q^{-1} . Note que por este critério, a ação do controlador é ponderada, evitando-se a existência de grandes picos na mesma. Este critério não garante que o valor médio de $Y(t)$ seja igual ao valor médio de $W(t)$. Isto só é possível quando $Q(q^{-1})$ for igual a zero, Clarke & Gawthrop (75). Estendendo $P(q^{-1})$ e $Q(q^{-1})$ para incluir funções de transferência, Clarke & Gawthrop (84) fizeram interessantes interpretações do controlador auto-ajustável, mostrando que esta formulação inclui o controle adaptativo por modelo de referência.

A lei de controle ótimo é deduzida usando-se o preditor ótimo $Y^*(t+T_m|_t)$, o qual prevê a saída do processo T_m intervalos à frente. O preditor ótimo para a equação (IV.3.1.8) está deduzido no apêndice G e pode ser expresso pela equação (IV.3.3.3):

$$Y^*(t + T_m|_t) = \frac{F'(q^{-1})Y(t) + E(q^{-1})B(q^{-1})U(t) + \gamma}{C(q^{-1})} \quad (\text{IV.3.3.3})$$

onde $E(q^{-1})$ e $F'(q^{-1})$ estão definidos no apêndice G. Por definição, o erro de predição pode ser dado pela equação (IV.3.3.4):

$$e(t + T_m) = Y(t + T_m) - Y^*(t + T_m|_t) \quad (\text{IV.3.3.4})$$

Koivo (80) mostrou que $e(t+T_m)$ não é correlacionado com $Y(t)$, $Y(t-1)$, ... e $U(t)$, $U(t-1)$, Portanto, a equação (IV.3.3.2) pode ser escrita na forma da equação (IV.3.3.5), pois $P(q^{-1})e(t+T_m)$ não é correlacionado com $Y^*(t+T_m|_t)$.

$$I = \left\{ \left[P(q^{-1})Y(t+T_m|_t) - R(q^{-1})W(t) \right]^2 + \left[Q(q^{-1})U(t) \right]^2 + E \left[P(q^{-1})e(t+T_m) \right]^2 \right\} \quad (\text{IV.3.3.5})$$

Assim, o problema fica reduzido a uma otimização determinística. Consequentemente, o mínimo de I passa a ser determinado igualando-se o seu gradiente a zero, obtendo-se desta maneira a equação (IV.3.3.6):

$$b_0 \left[P(q^{-1})Y^*(t+T_m|_t) - R(q^{-1})W(t) \right] + q_0 Q(q^{-1})U(t) = 0 \quad (\text{IV.3.3.6})$$

Quando os parâmetros do sistema são conhecidos, a lei de controle pode ser determinada substituindo-se a equação (IV.3.3.3) na equação (IV.3.3.6). No entanto, para propósito de controle auto-ajustável, esta forma não tem tido muito sucesso, Wittenmark & Aström (84).

Definindo-se $Q_1(q^{-1})$ através da equação abaixo:

$$Q_1(q^{-1}) = b_0^{-1} q_0 Q(q^{-1}) \quad (\text{IV.3.3.7})$$

pode-se definir o vetor $\psi^*(t+T_m)$ por:

$$\psi^*(t+T_m|_t) = P(q^{-1})Y^*(t+T_m|_t) - R(q^{-1})W(t) + Q_1(q^{-1})U(t) \quad (\text{IV.3.3.8})$$

Com isso, tem-se que a lei de controle ótimo pode ser determinada fazendo-se:

$$\psi^*(t+T_m|_t) = 0 \quad (\text{IV.3.3.9})$$

Clarke & Gawthrop (75) mostraram que um problema de otimização equivalente ao formulado com a equação (IV.3.3.5) é conseguido estendendo-se o conceito de preditor ótimo para ψ^* , e que a mesma lei de controle é conseguida minimizando-se o seguinte critério de desempenho:

$$J = E\{\psi^2(t + Tm|_t)\} = \psi^{*2}(t + Tm|_t) + E\left\{\left[P(q^{-1})e(t + Tm)\right]^2\right\} \quad (\text{IV.3.3.10})$$

Portanto, substituindo-se a equação (G.5) na equação (IV.3.3.8) e pré-multiplicando-se por $C(q^{-1})$ tem-se:

$$C(q^{-1})\psi^*(t + Tm|_t) = F(q^{-1})Y(t) + G(q^{-1})U(t) + H(q^{-1})W(t) + \gamma \quad (\text{IV.3.3.11})$$

A lei de controle $U(t)$ pode ser calculada a partir da equação (IV.3.3.11), desde que $F(q^{-1})$, $G(q^{-1})$, $H(q^{-1})$ e γ sejam conhecidos. No entanto, geralmente os modelos discretos para processos químicos não são conhecidos, tornando-se necessário identificá-los e estimar os seus parâmetros, a partir dos quais a lei de controle pode ser calculada recursivamente.

Quando $C(q^{-1})=1$ na equação (IV.3.2.1), o vetor $\phi(t)$ passa a ser representado por:

$$\phi^T(t) = [Y(t), Y(t-1), \dots; U(t), U(t-1), \dots; W(t), \dots, W(t-1), \dots; 1] \quad (\text{IV.3.3.12})$$

e para o caso monovariável o vetor dos parâmetros passa a ser dado por:

$$\phi^T = [f_1, f_2, \dots; g_1, g_2, \dots; h_1, h_2, \dots; \gamma] \quad (\text{IV.3.3.13})$$

Utilizando-se a equação (IV.3.2.3) para esta situação, pode-se escrever a equação recursiva abaixo:

$$\hat{\theta}(t+1) = \hat{\theta}(t) + M(t) [\psi(t) - \hat{\theta}(t)\phi(t - T_m)] \quad (\text{IV.3.3.14})$$

e, com os parâmetros resultantes, computar o valor de $U(t)$ por:

$$\hat{F}(q^{-1})Y(t) + \hat{G}(q^{-1})U(t) + \hat{H}(q^{-1})W(t) + \hat{\gamma} = 0 \quad (\text{IV.3.3.15})$$

Observa-se que os parâmetros da lei de controle são estimados diretamente a partir das entradas e saídas da planta, sendo desnecessário estimar os parâmetros do modelo. Esta é uma característica dos métodos implícitos.

A definição dos polinômios $P(q^{-1})$, $Q(q^{-1})$ e $R(q^{-1})$, na equação (IV.3.3.2), determina o tipo de controle a se obter, caracterizando-se desta maneira, como parâmetros de projeto. A escolha desses parâmetros, bem como uma maneira de projetá-los, estão no próximo item.

IV.3.4 - O Ajuste do STC

Embora o STC seja um controlador adaptativo, seu desempenho depende dos seus parâmetros de projeto, ou seja, os polinômios $P(q^{-1})$, $Q(q^{-1})$ e $R(q^{-1})$ da equação (IV.3.3.2) precisam ser definidos.

Para o STC, a definição desses parâmetros é de fundamental importância e caracteriza a qualidade do controle obtido. Por exemplo, com $P(q^{-1}) = R(q^{-1}) = 1$ e $Q(q^{-1}) = \lambda^*$, obtém-se a equação abaixo:

$$I = E\left\{[Y(t + T_m) - W(t)]^2 + \lambda^*[U(t)]^2\right\} \quad (\text{IV.3.4.1})$$

Este tipo de função custo quadrática é bastante usada na teoria de controle ótimo. O escalar λ^* proporciona um fator de ajuste que torna a ação de controle mais ou menos rigorosa. Uma outra escolha para $P(q^{-1}) = R(q^{-1}) = 1$ e $Q(q^{-1}) = \lambda^*(1 - q^{-1})$ fornece a seguinte função custo quadrático:

$$I = E\left\{[Y(t + T_m) - W(t)]^2 + \lambda^*[U(t) - U(t - 1)]^2\right\} \quad (\text{IV.3.4.2})$$

a qual penaliza grandes mudanças na variável manipulada e fornece a ação integral, que elimina os desvios, Hammerström & Gross (80). Para $P(q^{-1}) = 1$ e $R(q^{-1}) = Q(q^{-1}) = 0$, tem-se:

$$I = E[Y(t + T_m)]^2 \quad (\text{IV.3.4.3})$$

que é usada no controlador de variância mínima, como indicado pela equação (IV.3.3.1).

Embora estes exemplos mostrem como os parâmetros determinam a qualidade do controle, também mostram que a análise realizada é qualitativa, não quantificando essa influência.

Desde que Clarke & Gawthrop (75) propuseram o controlador auto-ajustável, STC, vários autores tentaram propor uma metodologia de projeto para o mesmo. Seborg *et al.* (86) revisaram a literatura no que diz respeito à influência desses parâmetros no

desempenho do controlador sem, no entanto, padronizar um procedimento de ajuste ou de projeto ou mesmo realizar uma análise mais precisa da influência de cada um deles.

Alguns autores buscaram uma analogia do controlador auto-ajustável com o PID clássico, Gawthrop (84), Aström & Hägglund (84) e Cameron & Seborg (83). A abordagem usada por eles baseia-se em identificar a ação de controle de um PID na ação adaptativa e, para isso, relacionam os coeficientes dos polinômios estimados com as constantes K_c , T_i e T_d do PID. Este procedimento não é propriamente um ajuste, visto que as identidades obtidas mostram as variações que os parâmetros de um PID deveriam sofrer para ter uma performance semelhante ao STC.

Bolzan (91) propôs um procedimento para que a partir de K_c , T_i e T_d projetados para um PID digital, possa-se definir os coeficientes de $P(q^{-1})$, $Q(q^{-1})$ e $R(q^{-1})$, parâmetros de projeto do STC. Desta maneira, impõem-se ao STC a lei de controle de um PID. Com isso, pode-se utilizar para este STC as técnicas de projeto e ajuste existentes para o PID.

A proposta baseia-se na comparação entre a lei de controle do PID e a equação de projeto do STC.

A lei de controle de um controlador PID digital pode ser escrita na forma da velocidade por, Seborg *et al.* (89):

$$\Phi^* = \nabla U(t) - K_c \left\{ e(t) - e(t-1) + \frac{T_s}{T_i} e(t) + \frac{T_d}{T_s} [e(t) - 2e(t-1) + e(t-2)] \right\} = 0 \quad (\text{IV.3.4.4})$$

onde:

$$\nabla U(t) = U(t) - U(t-1) \quad (\text{IV.3.4.5})$$

$$e(t) = W(t) - Y(t) \quad (\text{IV.3.4.6})$$

sendo que T_s é o intervalo de amostragem, K_c , T_i e T_d são os parâmetros de projeto do controlador PID clássico. A função Φ^* pode ser interpretada como uma função objetivo que deve ser zerada a cada intervalo de amostragem.

Pondo as equações (IV.3.4.5) e (IV.3.4.6) na equação (IV.3.4.4) e impondo-se que $W(t) = W(t-1) = W(t-2) \dots$ tem-se:

$$\Phi^* = K_c \left\{ \left[1 + \frac{T_s}{T_i} + \frac{T_d}{T_s} \right] Y(t) - \left[1 + 2 \frac{T_d}{T_s} \right] Y(t-1) + \frac{T_d}{T_s} Y(t-2) - \frac{T_s}{T_i} W(t) \right\} + \{ U(t) - U(t-1) \} \quad (\text{IV.3.4.7})$$

sendo que equação idêntica pode ser obtida fazendo-se $e(t) = -Y(t)$. Usando-se o operador deslocamento $Y(t-1) = q^{-1}Y(t)$ e rearranjando-se a equação (IV.3.4.7), vem:

$$\Phi^*(q^{-1}) = K_c \left\{ \left[\left(1 + \frac{T_s}{T_i} + \frac{T_d}{T_s} \right) - \left(1 + 2 \frac{T_d}{T_s} \right) q^{-1} + \frac{T_d}{T_s} q^{-2} \right] Y(t) - \frac{T_s}{T_i} W(t) \right\} + \{ 1 + q^{-1} \} U(t) \quad (\text{IV.3.4.8})$$

Definindo-se:

$$P^*(q^{-1}) \equiv K_c \left\{ \left[1 + \frac{T_s}{T_i} + \frac{T_d}{T_s} \right] - \left[1 + 2 \frac{T_d}{T_s} \right] q^{-1} + \frac{T_d}{T_s} q^{-2} \right\} \quad (\text{IV.3.4.9})$$

$$R^*(q^{-1}) \equiv K_c \left(\frac{T_s}{T_i} \right) \quad (\text{IV.3.4.10})$$

$$Q^*(q^{-1}) \equiv 1 - q^{-1} \quad (\text{IV.3.4.11})$$

e pondo na equação (IV.3.4.8) tem-se:

$$\Phi^*(q^{-1}) = P^*(q^{-1})Y(t) - P^*(q^{-1})W(t) + Q^*(q^{-1})U(t) \quad (\text{IV.3.4.12})$$

Desta maneira, o valor de $U(t)$ é calculado impondo-se que $\Phi^*(q^{-1})$ seja igual a zero em cada intervalo de amostragem.

Uma comparação entre a equação (IV.3.4.12) e a equação (IV.3.3.8) do desenvolvimento do STC, mostra que, para as mesmas serem idênticas, ou seja, $\psi^*(q^{-1}) = \Phi^*(q^{-1})$, é necessário que $Y^*(t+Tm|t)$ seja igual a $Y(t)$ e que:

$$P(q^{-1}) = P^*(q^{-1}) \quad (\text{IV.3.4.13})$$

$$Q(q^{-1}) = Q^*(q^{-1}) \quad (\text{IV.3.4.14})$$

$$R(q^{-1}) = R^*(q^{-1}) \quad (\text{IV.3.4.15})$$

Portanto, ao se definir $P(q^{-1})$, $Q(q^{-1})$ e $R(q^{-1})$ através das equações acima, impõem-se características do PID a um STC.

Porém, este ajuste determina algumas limitações ao STC, visto que com outros polinômios, diferentes dos obtidos neste método de ajuste, pode-se obter controladores que tenham desempenho superior. Por exemplo, $Q(q^{-1})$ definido pela equação (IV.3.4.11) introduz uma penalização na ação de controle; no entanto, não permite uma ponderação, como se consegue com a função objetivo definida pela equação (IV.3.1.2), ou ainda, definindo-se $Q(q^{-1}) = \lambda^*(1 - q^{-1}) / (1 - \alpha^* q^{-1})$, onde α^* é uma constante. Para estes casos, o aumento de λ^* torna a ação de controle menos rigorosa, enquanto $1 - q^{-1}$ fornece ação integral para eliminar desvios após mudanças de *set-point* e perturbações do tipo carga.

A escolha de $R(q^{-1})$ pela equação (IV.3.4.10) não permite implementar uma trajetória de referência, como pode ser conseguido, como por exemplo, com o GPC. $R(q^{-1})$ pode ser selecionado para fornecer um filtro ao *set-point*, com isso, se um degrau é indesejado, uma mudança mais gradual pode ser conseguida especificando-se $R(q^{-1})=r/(1-r_1 q^{-1})$, onde r e r_1 são constantes. r_1 determina a rapidez da resposta exponencial do filtro e r deve ser ajustado para que $P(q^{-1})$ e $R(q^{-1})$ tenham o mesmo ganho no estado estacionário. O mesmo pode-se dizer da escolha de $P(q^{-1})$ que fica limitado, com o método proposto, a um filtro de 2ª ordem,.

Ainda em relação às limitações impostas pela proposta, o que se pretende é, apenas, um ajuste inicial, para que se possa evoluir para um controlador mais complexo, caso seja necessário. Deve-se observar que não existe um método quantitativo que permita definir os parâmetros do tipo λ^* , α^* , r e r_1 acima mencionados. Por outro lado, com este ajuste garante-se as características de um PID aliadas à adaptação do STC, observando-se que a maioria das plantas industriais operam com controladores PID.

No próximo capítulo apresenta-se a validação do modelo matemático utilizado neste trabalho.

V - VALIDAÇÃO DO MODELO E ESTRATÉGIA PARA CONTROLE DAS PROPRIEDADES POLIMÉRICAS

Para facilitar a apresentação, dividiu-se este capítulo em duas partes: a primeira apresenta a validação do modelo matemático para o processo de polimerização do estireno, desenvolvido no capítulo IV. A segunda parte apresenta a estratégia aplicada para determinar as condições ótimas de operação e para definição da função objetivo desejada.

V.1 - Validação do modelo matemático do processo de polimerização

Uma estratégia de controle das propriedades do polímero determinada a partir de um modelo matemático somente poderá ser considerada se seus parâmetros forem consistentes ou se houver uma validação experimental.

Devido ao grande número de trabalhos publicados, pode-se afirmar que a etapa de verificação do modelo é desnecessária. Uma comparação entre os resultados das simulações do modelo com os dados publicados na literatura deveria ser suficiente para mostrar se o este é bom ou não. Porém, nos trabalhos que abordam a modelagem matemática de sistemas poliméricos há uma grande controvérsia em relação aos parâmetros cinéticos da reação de polimerização do estireno.

Devido a esta disparidade, realizaram-se testes experimentais para verificação de quais são os valores mais confiáveis dos parâmetros que descrevem o sistema.

As condições de condução da reação estão na tabela (V.1.1):

Tabela (V.1.1). Condições de condução da reação para validação do modelo.

Reagente	Quantidade
Estireno	1,8 litros
Água desmineralizada	3,2 litros
Peróxido de Benzoila (iniciador)	0,0173 moles/litro
Ortofosfato tri-cálcico (agente de suspensão)	10,5 g

O procedimento de reação é descrito pelos seguintes passos:

1. Adição de água desmineralizada e agente de suspensão;
2. Início do aquecimento;
3. Adição do estireno;
4. Adição do peróxido de benzoila à 88 °C;
5. Manutenção da temperatura e agitação;
6. Realização das análises de cromatografia de permeação de gel para determinação de peso molecular, polidispersão e conversão.

A reação de polimerização em suspensão do estireno é realizada em duas etapas: a primeira é realizada a temperaturas inferiores a 100 °C e a pressão atmosférica, onde são definidas as propriedades do polímero e ocorre o maior consumo de monômero. Na segunda etapa, adicionam-se agentes de expansão e um segundo iniciador para completar

a conversão. A adição do agente de expansão, geralmente pentano, eleva a pressão do reator. Este segundo iniciador atua a temperatura mais elevadas, onde também ocorre a impregnação das pérolas pelo agente de expansão. O produto final é o poliestireno expansível (EPS) na forma de pequenas pérolas. Este trabalho limita-se ao estudo da primeira etapa de reação, que é considerada crítica, em termos da qualidade do polímero a ser produzido.

A retirada de uma amostra quando o tempo de reação atinge o valor desejado permite obter, através de análise cromatográfica, as características do polímero produzido.

A média dos resultados experimentais alcançados nos testes estão apresentados na tabela (V.1.2):

Tabela (V.1.2). Média dos resultados experimentais alcançados nos testes.

Parâmetro	Valor
Conversão	89,2 %
Peso molecular médio ponderado	231.016
Polidispersão	2,010

A figura (V.1.1) mostra a análise de cromatografia de permeação de gel realizada em uma das amostras.

A partir dos os valores experimentais, buscou-se, na literatura, os parâmetros que descrevessem de forma realista o processo. Os parâmetros que melhor representam o comportamento estão representados abaixo, Takamatsu *et al.*(88), Kalfas *et al.*(93), Schuler & Suzhen (85), Kim (88,89):

$$\rho_m = 919,3 - 0,665 (T-273,15)$$

$$K_d = 1,027 \times 10^{16} \exp(-30/RT)$$

$$K_{to} = 2,646 \times 10^{11} \exp(-2,268/RT)$$

$$f_o = 0,5$$

$$\rho_p = 992,6 - 0,265(T-273,15)$$

$$K_f = 1,422 \times 10^6 \exp(-7,816/RT)$$

$$K_p = 1,422 \times 10^9 \exp(-7,06/RT)$$

$$PM = 104,14 \text{ g/gmol}$$

Com estes parâmetros realizou-se uma simulação a nível computacional do modelo desenvolvido no capítulo IV. Para simulação utilizou-se um computador marca IBM, modelo SP2-CW, localizado no Núcleo de Processamento de Dados/NPD/UFSC. A tabela (V.1.3) mostra uma comparação entre os resultados experimentais e os simulados:

Tabela (V.1.3). Comparação entre os resultados experimentais e os simulados.

Parâmetro	experimental	modelo	erro (%)
conversão	0,892	0,898	0,67
peso molecular médio ponderado	231.016	246.815	6,84
polidispersão	2,01	2,099	4,43
tempo de reação	263 min	263 min	-

Considerando-se que os erros entre os valores experimentais e simulados são aceitáveis, definiu-se estes parâmetros para serem utilizados no modelo do reator e na estratégia de otimização proposta. Desta forma, as condições ótimas de reação foram determinadas utilizando-se o modelo matemático e o método de Powell. Este procedimento está descrito no item V.2.

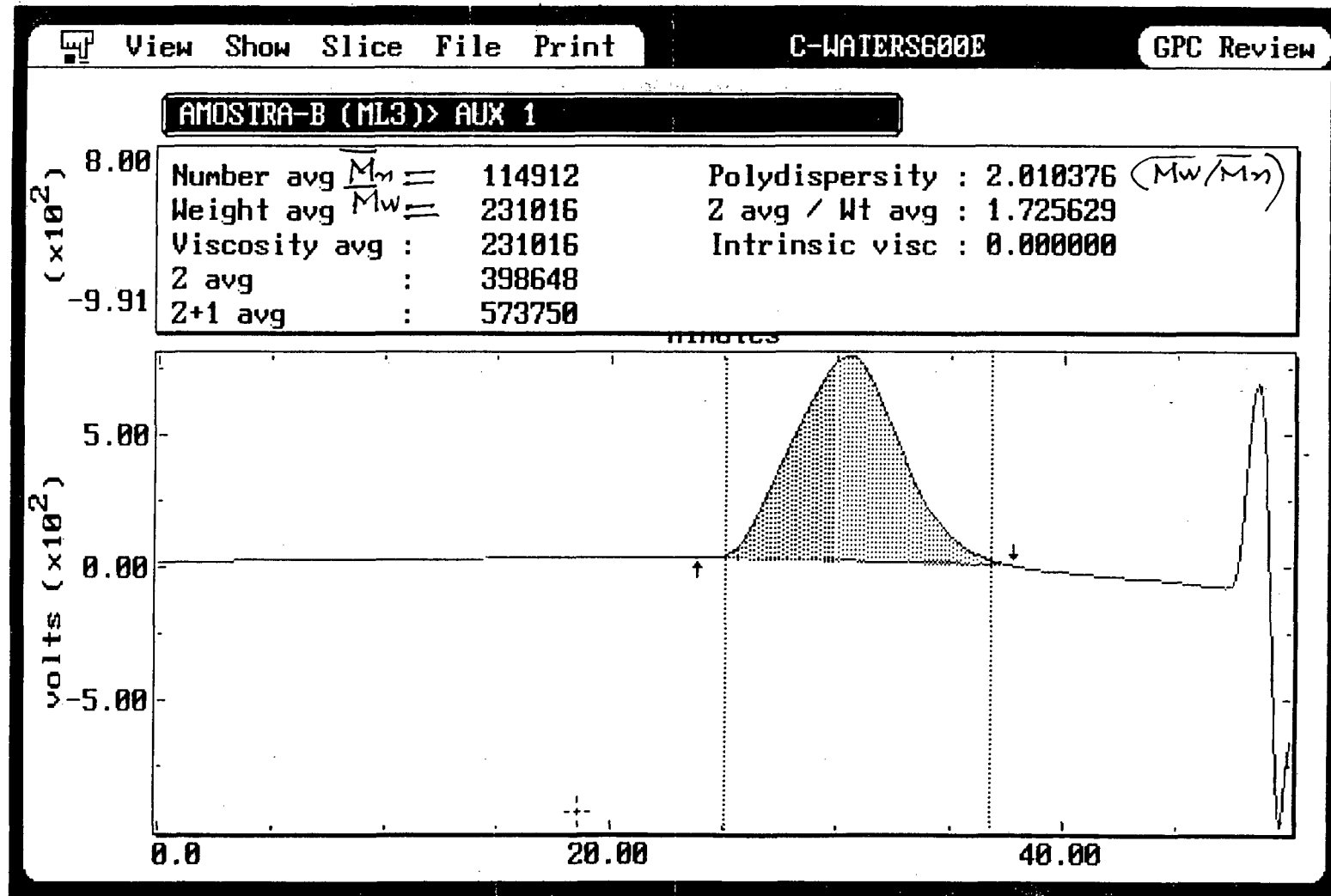


Figura (V.1.1). Análise de cromatografia de permeação realizada em uma das amostras para validação do modelo.

V.2 - Estratégia de controle das propriedades poliméricas

Como em qualquer otimização, a definição da função objetivo a ser minimizada é fundamental. Principalmente em reatores de polimerização em batelada, vários fatores podem ser considerados e ponderados em uma função objetivo. A discussão da influência destes fatores é discutida a seguir.

A possibilidade de se controlar as propriedades do polímero, como distribuição de peso molecular e índice de polidispersão, são fundamentais na definição da qualidade do produto final. A distribuição de peso molecular e o índice de polidispersão estão intimamente ligados às propriedades mecânicas do polímero.

Além do controle destas propriedades, outros fatores muito importantes e que, por sua vez, estão ligados ao custo de produção, são a conversão e o tempo de ciclo de batelada. Porém, entre estes parâmetros existe um compromisso: acima de uma certa conversão um pequeno incremento pode tornar a operação inviável economicamente devido ao tempo requerido para que isto ocorra.

Tanto as propriedades do polímero, como a conversão e o tempo de batelada, são fundamentalmente dependentes da temperatura de processamento e concentração de iniciador utilizada.

Supondo uma concentração de iniciador fixa e baixa temperatura de reação, polímeros de elevado peso molecular podem ser obtidos. Por outro lado, uma temperatura relativamente alta pode levar à produção de um material de peso molecular inferior.

Manter sob controle a conversão, tempo de batelada e propriedades do polímero ao mesmo tempo, não é uma tarefa fácil. O controle sobre as propriedades poliméricas, com a máxima conversão possível, pode levar à um tempo demasiadamente longo de batelada. Já o controle sobre a conversão e tempo de ciclo, inevitavelmente, leva à produção de produtos fora de especificação.

Muitos autores têm desenvolvido estratégias objetivando o alcance da situação ótima, ou seja, controle sobre as propriedades com o máximo de conversão e tempo de ciclo de batelada mínimo. A maioria destes trabalhos aborda o problema através do Princípio de Máximo de Pontryagin, Sacks *et al.*(73) e Wu *et al.* (82), propondo que a reação seja conduzida segundo um perfil de temperatura. Outros trabalhos utilizam o Filtro de Kalman para, através de uma variável de fácil medição, predizer as propriedades do polímero, agindo sobre o sistema quando estas necessitarem de correção, Schuler & Suzhen (85), Adebekun & Schork (89.a,b), Henderson & Cornejo (89), Dimitratos *et al.* (91), Kozub & MacGregor (92.a,b), Ellis *et al.* (94), Wang *et al.* (95). Outros ainda propõem que a polimerização seja conduzida sob um perfil de temperatura e de iniciador, Takamatsu *et al.* (88), Chang & Lai (92). Porém, na maioria dos casos, o controle é realizado somente sobre dois dos objetivos, penalizando o terceiro.

No caso da condução da reação segundo um perfil de temperatura, grande parte dos trabalhos limita-se à simulação computacional da estratégia, sendo poucos os que apresentam validação experimental. Destes que apresentam dados experimentais, os dados geralmente foram obtidos em reatores em escala laboratorial, de pequenas dimensões, em condições de agitação favoráveis e sem gradientes de temperatura. A nível industrial, um reator de polimerização em batelada possui volume de 20.000 litros ou mais, onde gradientes de temperatura, condições não-ideais de agitação e variações nos coeficientes de troca térmica não podem ser considerados desprezíveis. Um sistema deste porte submetido a um perfil de temperatura certamente estará sujeito ao surgimento de pontos quentes, não uniformidade nas propriedades poliméricas e

instabilidade de operação, principalmente se a reação for conduzida em emulsão ou suspensão. Além disso, variações na temperatura dependem das limitações físicas dos equipamentos. Porém, temperaturas elevadas no início ou no fim da reação, em alguns casos, costumam ser úteis para evitar o aumento desnecessário da polidispersão.

Por outro lado, seguir um perfil de adição de iniciador torna-se difícil devido às condições de agitação não-ideais, ocorrendo gradientes de concentração no meio reacional, novamente recaindo-se sobre o problema de obtenção de produtos fora de especificação.

Quando estas duas técnicas são combinadas pode-se dizer que os problemas operacionais descritos acima, são somados, embora sejam válidas para reatores em escala laboratorial

Procurando obter uma estratégia mais realista com as condições de operação à nível industrial, aplicou-se o algoritmo de otimização de Powell, Kuester & Mize (73), que está descrito no capítulo IV, para obtenção das condições ótimas de operação que levem à produção de um polímero com propriedades e conversão pré-especificados, limitando-se a reação a um tempo máximo. Basicamente, o processo de otimização utilizado pode ser descrito pelos seguintes passos:

1. Especificação das variáveis a serem otimizadas: temperatura e concentração de iniciador;
2. Especificação da função objetivo a ser minimizada: peso molecular médio ponderado e polidispersão;
3. Imposição das restrições: uma dada conversão, x , deve ser alcançada mas o tempo de reação não deverá ultrapassar um tempo máximo, t .

O fluxograma apresentado na figura (V.2.1) descreve a estratégia de otimização aplicada.

Como função objetivo definiu-se:

$$F = [(\mu_w - \mu_{wdes}) / \mu_{wdes}]^2 + [(P_D - P_{Ddes}) / P_{Ddes}]^2 \quad (V.2.1)$$

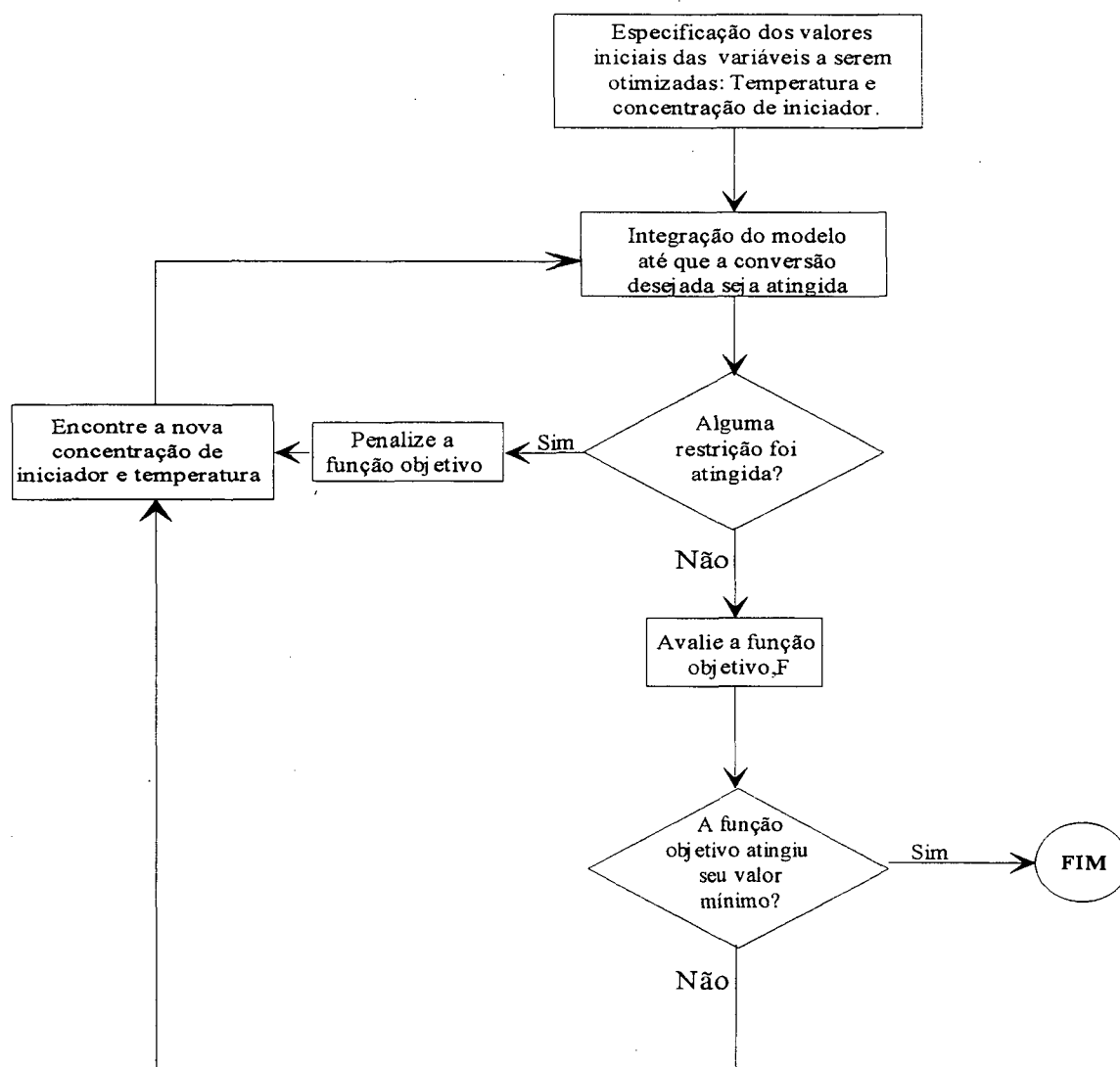


Figura (V.2.1). Fluxograma da estratégia de otimização.

onde F é a função objetivo, μ_w o peso molecular médio ponderado e μ_{wdes} o peso molecular médio ponderado desejado. P_D a polidispersão e $PDdes$ a polidispersão desejada.

Industrialmente, a faixa de interesse de peso molecular para produção de poliestireno expandido é bastante variada, dependendo da aplicação à que se destina. A polidispersão de interesse está entre 2 e 4, Odian (93). Na primeira etapa de reação geralmente a conversão alcançada está entre 80 e 90%, num tempo de reação máximo de 5 horas (300 min). Porém, este tempo pode ser maior, dependendo da conversão e distribuição de peso molecular desejada nesta etapa da reação.

Caso a temperatura ultrapasse 100°C, a função objetivo é penalizada, neste caso, multiplicando-se seu valor por 10.000, indicando que os parâmetros estão ruins, e uma nova busca é realizada. Esta restrição é imposta para que as condições de operação sejam mantidas de maneira semelhantes às industriais. No caso da obtenção de polímeros com peso molecular relativamente baixo, se o tempo de processamento ultrapassar o tempo máximo (5 horas), a função objetivo também é penalizada da mesma forma. Assim, definiu-se, para validação da estratégia, tabela (V.2.1):

Tabela (V.2.1). Parâmetros desejados na otimização

Parâmetro	Valor
Conversão desejada	87 %
Tempo máximo de reação	300 min
Peso molecular médio ponderado desejado	275.000
Polidispersão desejada	2,0

Como valores iniciais de temperatura e concentração de iniciador, empregaram-se os valores utilizados na validação do modelo matemático do processo, tabela (V.2.2):

Tabela (V.2.2). Valores iniciais para a otimização.

Parâmetro	Valor
Temperatura de reação	88 °C
Concentração de iniciador	0,0173 moles/litro
Limite de convergência das variáveis indepententes	0.0001
Tamanho máximo do passo de busca	1

As condições ótimas determinadas pela estratégia estão na tabela (V.2.3), e foram testadas na planta piloto. Os resultados experimentais encontram-se no capítulo VI.

Tabela (V.2.3) Condições ótimas determinadas pela otimização.

Parâmetro	Valor
Temperatura de reação	90,75 °C
Concentração de iniciador	0,0106 moles/litro
Tempo de reação	216 min
Conversão	87 %
Peso molecular médio ponderado	275.960
Polidispersão	2,039
Valor da função objetivo	$3,8654 \cdot 10^{-4}$

Para ilustrar a aplicação do método de otimização proposto determinou-se outras condições de operação que se encontram na tabela (V.2.4), onde x é a conversão, μ_w o peso molecular médio ponderado, P_D a polidispersão, T a temperatura, t o tempo, $[I_0]$ a concentração inicial de iniciador e F o valor da função objetivo.

Tabela (V.2.4). Diversas condições de operação determinadas pela estratégia.

	$x, \%$	μ_w	P_D	T (°C)	$[I_0], \text{mol/l}$	t, min	F
desejado	85	280.000	2,0				
determinado		280.009	2,02	91,61	0,0105	155	$0,106 \times 10^{-3}$
desejado	85	300.000	2,0				
determinado		299.818	2,02	87,8	0,01	201	$0,916 \times 10^{-4}$
desejado	90	180.000	2,2				
determinado		179.988	2,2	88,25	0,0044	149	$0,367 \times 10^{-7}$
desejado	90	250.000	2,0				
determinado		249.998	2,02	99,41	0,00890	368	$0,621 \times 10^{-4}$
desejado	90	250.000	1,8				
determinado		252.039	2,01	98,65	0,0090	324	$0,144 \times 10^{-3}$
desejado	90	280.000	2,0				
determinado		280.066	2,03	90,5	0,0094	358	$0,355 \times 10^{-3}$
desejado	90	300.000	2,00				
determinado		300.351	2,00	93,61	0,0660	512	$0,239 \times 10^{-5}$
desejado	90	300.000	2,2				
determinado		306.278	2,12	74	0,0224	649	$0,438 \times 10^{-5}$

Como pode ser observado na tabela acima, nas otimizações visando-se a obtenção de uma conversão de 90%, as restrições no tempo de processamento não foram consideradas. A nível industrial, 90% de conversão preferencialmente é alcançado na segunda etapa de reação.

VI - RESULTADOS E ANÁLISES

Neste capítulo apresentam-se os resultados experimentais obtidos no controle das propriedades do polímero e no controle da temperatura do reator sem reação química. Os experimentos de controle da temperatura no reator sem reação química serviram para teste do controlador, buscando-se obter um ajuste eficiente para todo o ciclo de operação.

Após o ajuste do controlador, realizaram-se os testes de polimerização nas condições determinadas no capítulo V.

A apresentação deste capítulo é dividida em duas partes: controle da temperatura do reator sem reação e na segunda parte, com reação.

VI.1 - Controle da temperatura do reator sem reação

Conforme mostrado no capítulo II, a melhor partida para um reator que opera em regime de batelada, é aquela que atinge a temperatura desejada no menor tempo possível sem, no entanto, apresentar sobreelevação. A existência de sobreelevação aumenta os riscos de disparo da reação e produção de polímero fora de especificação, colocando em risco, também, a estabilidade da suspensão.

Neste item verifica-se o desempenho do controlador auto-ajustável com seus parâmetros ajustados a partir de um controlador PID, chamado neste trabalho de STC-PID. Os testes experimentais foram realizados no reator sem reação química, somente com o aquecimento de água. Para esta operação, utilizou do vapor fornecido por uma caldeira elétrica, com pressão oscilando entre 4,5 e 6,0 kgf/cm². Detalhes da unidade piloto estão apresentados no capítulo III. A figura (VI.1.1) mostra o esquema do sistema de controle do reator piloto.

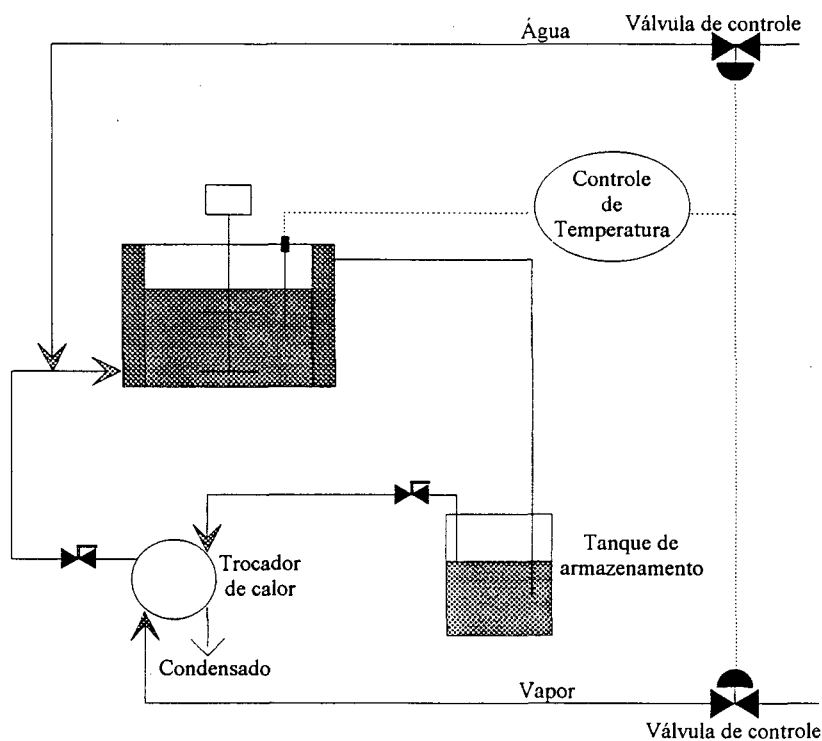


Figura (VI.1.1). Sistema de controle do reator piloto.

Como pode ser visto pelo diagrama de blocos da malha de controle, figura (III.2.2), o sistema está sujeito a inúmeras perturbações: oscilação na pressão de vapor da caldeira, variações na pressão, vazão e temperatura da água da rede hidráulica, além de ocorrerem mudanças na temperatura ambiente durante os testes.

Optou-se por um controlador PI para o ajuste do STC. Os parâmetros do controlador PI foram definidos buscando-se um caráter conservativo, apêndice F:

$$K_c = 1 \text{ } ^\circ\text{C/V}$$

$$T_i = 200 \text{ s}$$

A variação da temperatura do reator foi modelada com um sistema de primeira ordem com tempo morto, T_m , de 40 segundos, apêndice E, cujo valor foi considerado na equação (IV.3.1.5). $n=1$, $T_m = 4$ e $m=1$ definem a ordem dos polinômios F, G e H do STC. Os polinômios P, Q e R foram obtidos a partir dos parâmetros do PI. O tempo de amostragem utilizado foi de 10 segundos.

$$P(q^{-1}) = (210/200 - q^{-1}) \quad (\text{VI.1.1})$$

$$Q(q^{-1}) = 1 - q^{-1} \quad (\text{VI.1.2})$$

$$R(q^{-1}) = (10/200) \quad (\text{VI.1.3})$$

Utilizou-se um fator de esquecimento, λ_e , de igual a 0,97 para o algoritmo de estimação de parâmetros (mínimos quadrados recursivo). Testes realizados com outros valores de λ_e mostraram que este parâmetro não altera significativamente a qualidade do controle de temperatura utilizado neste trabalho.

Para simular a carga do estireno, que se encontra sob refrigeração à temperatura de 2°C, realizou-se um teste carregando-se o reator com 4,2 litros de água e ajustando-se a referência para 90,75°C. Quando o sistema atingiu a temperatura de referência, adicionou-se 1,8 litros de água à temperatura de 2°C. A figura (VI.1.2) mostra a temperatura do reator sob a ação do STC-PI, com seus parâmetros dados pelas

equações (VI.1.1-3) e a figura (VI.1.3) mostra o gráfico das variáveis manipuladas, vazão de água de refrigeração e de vapor.

O STC-PI apresentou uma boa partida, levando a temperatura do reator de 40°C para o valor de referência, 90,75 °C com apenas 0,5°C de sobrelevação. Com a introdução brusca da perturbação pela adição de água gelada, o controlador respondeu rapidamente, embora com uma sobrelevação de 1,5 °C. A oscilação que pode ser observado no gráfico da figura (VI.1.2) em torno do valor de referência deve-se à flutuação da vazão da rede hidráulica e na pressão de vapor da caldeira, principalmente.

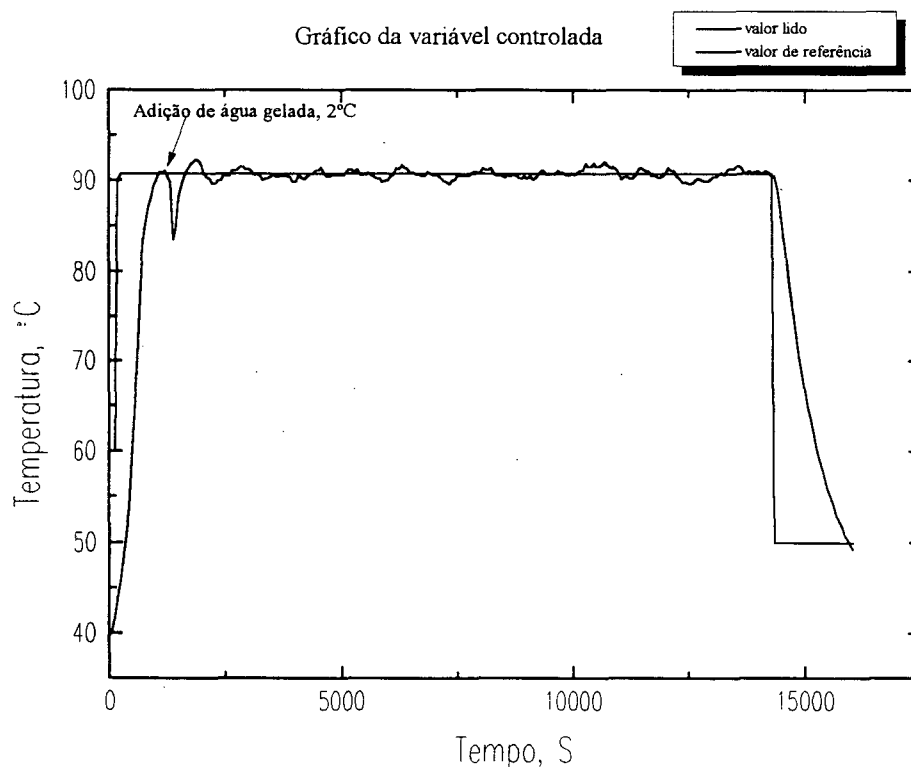


Figura (VI.1.2). Gráfico da variável controlada.

Durante a realização do teste, a vazão água variou de 0,4 à 0,7 m³/h e sua pressão de 0,7 à 1,3 atm. No caso da caldeira, cuja fonte térmica são resistências de 220 V, a tensão da rede elétrica variou de 180 à 225 V. O controle de pressão desta caldeira é realizado por um controlador *on-off* operando entre 4,0 e 6,5 atm.

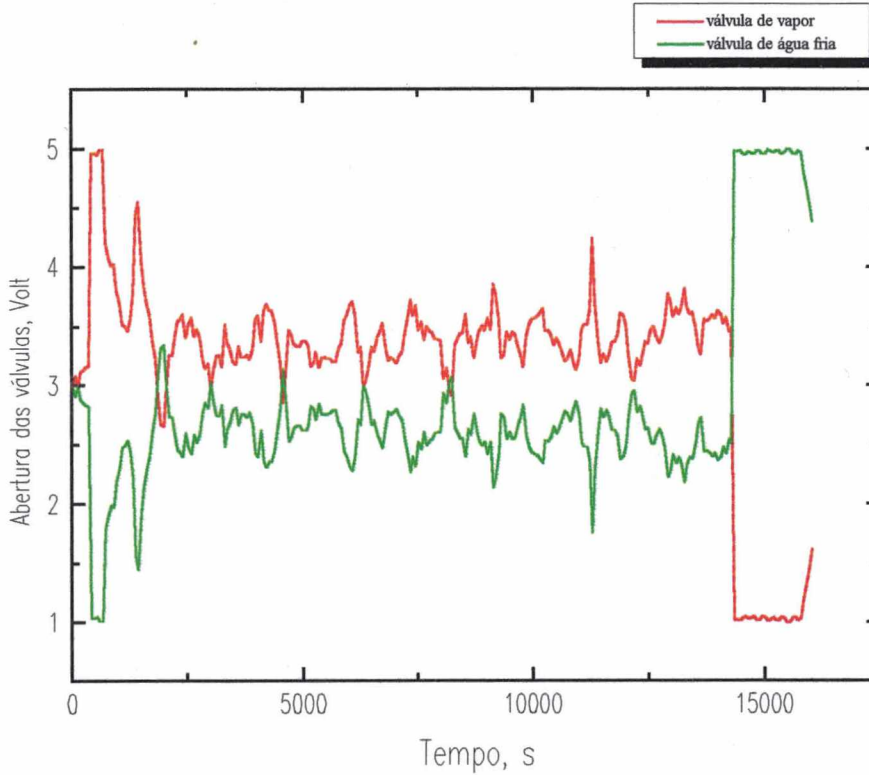


Figura (VI.1.3). Gráfico das variáveis manipuladas.

Em relação à sobrelevação ocorrida na ocasião da introdução da perturbação, observa-se que esta ocorreu antes de haver uma convergência nos parâmetros dos coeficientes dos polinômios $F(z^{-1})$, e $G(z^{-1})$. As figuras (VI.1.4-5) mostram os gráficos dos valores estimados para estes coeficientes.

Apesar das oscilações, o STC-PI obteve um bom desempenho. A figura (VI.1.6) mostra que o controlador trabalhou próximo das condições ótimas, ou seja, ψ^* , apesar do grande número de perturbações a que o sistema foi submetido.

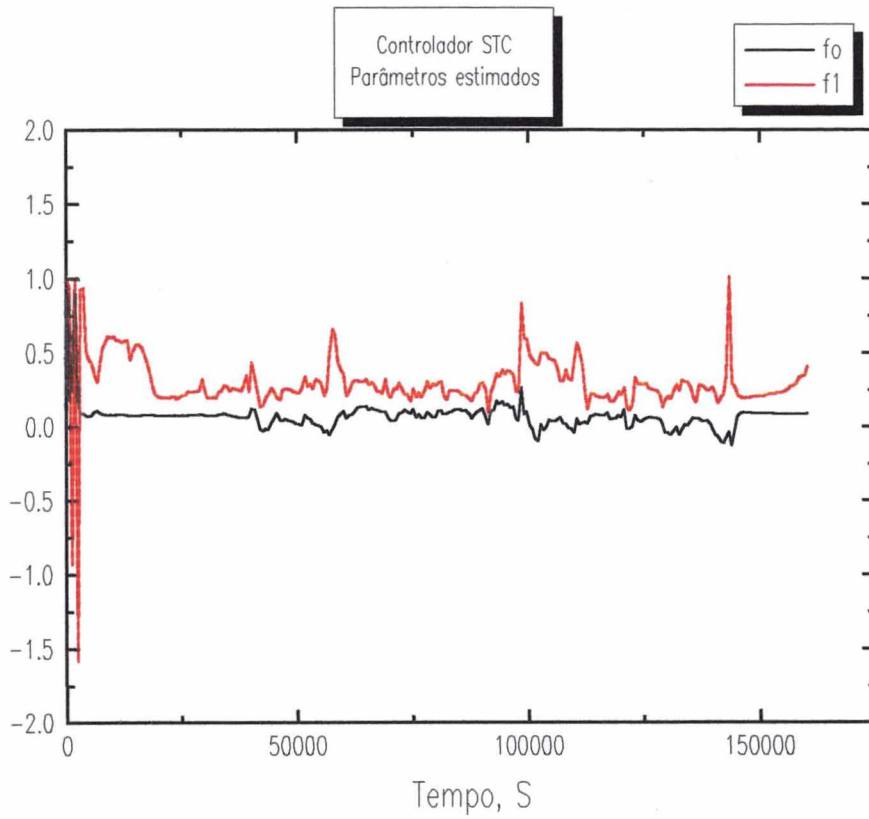


Figura (VI.1.4). Coeficientes de $F(z^{-1})$.

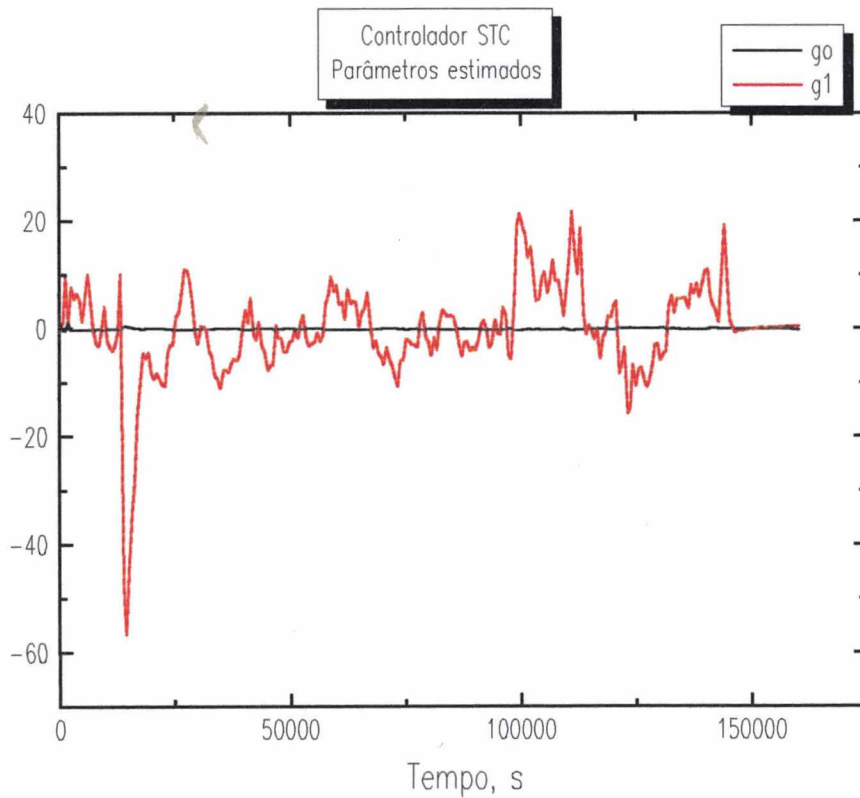


Figura (VI.1.5). Coeficientes de $G(z^{-1})$.

Na equação de projeto do STC-PID, equação (IV.3.3.12), observa-se que ϕ leva em consideração, além da saída da medida do processo, a referência e a ação de controle. Assim, enquanto não se atinge o valor desejado para a temperatura do reator, não se tem um erro de estimativa pequeno e, conseqüentemente, o traço de P é mantido com valores altos, conforme mostrado na figura (IV.1.7).

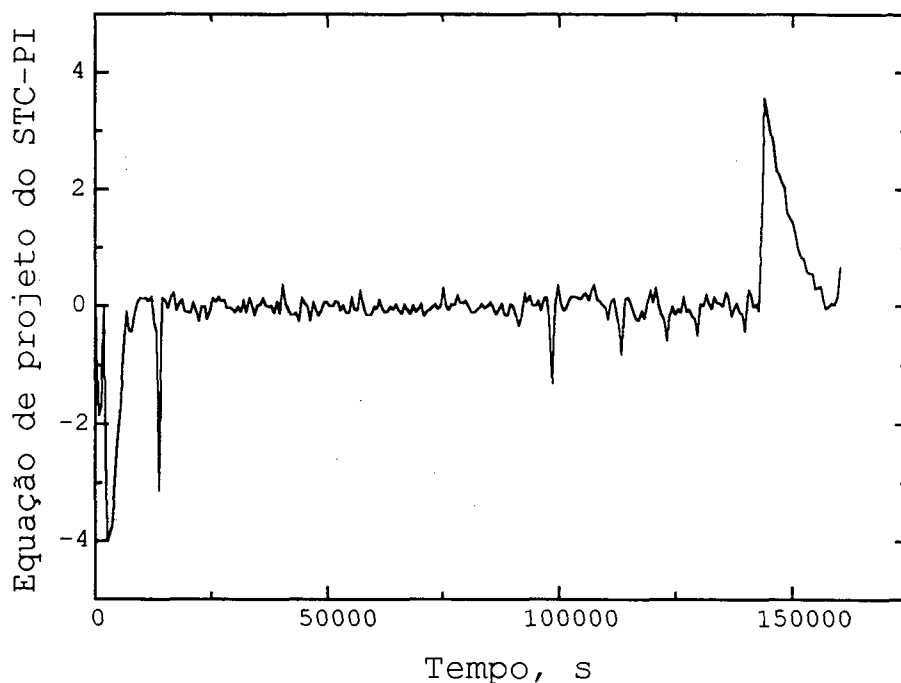


Figura (VI.1.6). Equação de projeto do STC-PI, ϕ .

Em relação ao ajuste do controlador, a escolha de P, Q e R definem a dinâmica para se atingir o valor de referência. De acordo com o método de ajuste proposto por Bolzan (91), estes polinômios são obtidos a partir da regra de ajuste de um PID, que no caso, foi ajustado com parâmetros bastante conservativos.

O teste mostrou que o STC-PI apresentou um desempenho bastante satisfatório, embora possa ser melhorado se as oscilações da caldeira e na vazão de água da rede hidráulica forem reduzidas.

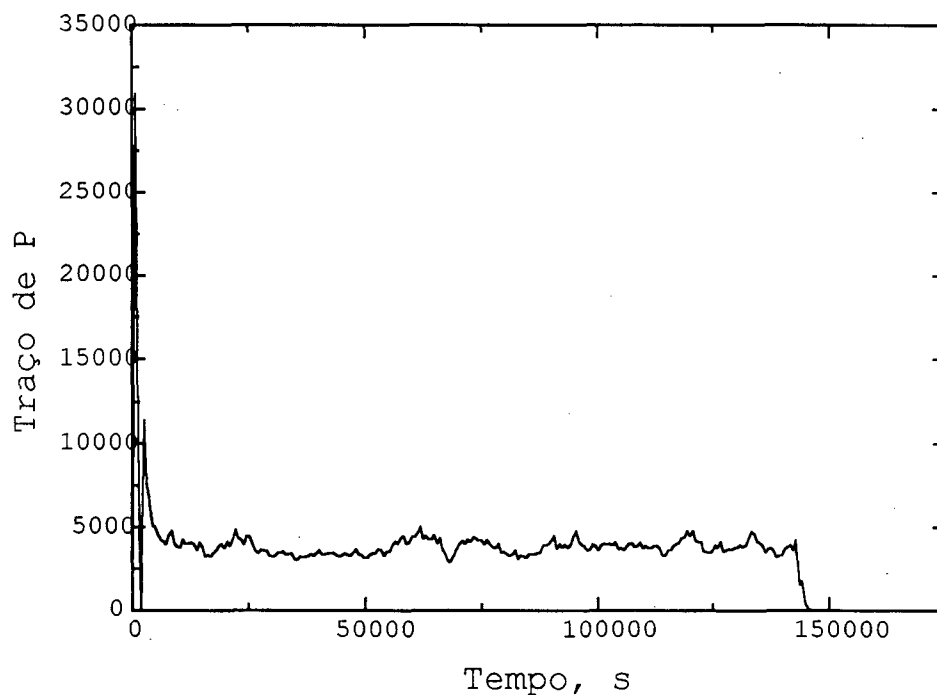


Figura (VI.1.7). Traço de P.

VI.2 - Controle do reator operando nas condições ótimas de processamento

Como mencionado anteriormente, as condições de operação do reator influenciam as propriedades do polímero. Estas propriedades estão intimamente ligadas à qualidade do produto final.

Neste item apresentam-se os resultados obtidos com o reator operando nas condições ótimas de operação, visando a produção de poliestireno com propriedades pré-definidas, juntamente com a análise do desempenho do controlador utilizado.

Um reator operando em regime de batelada possui fases distintas de operação, o que exige muito de um sistema de controle. No caso de um reator de polimerização, o controlador deverá ser capaz de levar os reagentes até a temperatura ótima de reação no menor tempo possível e sem sobrelevação, manter a temperatura constante durante a fase de reação e propiciar um rápido resfriamento dos produtos. Quando a reação processada é de polimerização, as condições são mais severas, pois esta geralmente possui características bastante exotérmicas.

No item anterior, quando se operou o reator carregado somente com água, apesar das inúmeras perturbações a que o sistema está sujeito, o controlador apresentou um desempenho satisfatório.

Para validação da estratégia de controle das propriedades poliméricas, operou-se o reator com a reação de polimerização do estireno em suspensão, de acordo com as condições ótimas determinadas no capítulo V. As condições de operação, determinadas na etapa de otimização estão na tabela(VI.2.1) e as características do poliestireno desejadas para as condições de operação acima são dadas na tabela (VI.2.2).

O procedimento de operação pode ser descrito pelos seguintes passos:

1. Carga da água desmineralizada à temperatura ambiente (29°C);
2. Adição do ortofosfato tri-cálcico;
3. Ajuste da temperatura de referência para 90,75 °C;
4. Quando a temperatura da água atingir 87 °C (t=1500 s), adicionar lentamente o estireno;

5. Adição de iniciador quando a temperatura atingir a referência ($t = 2100$ s);
6. Manutenção das condições de operação.

Tabela (VI.2.1). Condições de operação para validação da estratégia.

Condições de operação	Valor
Água desmineralizada	4,2 litros
Estireno	1,8 litros
Peróxido de benzoila	0,0106 mol/litro
Ortofosfato tri-cálcico	10,45 g
Temperatura	90,75 °C
Tempo de reação	216 minutos
Agitação	2.000 RPM

Tabela (VI.2.2). Características do poliestireno desejadas.

Parâmetro	Valor
Peso molecular médio ponderado	275.000
Polidispersão	2,0
Conversão	87 %

O controlador STC-PID foi ajustado de acordo com o teste realizados sem reação química, item (VI.1), ou seja, com os parâmetros da tabela (VI.2.3).

A figura (VI.2.1) apresenta o gráfico da evolução da temperatura da suspensão sob a ação do STC-PI ao longo do teste. A figura (VI.2.2) apresenta os gráficos das variáveis manipuladas.

Tabela (VI.2.3). Parâmetros do STC-PID.

Parâmetro	Valor
K_c	1,0 °C/V
T_i	200 s
n	1
m	1
λ_e	0,97
Tempo morto	40 s
Tempo de amostragem	10 s

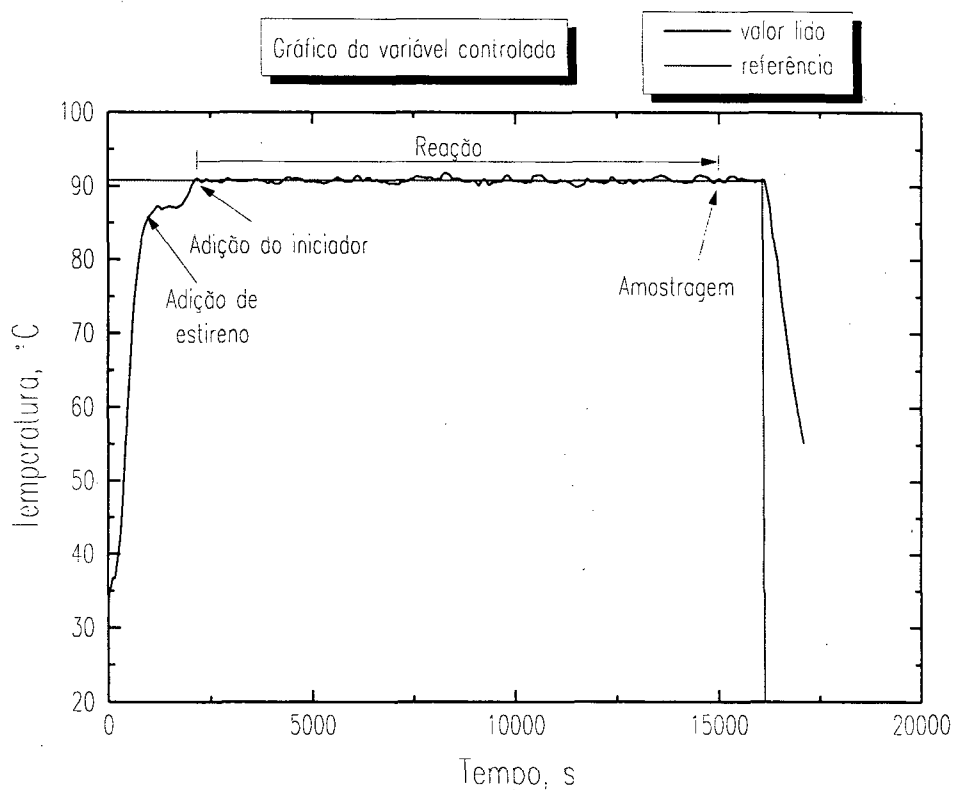


Figura (VI.2.1). Evolução da temperatura da suspensão.

Do gráfico das variáveis manipuladas, figura (VI.2.2), nota-se que ambas as válvulas posicionaram-se rapidamente num ponto de operação. Porém, quando o tempo de processamento atingiu 5.200 s houve uma queda de tensão, fazendo com os que o

o conversor utilizado para converter o sinal de saída da placa de aquisição de dados, volts, para miliampéres falhasse, como está indicado.

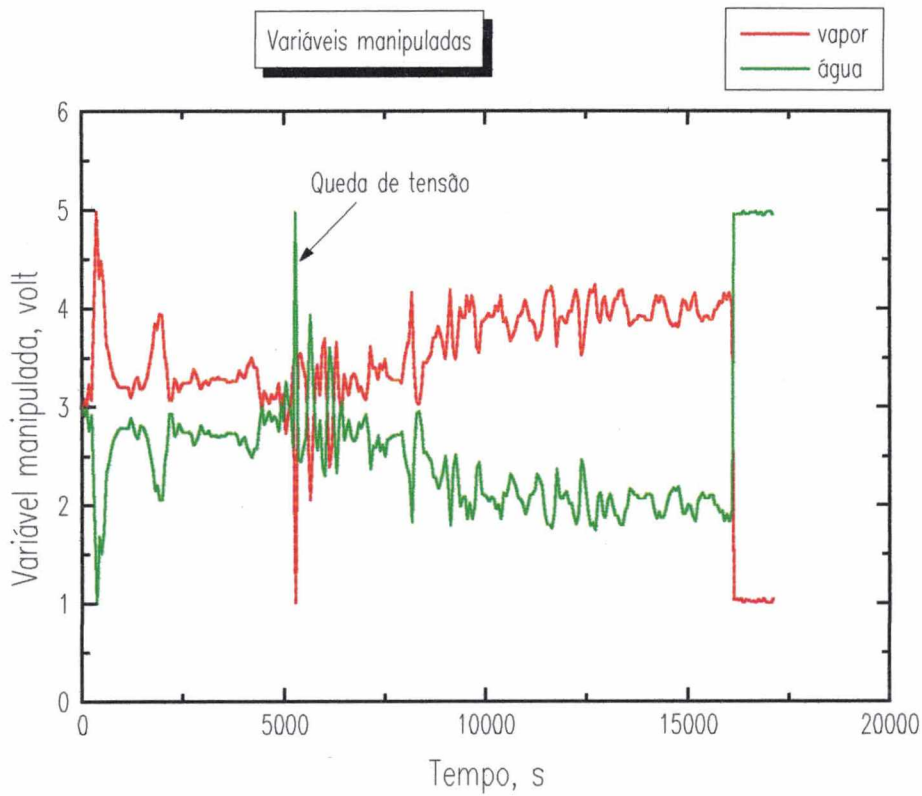


Figura (VI.2.2). Variáveis manipuladas.

Quando a reação atingiu seu valor ótimo, 216 min (12960 s), indicado na figura (VI.2.1), a pérola de poliestireno encontrava-se dura e então realizou-se uma amostragem para análises das propriedades do polímero.

Os resultados da análise de cromatografia de permeação de gel realizada está mostrado na figura (VI.2.3). A tabela (VI.2.4) faz uma comparação entre as propriedades desejadas, as determinadas pela otimização e as conseguida experimentalmente.

Conforme mostrado nesta tabela, há uma pequena diferença entre os valores esperados pela otimização e os obtidos experimentalmente. Porém, estes desvios são aceitáveis.

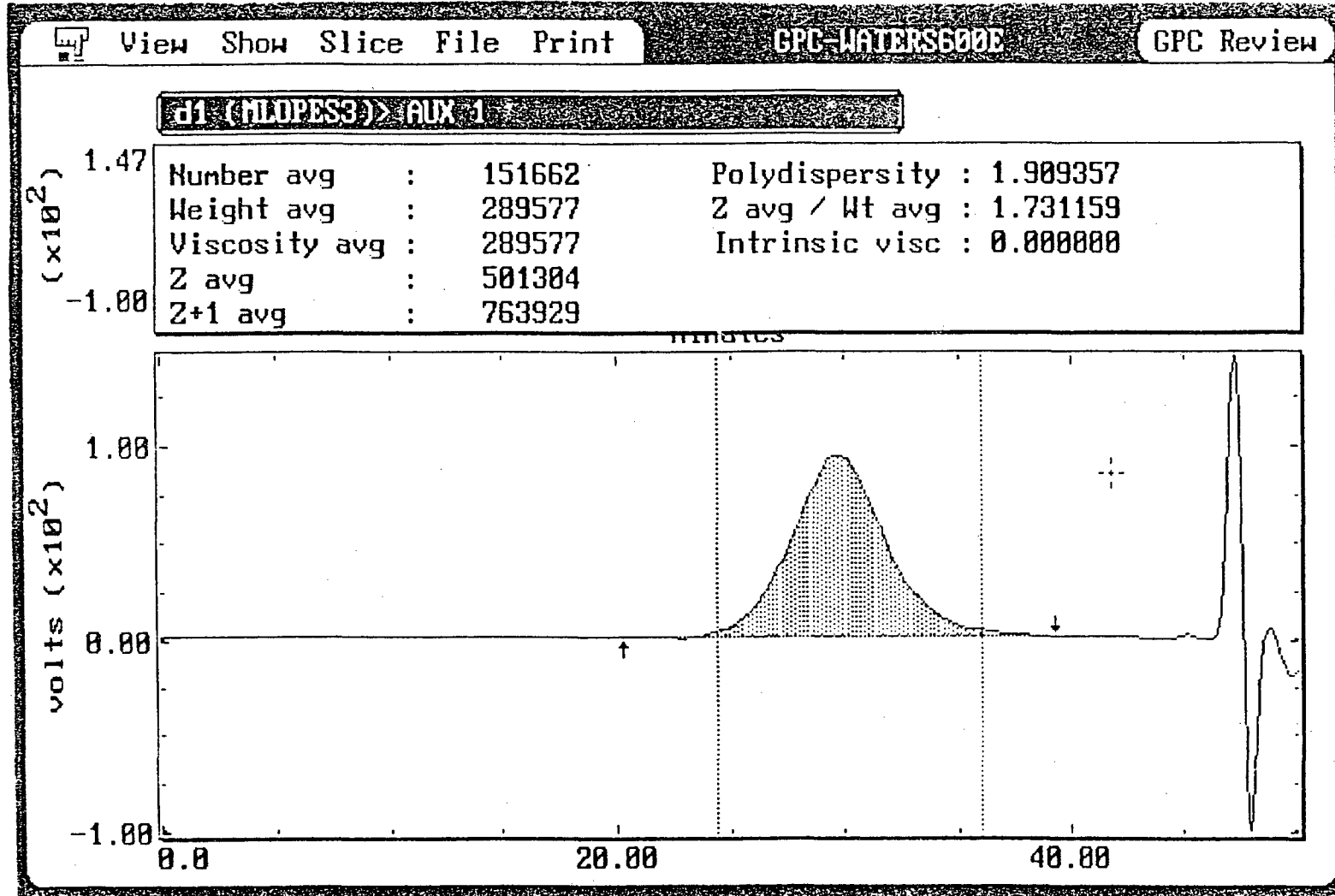


Figura (VI.2.3). Análise de cromatografia de gel da amostra de poliestireno.

Tabela (VI.2.4) Comparação entre as propriedades desejadas, obtidas pela otimização e experimentalmente.

Parâmetro	Valor desejado	Valor otimizado	Valor experimental	Erro % Otimizado x experimental
Polidispersão	2,0	2,039	1,91	6,75
Peso molecular médio ponderal	275.000	275.960	289.577	4,70
Conversão	87 %	87 %	89,79 %	3,11 %
Tempo de reação	216 min	216 min	216 min	-

Os gráficos das figuras (VI.2.4-5) mostram os coeficientes dos polinômios $F(z^{-1})$ e $G(z^{-1})$. Observa-se que os valores estimados para $F(z^{-1})$ convergem rapidamente, embora sofram pequenas variações ao longo da reação. Estas ocorrem para acompanhar as mudanças na dinâmica do processo, como variação na viscosidade do meio reacional e a liberação de calor pela reação.

Os valores dos coeficientes de $G(z^{-1})$ oscilam devido ao grande número de perturbações a que o sistema está sujeito, item VI.1. Pode-se observar, também, que g_0 situa-se muito próximo de zero, indicando que o tempo morto do processo pode ser maior do que o avaliado.

Apesar do caráter oscilatório destas perturbações, às condições severas e à exotermicidade da reação, o controlador trabalhou próximo ao seu valor ótimo, ou seja, $\psi^* = 0$. A figura (VI.2.6) mostra o gráfico da equação de projeto do STC-PI.

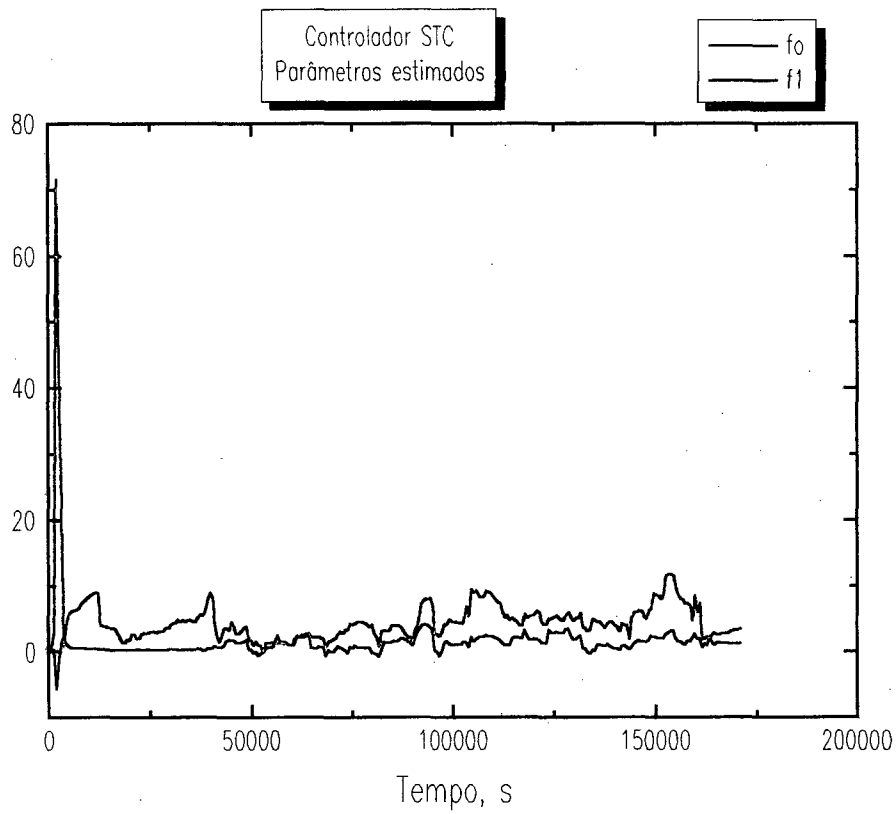


Figura (VI.2.4). Coeficientes de $F(z^{-1})$.

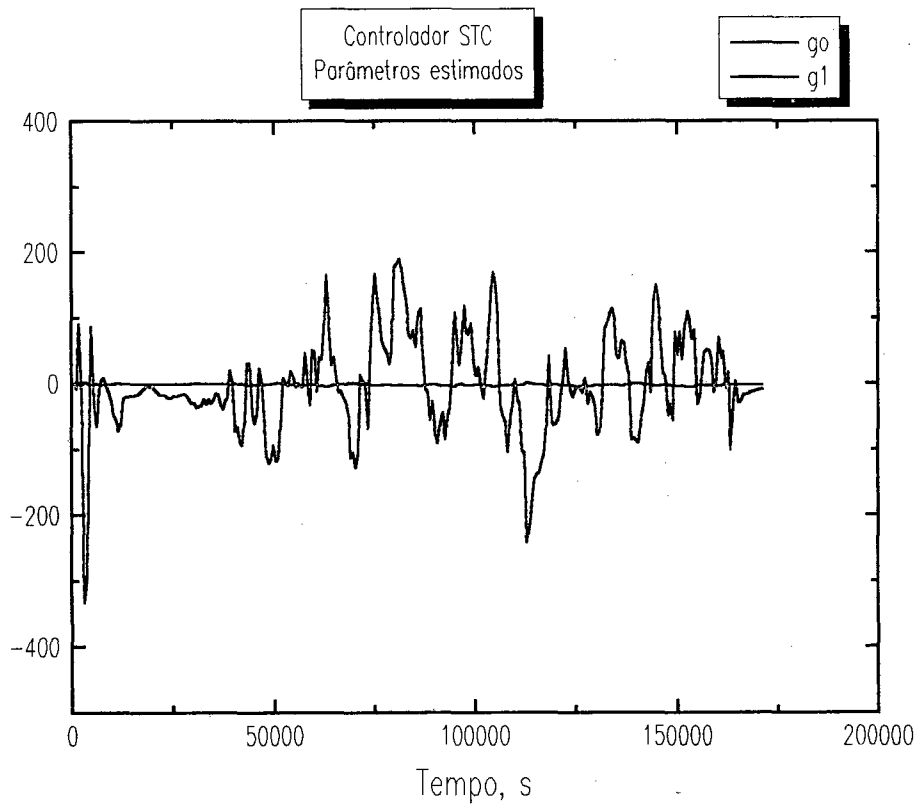


Figura (VI.2.4). Coeficientes de $G(z^{-1})$.

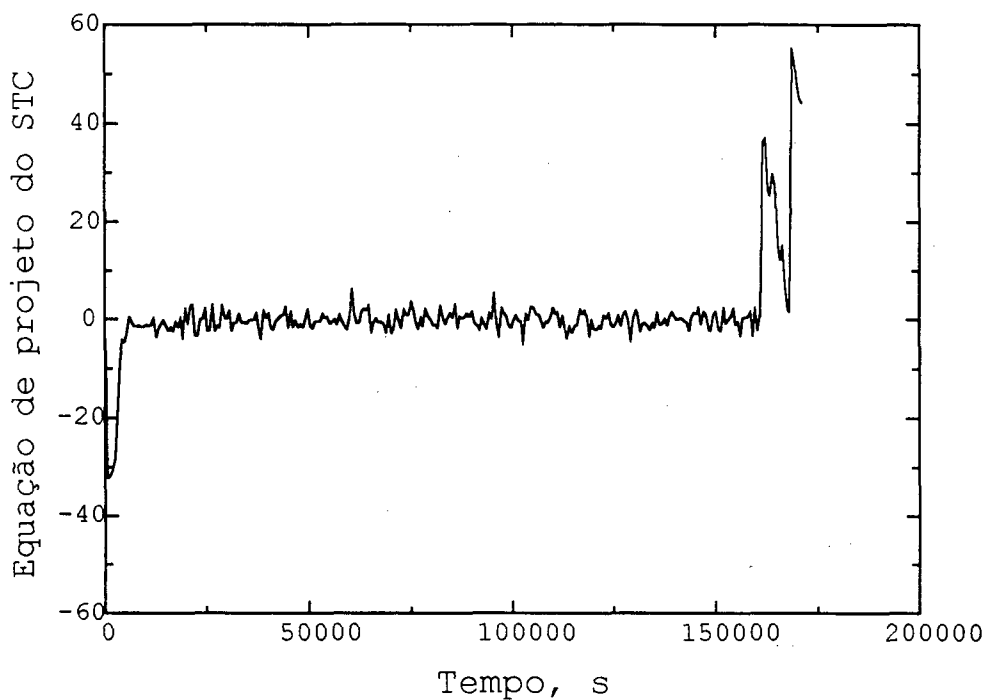


Figura (VI.2.6). Equação de projeto do STC-PI.

Em relação à estratégia de controle das propriedades poliméricas procurou-se mostrar que polímeros com propriedades pré-especificadas podem ser obtidos com a metodologia proposta. Mostrou-se ainda que, devido a erros inerentes de modelagem, não se justifica a implementação de perfis ótimos variantes no tempo para otimizar a operação. Quanto ao controlador, os testes mostraram que, para este sistema, o STC-PID é robusto o suficiente para acomodar as perturbações que o sistema está sujeito.

VII - CONCLUSÕES E SUGESTÕES

Neste trabalho propôs-se uma metodologia para otimizar e controlar o processo de polimerização num reator em batelada, para com isso, definir previamente a qualidade do polímero a ser produzido.

Analisando os resultados de forma geral, fica claro que os objetivos foram alcançados. Os testes experimentais realizados na unidade piloto para a polimerização do estireno em suspensão situaram-se bastante próximos das condições pré-definidas.

De uma forma geral, do ponto de vista industrial, a potencialidade da metodologia é bastante acentuada, apesar de alguma dificuldade ocorrer quando o objetivo da estratégia é a obtenção de produtos com baixa polidispersão, por exemplo, 1,8. No entanto, a faixa de polidispersão de interesse industrial para o poliestireno produzido em suspensão situa-se entre 2,0 e 4,0, Odian (93), na qual o método funciona satisfatoriamente.

Em relação à implementação das condições ótimas de operação em malha fechada, utilizando-se o STC (*Self-tuning Controller*), ajustado com os parâmetros de um PI clássico, este foi capaz de se adaptar às mudanças na dinâmica do processo. O seu desempenho frente ao grande número de perturbações que foram introduzidas no sistema mostraram que o STC é robusto para controlar processos desta natureza.

Para continuidade deste trabalho, sugere-se a aplicação desta estratégia de forma a englobar as duas fases de reação. O desenvolvimento de um modelo matemático do processo de polimerização que incorpore um balanço populacional, oferecendo, desta

forma, a possibilidade de se obter a distribuição do tamanho das partículas do polímero, também é de grande interesse.

Em relação à obtenção de produtos de elevado peso molecular, num tempo mínimo de processamento, sugere-se um estudo da aplicação do método proposto para um sistema de polimerização utilizando-se iniciadores multifuncionais.

À nível de unidade piloto, uma redução do número de perturbações, como flutuações na tensão da rede elétrica e na vazão de água da rede hidráulica, podem reduzir significativamente as oscilações na variável controlada, verificadas durante a realização dos testes.

Mais genericamente, outra sugestão seria a comparação de diferentes algoritmos, baseados em redes neurais artificiais, quanto aos seus desempenhos de controle e facilidade de ajuste para o sistema de polimerização utilizado.

VIII - NOMENCLATURA

Para facilitar a apresentação da nomenclatura, dividiu-se esta em duas partes: a primeira parte apresenta as variáveis relacionadas à modelagem e simulação do processo de polimerização enquanto que, na segunda, apresenta-se a nomenclatura relacionada à estratégia de controle adaptativo.

VIII.1 - Modelagem e simulação

$[D_i]$	Concentração de cadeias poliméricas "mortas", mol/litro
f_0	Fator de eficiência inicial do iniciador
f	Fator de eficiência do iniciador
F	Função objetivo
$[I_0]$	Concentração inicial de iniciador, mol/litro
$[I]$	Concentração de iniciador, mol/litro
K_d	Taxa de dissociação do iniciador, min^{-1}
K_i	Taxa de formação dos radicais "vivos", litro/mol min
K_f	Taxa de transferência de cadeia, litro/mol min
K_{p0}	Taxa de propagação das cadeias poliméricas "vivas" à conversão $x=0$, litro/mol min
K_p	Taxa de propagação das cadeias poliméricas "vivas", litro/mol min
K_t	Taxa de terminação, litro/mol min
K_{tc}	Taxa de terminação por combinação, litro/mol min

K_{tco}	Taxa de terminação por combinação sem efeito gel, litro/mol min
K_{td}	Taxa de terminação por desproporcionamento, litro/mol min
$[M]$	Concentração de monômero, mol/litro
$[M_0]$	Concentração inicial de monômero, mol/litro
M_i	Direção de busca das variáveis que minimizam a função objetivo
P_d	Polidispersão
$[P_i]$	Concentração de cadeias poliméricas "vivas", mol/litro
PM	Peso molecular do monômero, g/gmol
R	Concentração de radicais de iniciador, mol/litro
T	Temperatura
V_0	Volume reacional à conversão $x=0$, litros
V	Volume reacional, litros
x	conversão
X_i	Variáveis que minimizam a função objetivo

Letras gregas

ε	Fator de contração
λ_k	K-ésimo momento do polímero "vivo"
μ_k	K-ésimo momento do polímero "morto"
μ_n	Peso molecular médio numérico
μ_w	Peso molecular médio ponderal
$\theta_i(T, I_0)$	Parâmetros da equação do efeito gel na taxa de terminação, min
$\theta_p(T)$	Parâmetros da equação do efeito gel na taxa de propagação, min
ρ_m	Massa específica do monômero, g/litro
ρ_p	Massa específica do polímero, g/litro

VIII.2 - Estratégia de controle adaptativo

$A(q^{-1})$ Polinômio em q^{-1}

$B(q^{-1})$ Polinômio em q^{-1}

$C(q^{-1})$ Polinômio em q^{-1}

e Erro de estimativa

$E(q^{-1})$ Vetor em q^{-1}

$F(q^{-1})$ Vetor em q^{-1}

$H(q^{-1})$ Vetor em q^{-1}

I Critério de desempenho do controlador

J Critério de desempenho da estimativa

K_c Ganho do controlador

M Ganho do algoritmo de estimativa

P Matriz de covariância

$Q(q^{-1})$ Polinômio em q^{-1}

$Q_1(q^{-1})$ Polinômio em q^{-1}

$R(q^{-1})$ Polinômio em q^{-1}

T_d Tempo derivativo do controlador

T_i Tempo integrativo do controlador

T_m Tempo morto

$U(t)$ Variável manipulada

$W(t)$ Valor de referência

$Y(t)$ Variável medida

$Y^*(t)$ Variável predita

Letras gregas

Δ	$1-q^{-1}$
Φ^*	Lei de controle do PID
ϕ	Vetor de entradas, saídas e ruídos
γ	Termo de compensação
η	Ruído filtrado
λ_e	Fator de esquecimento
θ	Vetor dos coeficientes polinômio
ξ	Ruído branco
ψ	Equação de projeto do STC

IX - APÊNDICES

A - INTRODUÇÃO AOS SISTEMAS POLIMÉRICOS

Neste apêndice apresentam-se alguns conceitos básicos de polimerização utilizados como base teórica no desenvolvimento do modelo matemático apresentado no capítulo IV.

A.1 - Definição de polímeros

Originalmente, um polímero era descrito como uma molécula consistindo de um grande número de unidades monoméricas. Hoje, a IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*) define um polímero como "uma substância composta por moléculas caracterizadas pela múltipla repetição de uma ou mais espécies de átomos ou grupo de átomos (unidades constitucionais), ligadas entre si em quantidade suficiente para prover um grupo de propriedades que não variam marcadamente com a adição ou remoção de uma ou algumas de suas unidades constitucionais", Elias (84.a).

Uma unidade constitucional é chamada de mero. Meros são derivados de monômeros, que podem se unir ou polimerizar sobre certas condições para formar a molécula de polímero. O número de repetição de meros em uma cadeia polimérica é chamado de grau de polimerização. Já o processo de obtenção de compostos de alto peso molecular (polímeros) a partir de moléculas de baixo peso molecular é chamado de polimerização.

A.2 - Classificação dos polímeros

Existem vários critérios para se classificar os polímeros mas o mais utilizado é o de acordo com a sua utilização: plásticos, elastomêros e fibras.

A.2.1 - Plásticos

São polímeros sólidos à temperatura ambiente, mas que em algum estágio do processamento tornaram-se fluídos (pela aplicação de calor e/ou pressão) e capazes de serem moldados mantendo-se a nova forma quando o agente fôr removido. Apresentam, portanto, plasticidade.

Os plásticos ainda são subdivididos em dois grupos, de acordo com as suas características de fusão:

a) **Termoplásticos** - amolecem quando aquecidos, podendo ser moldados, e no resfriamento se solidificam na nova forma. Se necessário, amolecem quando novamente aquecidos, podendo ser novamente moldados e se solidificam no segundo molde. Suas propriedades físicas são, portanto, reversíveis. Exemplos são os polietilenos (de baixa e alta densidade), polipropileno, poliestireno, policarbonatos, etc.

b) **Termorrígidos ou termofixos** - tornam-se permanentemente duros quando aquecidos acima de uma certa temperatura, e não amolecem novamente se reaquecidos, devido à formação de uma estrutura tridimensional, reticulada, com ligações cruzadas entre as moléculas. Como exemplos, podem ser citados as resinas fenólicas, poliéster insaturado, alquídicas, epóxi, etc.

A.2.2 - Elastomêros

São polímeros que apresentam elasticidade em larga faixa na temperatura ambiente. A ASTM (*American Institute of Testing Material*) define um elastomêro como um material capaz de se recuperar rápida e energeticamente de grandes deformações: deve retrair-se, dentro de um minuto, a menos de 1,5 vezes o seu comprimento original, depois de ser esticado a duas vezes o seu comprimento e assim mantido por um minuto antes de ser liberado.

A.2.3 - Fibras

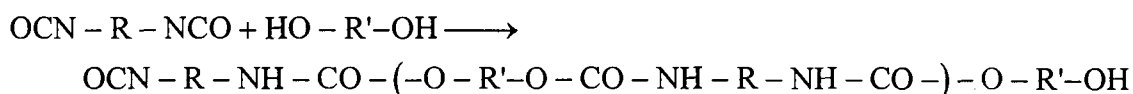
São polímeros que apresentam como principais propriedades a grande ductilidade e resistência à tração, permitindo obter elevada relação comprimento/diâmetro.

A.3 - Mecanismos de polimerização

Segundo a IUPAC, os mecanismos de polimerização são classificados em polimerização de adição e polimerização de condensação. De acordo com esta definição, a polimerização de adição consiste na adição repetida de unidades monoméricas à cadeia principal, sendo típica de compostos com ligações múltiplas, tais como etileno e poliestireno. Este mecanismo possui três etapas básicas: ativação ou inicialização, etapa em que uma espécie reativa é formada; propagação, etapa em que a espécie reativa aumenta de tamanho e, terminação, quando ocorre a desativação do radical formado. De acordo com a natureza do radical, a reação pode ser ainda de radicais livres, aniônica ou catiônica. Já a polimerização de condensação é aquela em que ocorre a eliminação de alguma substância simples, de baixo peso molecular, como subproduto da reação. Exemplos são as reações de formação de polésteres e poliamidas.

A classificação em polímeros de adição e de condensação é bastante aceita. Porém, devido ao fato de haver necessidade de se remover os subprodutos formados na

polimerização de condensação, os países de língua germânica costumam classificar os mecanismos de polimerização em três grupos: polimerização de adição, policondensação e poliadição. A poliadição é a polimerização onde não há a eliminação de produtos de condensação, como também é o caso da polimerização de adição. Porém, a unidade monomérica básica do polímero produzido não é idêntica ao monômero, Elias (84.b). A reação do di-isocianato com um diol para produção do poliuretano é um exemplo de poliadição:



Na literatura podem ainda ser encontradas outras definições puramente fenomenológicas, que não fornecem informações sobre os processos elementares de polimerização. Desta forma, neste trabalho será adotada a definição segundo a IUPAC.

Nesta mesma definição, polímeros formados a partir de um único monômero são chamados de homopolímeros. Exemplos são o poliestireno, polietileno e polipropileno. Aqueles formados com diferentes monômeros, com diferentes estruturas, são chamados de copolímeros, como por exemplo, a borracha sintética de estireno-butadieno. Copolímeros com monômeros de um tipo na cadeia principal e outro tipo nas ramificações laterais são chamados de copolímeros enxertados. Os formados por sequências contínuas e longas de monômeros na cadeia principal são os copolímeros de bloco.

A.4 - Processos de polimerização

Para condução da reação de polimerização, diferentes tipos de equipamentos e processos podem ser utilizados, dependendo do sistema em questão. Os processos mais utilizados são:

a) Polimerização com monômero em fase aquosa: a reação ocorre nas paredes do reator, na superfície das partículas de catalizador e também na superfície das partículas de polímero já formado.

b) Polimerização em massa: geralmente ocorre em fase líquida, sem a presença de solventes ou outros materiais inertes, podendo ocorrer a precipitação do polímero formado.

c) Polimerização em suspensão: a reação ocorre num meio disperso, onde monômero, catalisador e o polímero formado são insolúveis. O monômero fica suspenso na forma de pequenas gotículas na fase dispersante, pela adição de agentes dispersantes e estabilizantes e agitação. Desta forma, considerando-se cada gotícula como um mini-reator, a reação acontece de maneira semelhante à polimerização em massa. O produto final obtido geralmente é sólido e com formato de pequenas pérolas.

d) Polimerização em emulsão: diferencia-se da polimerização em suspensão pelo fato de que a fase reagente está mais finamente dispersa, formando uma emulsão.

e) Polimerização interfacial: é aquela que ocorre na interface entre duas fases líquidas imiscíveis, formados por monômeros diferentes. O produto final geralmente é um filme sólido.

f) Polimerização catalítica: é a reação de polimerização que envolve o uso de catalizadores heterogêneos, tipo Ziegler-Natta.

Informações destalhadas sobre cada um destes processos de polimerização podem ser encontradas em Odian (91), Biesenberger & Sebastian (83) e Elias (84.a,b).

A.5 - Reatores de Polimerização

Devido às grandes variações de viscosidade a que estão sujeitas as reações de polimerização e aos problemas de estabilidade de suspensões e emulsões, os reatores mais utilizados para condução destas reações são os reatores agitados, operando em regime de batelada ou semi-batelada.

Porém, do ponto de vista produtivo, reatores em batelada são menos eficientes que os contínuos. Devido, principalmente, a esta questão de produtividade, grandes esforços têm sido realizados para o desenvolvimento de equipamentos contínuos, especialmente os do tipo tubular. Além de permitir o incremento da produção, um reator tubular operando de forma contínua possui a vantagem de fornecer maior área de troca térmica, permitindo o controle mais eficiente da unidade. Equipamentos que realizam tanto a reação como o processamento do polímero também podem ser encontrados na literatura, Blass (85) e Gazenveld & Janssen (93).

Apesar destes esforços, durante o desenvolvimento deste trabalho, não se encontrou na literatura descrição de equipamentos contínuos para condução de reações de polimerização em suspensão.

B - DESCRIÇÃO DO MÉTODO DOS MOMENTOS

Neste apêndice apresenta-se o método dos momentos aplicados a sistemas poliméricos. A apresentação segue, basicamente, o trabalho publicado por Ray (72).

B.1 - O método dos momentos

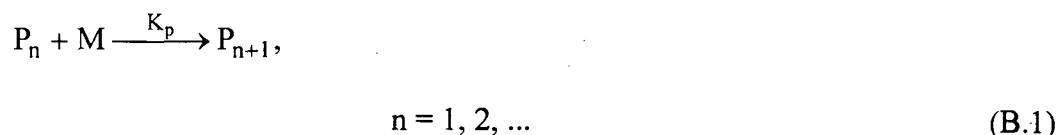
A distribuição de peso molecular em um material polimérico está diretamente relacionada às suas propriedades. Desta forma, a modelagem matemática das curvas de distribuição de peso molecular (MWD) em sistemas poliméricos é uma ferramenta de grande importância.

Um modelo matemático que englobe os principais fenômenos do processo de polimerização e que seja baseado em dados cinéticos consistentes permite que as condições ótimas de operação sejam determinadas, para se obter um polímero com uma curva de distribuição de peso molecular que forneça ao material final as propriedades desejadas.

Curvas de distribuição de pesos moleculares são histogramas que descrevem a distribuição de certa propriedade global das cadeias poliméricas como função de uma determinada variável, que pode apresentar valores diferentes em uma faixa especificada. Dos vários histogramas que podem ser construídos, tomando por base as propriedades do polímero, os mais importantes são os histogramas que apresentam a distribuição do número de macromoléculas como função do número de monômeros que contêm em sua estrutura (distribuição em número do tamanho de cadeia) e os que mostram a distribuição da massa total das macromoléculas como função do número de monômeros que contêm (distribuição em peso do tamanho de cadeia). Entretanto, verifica-se que tanto o número de monômeros existentes numa macromolécula quanto o número ou a massa de macromoléculas que apresentam uma determinada propriedade não podem assumir valores quaisquer. Nos dois primeiros casos, as variáveis só podem ser descritas por números inteiros positivos, enquanto que no terceiro caso, a variável só pode assumir valores múltiplos do peso molecular do monômero. Portanto, essas curvas de distribuição de peso molecular são funções discretas. Porém, é comum representá-las por curvas contínuas, como se fossem distribuições diferenciais, Carafilakis (93), Ray (72).

Podem ser encontrados na literatura diversos métodos para a obtenção das curvas de distribuição de peso molecular. No entanto, a discussão aqui apresentada será, basicamente, sobre o método do momentos devido à grande tendência dos pesquisadores na área de modelagem de processos poliméricos em adotá-lo.

Considerando, por exemplo, o mecanismo bastante simplificado de reação:



onde P_n representa a cadeia polimérica em crescimento de tamanho n , M é uma molécula de monômero e K_p a constante cinética da reação. Realizando o balanço de massa num reator operando em regime de batelada, tem-se:

Para o monômero:

$$\frac{d[M]}{dt} = -K_p[M] \sum_{n=1}^{\infty} [P_n],$$

$$[M](0) = [M_0] \quad (\text{B.2})$$

Para a macromolécula de tamanho $n= 2, 3, \dots, \infty$:

$$\frac{d[P_n]}{dt} = -K_p[M]([P_n] - [P_{n-1}]),$$

$$[P_n](0) = 0 \quad (\text{B.3})$$

e para o radical de iniciação, P_1 :

$$\frac{d[P_1]}{dt} = -K_p[M][P_1],$$

$$[P_1](0) = [P_{10}] \quad (\text{B.4})$$

Para tornar bastante simples e clara a aplicação do método dos momentos, considera-se ainda que $[P_1]$ pode ser mantida constante.

Obviamente, um sistema como o descrito acima é irreal, pois a taxa de iniciação é constante, não há reação de terminação e nem variações de volume. Porém, sua utilidade está na possibilidade de se realizar uma exposição clara do método em questão.

Uma alternativa óbvia para a solução do sistema de equações (B.2-4) é a integração simultânea de todas as equações geradas, fazendo-se n variar de 1 até um número suficientemente grande. Em situações isotérmicas, Ray (72) mostrou que sistemas como este podem ser facilmente resolvidos com esta técnica. Por outro lado, um sistema mais realístico apresenta, muitas vezes, exotermicidade e cinética bastante complexa, tornando este método de solução inapropriado, pois seria inviável integrar um sistema de equações não-lineares de dimensão, em princípio, infinita.

Como o sistema de equações (B.2-4) apresenta natureza recursiva, sua solução poderia ser obtida pela aplicação de funções geratrizes. Outra possibilidade seria a utilização da transformada Z . Ray (72) ainda mostrou que este sistema de equações diferenciais pode ser aproximado por um sistema de equações diferenciais parciais, como possibilidade de solução numérica e analítica.

Pode-se admitir que o mecanismo de reação é composto, além da equação (B.1), pela reação de terminação:



onde M_n e M_m são cadeias poliméricas desativadas (mortas), com tamanho n e m , respectivamente. Outra possibilidade para se alcançar a solução dos sistema é a aplicação de cadeias de Markov e métodos estatísticos.

Muitas vezes é impossível se conhecer a forma completa das curvas de distribuição de peso molecular ou é desnecessário conhecê-la. Na maioria das vezes, poucas grandezas relacionadas á MWD, como o peso molecular médio e o índice de polidispersão, são suficientes para descrever as características do material polimérico. Estas grandezas, que também permitem uma descrição aproximada da MWD original, estão diretamente relacionadas aos momentos da curva de distribuição.

O momento k de uma curva de distribuição pode ser definido por:

$$\lambda_k = \sum_{n=1}^{\infty} n^k f_n \quad (\text{B.6})$$

onde f_n é a frequência com que a espécie n ocorre. Tomando o caso do sistema de polimerização, na sua forma adimensional, os k momentos são dados por:

$$\hat{\lambda}_k = \sum_{n=1}^{\infty} n^k \frac{[P_n]}{[P_T]},$$

$$k = 0, 1, 2, \dots, \infty \quad (\text{B.7})$$

e na, forma não-adimensional por:

$$\lambda_k = \sum_{n=1}^{\infty} n^k [P_n],$$

$$k = 0, 1, 2, \dots, \infty \quad (\text{B.8})$$

Desta forma, o momento de ordem zero representa o número total de cadeias poliméricas, ou eventos, existentes em um determinado volume. O momento de ordem um representa o número total de monômeros que constituem macromoléculas. Assim, o peso molecular médio numérico (μ_n) pode ser descrito por:

$$\mu_n = \frac{\lambda_1}{\lambda_0} \text{PM} \quad (\text{B.9})$$

onde λ_1/λ_0 representa o número médio de unidades monoméricas na cadeia e, PM é o peso molecular do monômero.

O peso molecular médio ponderal, μ_w , é dado por :

$$\mu_w = \frac{\lambda_2}{\lambda_1} \text{PM} \quad (\text{B.10})$$

e, da mesma forma, λ_2/λ_1 representa o número médio ponderal das unidades monoméricas na cadeia.

Ray (72) mostrou que qualquer curva de distribuição pode ser completamente caracterizada por seus infinitos momentos. As variáveis estatísticas associadas às curvas

de distribuição, como médias, desvio padrão, assimetria, variância, etc. são determinadas, também, pelas relações entre os momentos, Kreyszig (93). Como por exemplo, a média pode ser obtida da relação:

$$\bar{X} = \frac{\lambda_1}{\lambda_0} \quad (\text{B.11})$$

e a variância por:

$$\sigma_n^2 = \frac{(\lambda_2\lambda_0 - \lambda_1^2)}{\lambda_0^2} \quad (\text{B.12})$$

e, o fator de assimetria, pela relação:

$$k^3 = \frac{(\lambda_3\lambda_0^2 - 3\lambda_0\lambda_1\lambda_2 + 2\lambda_1^3)}{\lambda_0^3} \quad (\text{B.13})$$

Define-se, ainda, da equação (B.12), o índice de polidispersão ou, simplesmente, polidispersão do polímero, P_D :

$$P_D = \frac{\mu_w}{\mu_n} = 1 + \frac{\sigma_n^2}{\bar{X}_n^2} \quad (\text{B.14})$$

que fornece informações sobre a dispersão do tamanho de cadeia, ou uniformidade do polímero, cujo menor valor é 1, em sistemas monodispersos.

Desta forma, a solução do conjunto de equações (B.2-4) pode ser facilmente obtida com o uso da definição dos momentos, aplicando-a da seguinte forma:

$$\sum_{n=1}^{\infty} n^k \frac{d[P_n]}{dt} = \frac{d\lambda_k}{dt} = -K_p[M]\lambda_k + K_p[M] \sum_{n=1}^{\infty} (n+1)^k [P_n],$$

$$\lambda_k(0) = [P_{10}] \quad (\text{B.15})$$

$$\frac{d[M]}{dt} = -K_p[M]\lambda_0,$$

$$[M](0) = [M_0] \quad (\text{B.16})$$

Inúmeros trabalhos publicados sobre a modelagem de sistemas poliméricos já demonstraram que apenas os três primeiros momentos são suficientes para caracterizar o sistema. Assim, escrevendo-se as equações para $k=0, 1$ e 2 para a equação (B.15), tem-se:

$$\frac{d\lambda_0}{dt} = 0,$$

$$\lambda_0(0) = [P_{10}] \quad (\text{B.17})$$

$$\frac{d\lambda_1}{dt} = K_p[M]\lambda_0,$$

$$\lambda_1(0) = [P_{10}] \quad (\text{B.18})$$

$$\frac{d\lambda_2}{dt} = K_p[M](2\lambda_1 + \lambda_0),$$

$$\lambda_2(0) = [P_{10}] \quad (\text{B.19})$$

E, ainda, para o monômero:

$$\frac{d[M]}{dt} = -K_p[M]\lambda_0,$$

$$[M](0) = [M_0] \quad (\text{B.20})$$

Com a aplicação desta técnica, as grandezas características mais importantes da curva de distribuição original podem ser calculadas com um número reduzido de equações, facilitando a solução do problema.

Uma boa discussão sobre a aplicação do método dos momentos a sistemas poliméricos podem ser encontrada em Biesenberger & Sebastian (83), em Carafilakis (93) e em Ray (72), que inclui também uma discussão da aplicação em sistemas de copolimerização.

Sobre a associação das variáveis estatísticas a seus momentos, Kreyszig (93) realiza uma completa discussão sobre o assunto, inclusive com vários exemplos de aplicações em diferentes sistemas

C - CALIBRAÇÃO DO CONJUNTO TERMOPAR/AMPLIFICADOR

Neste apêndice, a curva de calibração do conjunto termopar/amplificador é apresentada, juntamente com seus dados estatísticos.

Para medidas *on-line* de temperatura na malha de controle do sistema de polimerização, utilizou-se termopar tipo J, de liga cobre-constantan, e um amplificador ajustado para um ganho de 1000 vezes. Como o termopar emite um sinal de tensão, realizou-se sua calibração, obtendo-se a curva mostrada na figura (C.1), que relaciona a temperatura do reator com o sinal de tensão recebido pelo microcomputador.

A expressão que representa esta curva é dada por:

$$T = 5,75 + 19,24 V \quad (C.1)$$

onde T é a temperatura em °C e V é o sinal de tensão emitida pelo conjunto termopar/amplificador, em Volts.

O coeficiente de regressão linear da curva de ajuste obtida é de 0,99978. Outras informações estatísticas são mostradas na figura (C.1).

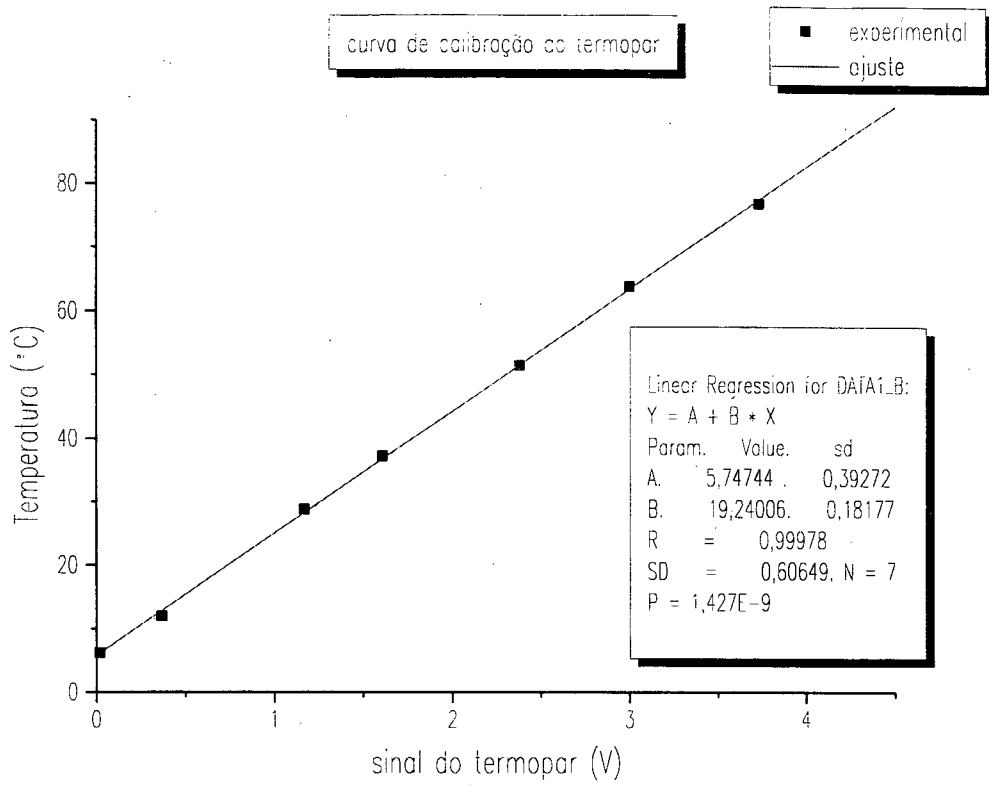


Figura (C.1). Curva de calibração do conjunto termopar-amplificador

D - ESPECIFICAÇÃO DOS EQUIPAMENTOS

Neste apêndice, apresenta-se a especificação dos equipamentos utilizados na realização dos testes experimentais, juntamente com seus fornecedores.

D.1 - Válvula de controle da linha de água fria

Marca Hiter - Série 201, atuador DN0021-AC, com as seguintes características:

- Igual porcentagem ar-abre, falha-fecha;
- Alimentação 20 psi, sinal de saída de 3 a 15 psi;
- Parte interna de aço inox 316, corpo de aço carbono;
- Conexões tipo rosca de 3/4 in.

D.2 - Válvula de controle da linha de vapor

Fabricante - Badger Meter Inc., com as seguintes características:

- Igual porcentagem ar-abre, falha-fecha;
- Alimentação 20 psi, saída de 3 a 15 psi;
- Parte interna de aço inox 316, corpo de aço carbono;
- Conexões tipo rosca de 1/2 in.

D.3 - Conversor eletropneumático da linha de água fria

Marca Hélix - tipo PI1-1111-2, com sinal de entrada: 4 a 20 mA e sinal de saída: 3 a 15 psi, alimentação: 20 psi.

D.4 - Conversor Eletropneumático da Linha de vapor

Marca Conoflow (ITT Fluid Technology Corporation), com a seguinte configuração:

- Sinal de entrada: 4 a 20 mA;
- Sinal de saída: 3 a 15 psi;
- Alimentação: 20 psi.

D.5 - Filtro regulador de pressão da linha de água fria

Marca Hélix - tipo F11-11, pressão de alimentação máxima: 250 psi, Saída: 20 psi.

D.6 Filtro regulador de pressão da linha de vapor

Marca Conoflow (ITT Fluid Technology Corporation), com pressão de alimentação máxima: 300 psi, Saída: 20 psi.

D.7 - Termopar

Marca Ecil - tipo J (liga de cobre-constantan), com sinal de saída entre 0 e 10 mV.

D.8 - Amplificador

Amplificador Marca Microquímica - modelo 308-A, com as seguintes características:

- Faixa de ganho programável: 0 a 9.000 vezes;

– Entrada: 0 a 10 mV; alimentação: 220 V.

D.9 - Agitador

Agitador Marca Fisatom - modelo 713-T, com as seguintes características:

- Frequência de agitação: 90 a 6300 rpm (baixo torque, alta rotação) e 50 a 340 rpm (alto torque, baixa rotação);
- Potência: 80 W, Alimentação: 220 V.

D.10 - Microcomputador

Microcomputador tipo PC 386SX/33MHz, com a seguinte configuração:

- Co-processador aritmético 8087;
- Uma unidade de disco rígido de 100 MB;
- Uma unidade de disco flexível, 5 1/4 in, 1,2 MB;
- Monitor VGA color.

D.11 - Placa Analógica-Digital / Digital-Analógica

Interface de aquisição de dados para microcomputadores tipo PC/XT/AT, marca Datatranslation, modelo DT 2812, barramento ISA/EISA, com capacidade de transferência via DMA, com as seguintes características:

- 16 canais de entrada analógicas em modo comum ou 8 canais em modo diferencial;
- Resolução de 12 bits;
- Taxa de amostragem de 60 Khz;
- Faixa de entrada de 0 a 1,25 V, 2,5 V, 5 V, 10 V, +/- 1,25 V, +/- 2,5 V, +/- 5 V, +/- 10 V;
- 2 canais de saída analógica;

- Conversão na faixa de 10 microsegundos a 3 min.;
- 2 contadores/temporizadores de 16 bits dedicados a contagem de eventos e medidas de frequências;
- 1 contador/temporizador de 16 bits programável;
- 16 canais de saída digital;
- 16 canais de entrada digital;
- Três canais compartilhados com os contadores/temporizadores.

D.12 - Conversor tensão-corrente

Conversor isolador de sinal modelo marca ICI Instrumentação e Controles Industriais Ltda., com as seguintes características:

- configuração para termo-resistências, termopares e sinais padronizados;
- sinal de saída de 0 à 20, 4 à 20 mA ou 0 à 10 Volts (optoisolado), configuráveis;
- 02 níveis de alarmes configuráveis;
- fonte auxiliar para transmissor: 5, 10, 12 ou 24 Vcc;
- alimentação: 110 ou 220 Vac.

E - IDENTIFICAÇÃO DO SISTEMA EM MALHA ABERTA

Para identificação experimental do sistema, sem reação química, aplicou-se um degrau de 3 volts na abertura das válvulas, abrindo-se a válvula de vapor e fechando-se a de água, conforme mostra as figuras (E.1) e (E-2).

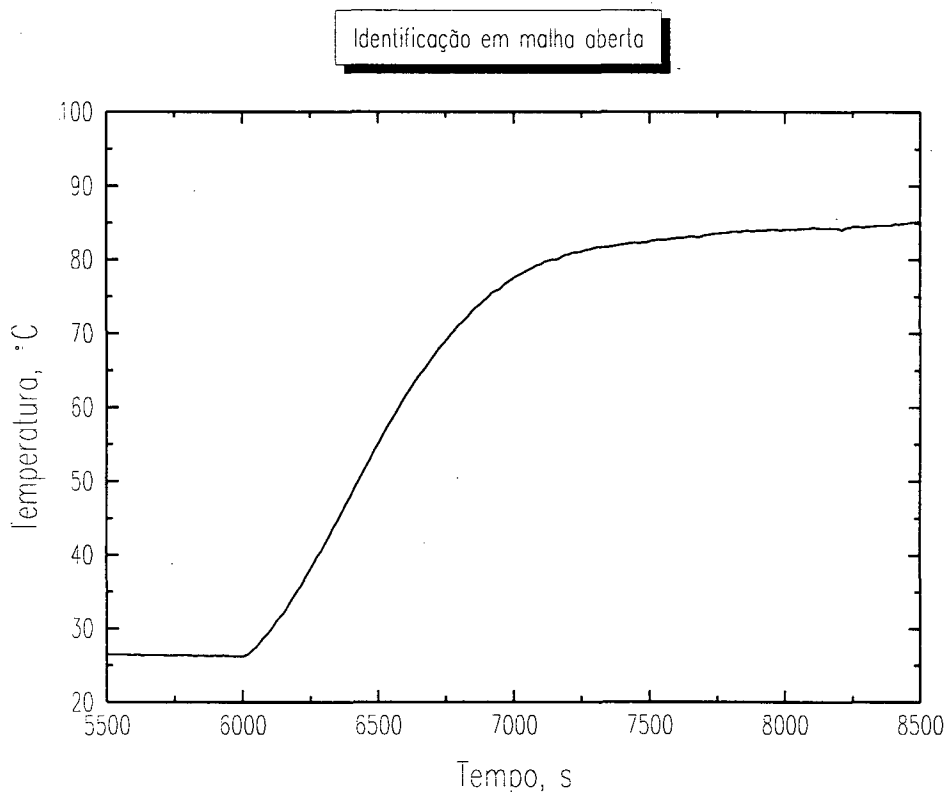


Figura (E.1). Variação na temperatura do sistema, sem reação química, com o degrau na abertura das válvulas.

Deve salientar-se que o sistema está configurado de tal forma que, um sinal de saída de 1 volt significa que a válvula de vapor se encontra fechada e a de água, na sua abertura máxima. Por outro lado, um sinal de 5 volts consiste na abertura máxima da válvula de vapor e fechamento da válvula de água.

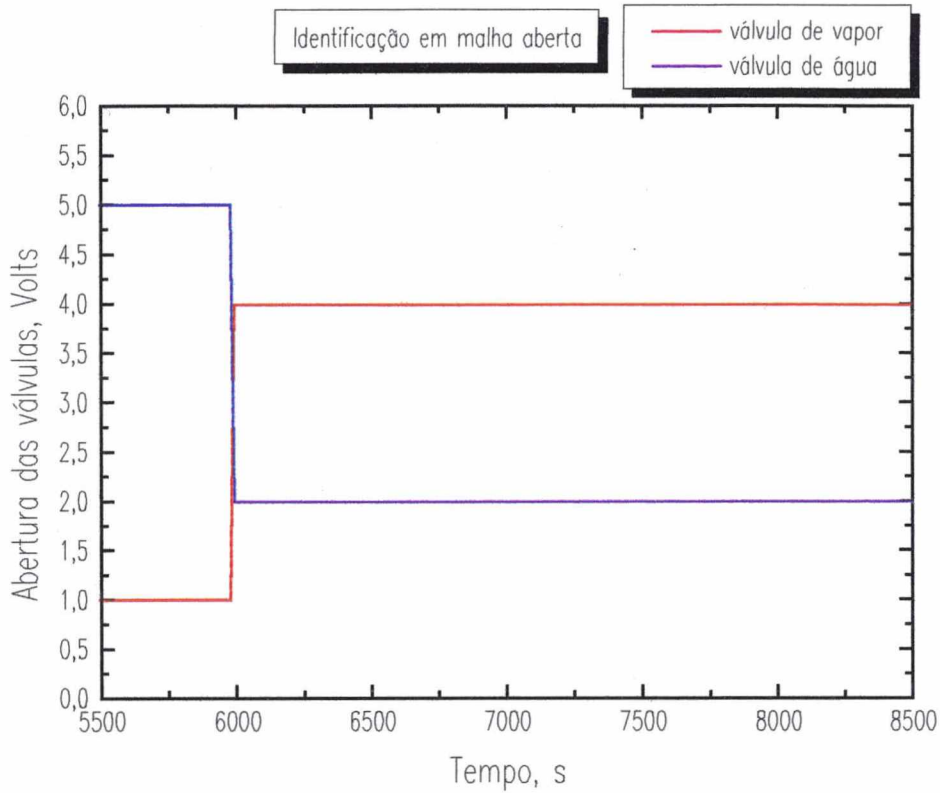


Figura (E.2). Perturbação tipo degrau na abertura das válvulas.

Baseado nesta identificação, o processo pode ser modelado como um sistema de primeira ou segunda ordem, como convier. Considerando um sistema de primeira ordem, o modelo obtido possui os seguintes parâmetros:

$$K_p = 19,8 \text{ } ^\circ\text{C/Volt}$$

$$T_p = 620 \text{ s}$$

$$T_m = 40 \text{ s}$$

onde K_p é o ganho, T_p a constante de tempo e T_m o tempo morto.

A função de transferência do sistema, então, é dada por:

$$G_p(S) = \frac{19,8e^{-40S}}{620S + 1} \quad (\text{E.1})$$

Esta identificação serviu como base para o cálculo dos parâmetros de um controlador PI clássico, testado neste trabalho e cujos resultados experimentais encontram-se no capítulo VI e seu ajuste no apêndice F.

F - Ajuste do controlador PID

Tomando-se a identificação do sistema, realizada em malha aberta (apêndice E), a função de transferência do sistema é dada por:

$$G_p(S) = \frac{19,8e^{-40S}}{620S + 1} \quad (E.1)$$

Utilizando-se um ajuste para um controlador PI pelo método da integral absoluta do erro ponderado, cujas equações podem ser encontradas em, Seborg *et al.* (89), tem-se:

$$K_c = 0,84 \text{ } ^\circ\text{C/V}$$

$$T_i = 117,31 \text{ s}$$

onde K_c é o ganho do controlador e T_i o tempo integrativo.

No entanto, este ajuste não apresentou um bom desempenho na etapa que simula a partida do reator. Testes experimentais com diversos valores para estas constantes, conforme mostrado na figura abaixo, mostraram, que com $K_c=1,0$ e $T_i = 200$ o desempenho do controlador melhorou bastante. O comportamento oscilatório que se verifica da variável controlada deve-se, em grande parte, às oscilações da pressão de vapor da caldeira e a flutuações na vazão de água da rede hidráulica.

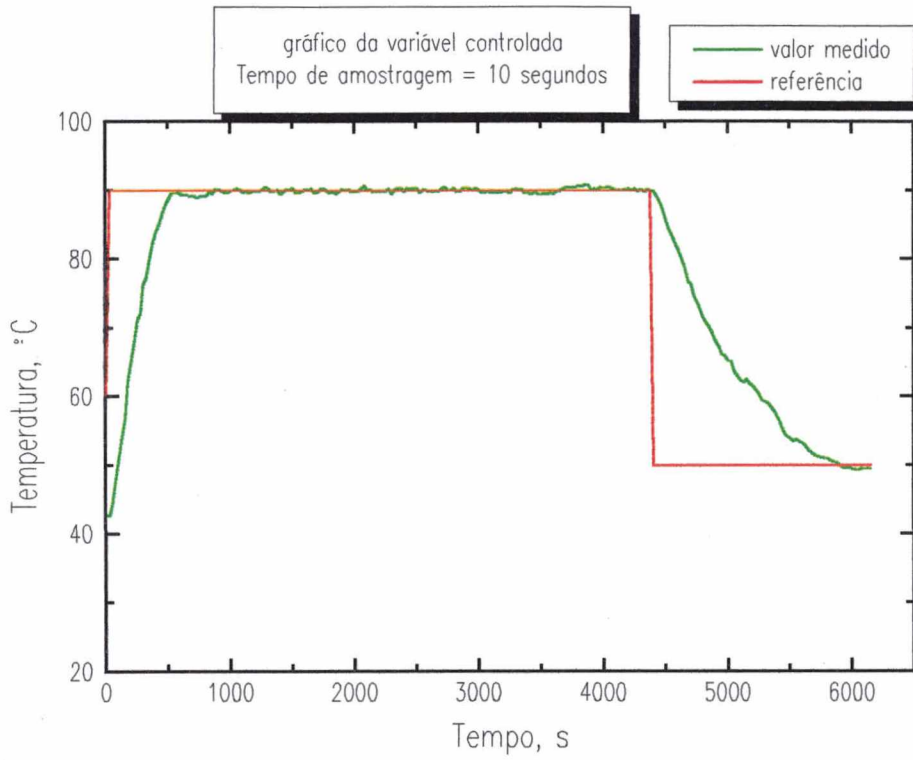


Figura (F.1). Controle de temperatura do reator utilizando-se um controlador PI.

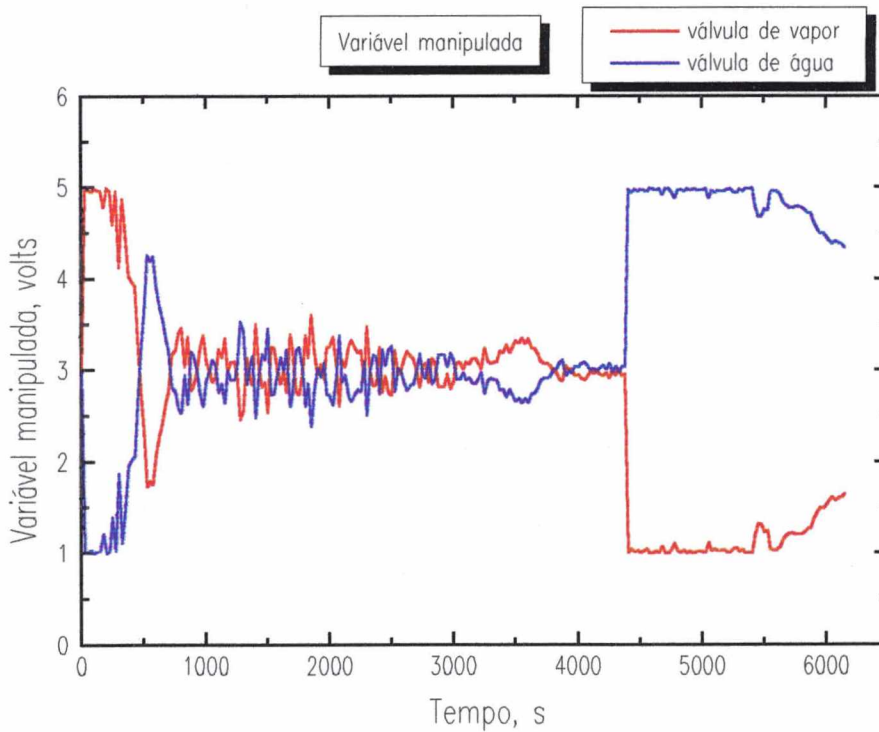


Figura (F.2). Gráfico da variável manipulada no controle de temperatura utilizando um controlador PI.

G - O PREDITOR ÓTIMO

O preditor ótimo T_m etapas à frente é obtido considerando-se o modelo dado pela equação (IV.3.1.8) multiplicando-se $E(q^{-1})$.

$$E(q^{-1})A(q^{-1})Y(t+T_m) = E(q^{-1})B(q^{-1})U(t) + E(q^{-1})C(q^{-1})\xi(t+T_m) + E(q^{-1})\gamma \quad (G.1)$$

onde $E(q^{-1})$ satisfaz a equação Diophantina, abaixo:

$$C(q^{-1}) = E(q^{-1})A(q^{-1}) + q^{-T_m}F'(q^{-1}) \quad (G.2)$$

sendo que $E(q^{-1})$ e $F'(q^{-1})$ são dados por:

$$E(q^{-1}) = 1 + e_1q^{-1} + \dots + e_{T_m-1}q^{1-T_m} \quad (G.3)$$

$$F'(q^{-1}) = f'_0 + f'_1q^{-1} + \dots + f'_{n-1}q^{1-n} \quad (G.4)$$

Substituindo-se a equação (G.2) na equação (G.1) e considerando-se que os componentes $\xi(t+T_m)$ estão no futuro, tem-se o preditor ótimo, dado abaixo:

$$C(q^{-1})Y^*(t+T_m|_t) = F'(q^{-1})Y(t) + E(q^{-1})B(q^{-1})U(t) + E(q^{-1})\gamma \quad (G.5)$$

Usando-se a definição de ψ^* dada na equação (IV.3.1.8) e substituindo-se na equação (G.5) tem-se:

$$\begin{aligned}
 C(q^{-1})\psi^*(t + Tm|_t) = & P(q^{-1})F'(q^{-1})Y(t) + [P(q^{-1})E(q^{-1})B(q^{-1}) + \\
 & C(q^{-1})Q_1(q^{-1})]U(t) - C(q^{-1})R(q^{-1})W(t) + P(q^{-1})E(q^{-1})\gamma
 \end{aligned}
 \tag{G.6}$$

da qual surge a equação de projeto abaixo:

$$C(q^{-1})\psi^*(t + Tm|_t) = F(q^{-1})Y(t) + G(q^{-1})U(t) + H(q^{-1})W(t) + \gamma' \tag{G.7}$$

onde:

$$F(q^{-1}) = P(q^{-1})F'(q^{-1}) \tag{G.8}$$

$$G(q^{-1}) = P(q^{-1})E(q^{-1})B(q^{-1}) + C(q^{-1})Q_1(q^{-1}) \tag{G.9}$$

$$H(q^{-1}) = -C(q^{-1})R(q^{-1}) \tag{G.10}$$

$$\gamma'(q^{-1}) = P(q^{-1})E(q^{-1})\gamma \tag{G.11}$$

X - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABAD, C., DE LA CAL, J. C. & ASUA, J. M., "Emulsion copolymerization in continuous loop reactor", *Chem. Engng. Sci.*, v. 49, n. 24B, pp. 5025-5037, 1994.
- ADEBEKUN, D. K. & SCHORK, F. J., "Continuous solution polymerization reactor control. 1. Nonlinear reference control of methyl methacrylate polymerization", *Ind. Engng. Chem. Res.*, v. 28, n. 09, pp. 1308-1324, 1989.a.
- ADEBEKUN, D. K. & SCHORK, F. J., "Continuous solution polymerization reactor control. 2. Estimation and nonlinear reference control during methyl methacrylate polymerization", *Ind. Engng. Chem. Res.*, v. 28, n. 12, pp. 1846-1861, 1989.b.
- ALVAREZ, J., SUÁREZ, R. and SÁNCHEZ, A., "Nonlinear decoupling control of free-radical polymerization continuous stirred tank reactors", *Chem. Engng. Sci.*, v. 45, n. 11, pp. 3341-3357, 1990.
- ALVAREZ, J., SUÁREZ, R. and SÁNCHEZ, A., "Semiglobal nonlinear control base in complete input-output linearization and its application to the start-up of a continuous polymerization reactor", *Chem. Engng. Sci.*, v. 49, n. 21, pp. 3617-3630, 1994.
- ALVAREZ, Jo., ALVAREZ, Je. and HERNANDEZ, M., "A population balance approach for the description of particle size distribution in suspension polymerization reactor", *Chem. Engng. Sci.*, v. 49, n. 01, pp. 99-113, 1993.
- ARAI, K. & SAITO, S., "Simulation model for the rate of bulk polymerization over the complete course of reaction", *J. Chem. Engng. Japan*, v. 49, n. 74, pp. 302-313, 1976.
- ÅSTROM, K. J., "Introduction to stochastic control theory", *Academic Press Inc.*, N. Y., 1970.
- ÅSTROM, K. J. & HAGGLUND, T., "Automatic tuning of simple regulators with specifications on phase and amplitude margins", *Automatica*, v. 20, n. 05, pp. 645-651, 1984.
- ÅSTROM, K. J. & WITTERMARK, B., "On self-tuning regulator", *Automatica*, v. 09, pp. 185-192, 1973.
- AZEVEDO, R., LIMA, E. L. & PINTO, J. C., "Dinâmica e controle de reatores tubulares de polimerização", *Anais do 2º Congresso Brasileiro de Polímeros*, São Paulo, 5-8 de outubro de 1993, v II, pp.834-839.
- BIERMAN, G. J., "Factorization methods for discrete sequential estimation", *Academic Press*, London, 1977.
- BIESENBERGER, J. A. and SEBASTIAN, D. H., "Principles of polymer science"; John Willey & Sons, Inc., N. Y., 1983.
- BLASS, A., "Processamento de polímeros", Ed. da Universidade Federal de Santa Catarina, 1985.
- BILLMEYER Jr., F. W., "Textbook of polymer science", John Willey & Sons, Inc., N. Y., 1962.
- BOLZAN, A., "Controle adaptativo de reatores semi-batelada", Tese de Doutorado, COPPE/UFRJ, 206 pg., 1991.

- BOLZAN, A. & MACHADO, R. A. F., "Utilização de um controlador auto-ajustável em um processo variante no tempo", Anais do II Congresso Brasileiro de Instrumentação e Sistemas de Automação e II Congresso Internacional da ISA Região América do Sul, pp. 14-21, Salvador Ba, 17-19 de novembro de 1993.
- BOLZAN, A., MACHADO, R. A. F., LIMA, E. L., "Utilização de um controladores adaptativos em processos químicos", Anais do 10º Congresso Brasileiro de Engenharia Química, v. 1, pp. 587-591, São Paulo SP, 13 a 16 de stembro de 1994.a.
- BOLZAN, A., MACHADO, R. A. F., LIMA, E. L., "Utilização de um controlador auto-ajustável em um processo variante no tempo", Anais do Encuentro Latino Americano de Ingenieria Quimica e III Tercer Encuentro de Ingenieria Quimica Del Norte de Chile, Antofagasta - Chile, pp. 348-355, 22 a 26 de maio de 1994.b.
- BUDDE, U. and WULKOW, M., "Computation of molecular weight distribution for free radical polymerization systems", *Chem. Engng. Sci.*, v 46, n. 2, pp. 497-508, 1991.
- BUSTOS, S. A. M., PENLIDIS, A. & CLUET, W. R., "Adaptative control of conversion in a simulated solution polymerization continuous stirred tank reactor", *Ind. Engng. Chem. Res.*, v. 29, n. 01, pp. 82-89, 1990.
- CAMERON, F. & SEBORG, D. E., "A self-tuning controller with a PID structure", *Int. J. of Control*, v. 38, n. 02, pp. 401-417, 1983.
- CARAFILAKIS, S., "Estratégias ótimas de controle de um reator descontínuo de polimerização via radicais livres", Tese de Mestrado, COPPE-UFRJ, Rio de Janeiro, 1993.
- CAVALCANTI, M. J. R. & PINTO, J. C., "Análise do comportamento caótico em reatores de polimerização", Anais do 2º Congresso Brasileiro de Polímeros, São Paulo, 5-8 de outubro de 1993, v II, pp. 813-817.
- CHAN, W.-M., GLOOR, P. E. & HAMIELEC, A. E., "A kinetic model for olefin polymerization in high-pressure autoclave reactors", *AIChE J.*, v. 39, n. 01, pp. 111-126, 1993.
- CHANG, J.-S. & LAI, J.-L., "Computation of optimal temperatura policy for molecular weight control in a batch polymerization reactor", *Ind. Engng. Chem. Res.*, v. 31, n. 3, pp. 861-868, 1992.
- CHEN, H. F. & GUO, L., "Optimal adaptive control and consistent parameter estimates for ARMAX model with quadratic cost", *SIAM J. Control and Optimation*, v. 25, n. 07, 1987.
- CHIU, W.Y, CARRAT, G. M. and SOONG, D. S., "A computer model for the gel effect in free-radical polymerization", *Macromolecules*, v 16, pp 348-357, 1983.
- CLARKE, D. W., "Introduction to self-tuning controllers: self-tuning and adaptive control: theory and applications", C. J. Harris & S. A. Billings, Peregrinus, London, 1981.
- CLARKE, D. W. & GAWTHROP, P. J., "Self-tuning controller", *Proc. IEEE*, v. 122, n. 09, pp. 929-934, 1975.
- CLARKE, D. W. & GAWTHROP, P. J., "Self-tuning controller", *Proc. IEEE*, n. 126, n. 06, pp. 633-640, 1979.
- CLARKE, D. W., PHILL, D. & GAWTHROP, P. J., "Self-tuning controller", *Proc. IEEE*, v. 22, n. 09, pp. 929-934, 1975.
- CONGALIDIS, J. P., RICHARDS, J. R. & RAY, W. H., "Feedforward and feedback control of a solution copolymerization reactor", *AIChE J.*, v. 35, n. 06, pp. 891-907, 1989.
- COSTANZA, V. & NEUMAN, C. E., "An adaptive control strategy for nonlinear processes", *Chem. Engng. Sci.*, v 50 n 13, pp. 2041-2053, 1995.

- DAOUTIDIS, P. & CHRISTOFIDES, P. D., "Dynamic feedforward/output feedback control of nonlinear processes", *Chem. Engng. Sci.*, v. 50, n. 12, pp. 1889-1907, 1995.
- DEFAYE, G., REGNIER, N., CHABANON, J., CARALP, L. & VIDAL, C., "Adaptative-predictive temperature control of semi-batch reactors", *Chem. Engng. Sci.*, v. 48, n. 19, pp. 3373-3382, 1993.
- DIMITRATOS, J., ELIÇABE, G. and GEORGAKIS, C., "Control of emulsion polymerization reactors", *AIChE J.*, v. 40, n. 12, pp. 1993-2021, 1994.
- DIMITRATOS, J., GEORGAKIS, C., EL-AASSER, M. & KLEIN, A., "An experimental study of adaptative Kalman filtering in emulsion copolymerization", *Chem. Engng. Sci.*, v. 46, n. 12, pp. 3203-3218, 1991.
- DITTMAR, R., OGOŃOWSKI, Z. & DAMERT, K., "Predictive control of a nonlinear open-loop unstable polymerization reactor", *Chem. Engng. Sci.*, v. 46, n. 10, pp. 2679-2689, 1991.
- DUBÉ, M. A., PENLIDIS, A. & O'DRISCOOL, K. F., "A kinetic investigation of styrene/butyl acrylate copolymerization", *Can. J. Chem. Engng.*, v. 68, pp. 974-987, 1990.
- ELIAS, H.-G., "Macromolecules", *Plenum Press*, V. 01, 2nd edition, N. Y., 1984.a.
- ELIAS, H.-G., "Macromolecules", *Plenum Press*, V. 02, 2nd edition, N. Y., 1984.b.
- ELIÇABE, G. E. and MEIRA, G. R., "Estimation and control in polymerization reactors. A review", *Pol. Engng. Sci.*, v. 28, n. 03, pp. 121-135, 1988.
- ELLIS, M. F., TAYLOR, T. W., GONZALEZ, V. and JENSEN, K. F., "Estimation of the molecular weight distribution in batch polymerization", *AIChE J.*, v. 34, n. 08, pp. 1341-1353, 1988.
- ELLIS, M. F., TAYLOR, T. W. and JENSEN, K. F., "On-line molecular weight distribution estimation and control in batch polymerization", *AIChE J.*, v. 40, n. 03, pp. 445-462, 1994.
- FISCHER, D. G., "Process control: and overview and personal perspective", *Can. J. Chem. Engng.*, v. 69, pp. 5.26, 1991.
- FRANKLIN, F. G. & POWELL, J. D., "Digital control of dynamic systems", *Addison-Wesley*, London, 1980.
- FREITAS, M. F., BISCAIA, E., & PINTO, J., "Multiplicidade de estados estacionários em reatores contínuos de polimerização em massa - análise do caso geral", *Anais do 2º Congresso Brasileiro de Polímeros*, São Paulo, 5-8 de outubro de 1993, v II, pp. 881-886.
- GANZEVELD, K. J. & JANSSEN, L. P. B. M., "Twin screw extruders as polymerization reactors for a free radical homo polymerization", *Can. J. Chem. Engng.*, v. 71, pp. 411-418, 1993.
- GAWTROP, P. J., "Self-tuning PID controller: algorithms and implementation", *IEEE Trans. Automat. Contr.*, AC-3, n. 03, 201-209, 1984.
- HAMMERSTRÖM, L. G. & GROSS, K. S., "Adaptation of optimal control theory to systems with time delay", *Int. J. Control*, v. 32, n. 02, pp. 329-357, 1980.
- HENDERSON, L. S., III & CORNEJO, R. A., "Temperature control of continuous, bulk styrene polymerization reactor and the influence of viscosity: an analytical study", *Ind. Engng. Chem. Res.*, v. 28, pp. 1644-1653, 1989.
- HUANG, Y. J. and LEE, L. J., "Optimization of diffusion-controlled free radical polymerizations in a distributed parameter system", *Chem. Engng. Sci.*, v. 44, n. 2, pp. 363-376, 1989.
- HUI, A. W. & HAMIELEC, A. E., "Thermal polymerization of styrene at high conversion and temperatures", *J. Appl. Polym. Sci.*, v. 16, pp. 749-769, 1972.

- HUSSAIN, A. & HAMIELEC, A. E., "Thermal polymerization of styrene", *J. Appl. Polym. Sci.*, v. 22, pp. 1207-1223, 1978.
- HUZIWARA, W. K., BISCAIA Jr., E. & PINTO, J. C., "Solução numérica de modelos cinéticos de polimerização por aproximação funcional adaptativa", *Anais do 2º Congresso Brasileiro de Polímeros*, São Paulo, 5-8 de outubro de 1993. v II, pp. 941-947.
- INGLIS, M. P., CLUETT, W. R. & PENLIDIS, A., "Long range predictive control of a polymerization reactor", *Can. J. Chem. Engng.*, v. 69, pp. 120-129, 1991.
- ISERMANN, R., "Parameter adaptive control algorithms: a tutorial", *Automatica*, v. 13, n. 05, pp. 513-527, 1982.
- KALFAS, G. & RAY, W. H., " Modeling and experimental studies of aqueous suspension polymerization processes. 1. Modeling and simulations", *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 32, n. 09, pp. 1822-1830, 1993.
- KALFAS, G., YUAN, H. & RAY, W. H., " Modeling and experimental studies of aqueous suspension polymerization processes. 2. Experiments in batch reactors", *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 32, n. 09, pp. 1831-1838, 1993.
- KATENDE, E. & JUTAN, A., "A new constrained self-tuning PID controller", *Can. J. Chem. Engng.*, v. 71, pp. 625-633, 1993.
- KIM, K. J. and CHOI, K. Y., "Modelling of free-radical polymerization of styrene catalized by unsymmetrical bifunctional initiators", *Chem. Engng. Sci.*, v 44, n. 2, pp. 297-312, 1989.
- KIM, K. J. and CHOI, K. Y., "Steady state behavior of a continuous stirred tank reactor for styrene polymerization with bifunctional free-radical initiators", *Chem. Engng. Sci.*, v 43, n. 4, pp. 965-977, 1988.
- KOIVO, H. N., "A multivariable self-tuning controller", *Automatica*, v. 16, pp. 351-366, 1980.
- KOZUB, D. J. & MacGREGOR, J. F., "Feedback control of polymer quality in semi-batch copolymerization reactor", *Chem. Engng. Sci.*, v. 47, n. 04, pp. 929-942, 1992.a.
- KOZUB, D. J. & MacGREGOR, J. F., "State estimation for semi-batch polymerization reactor", *Chem. Engng. Sci.*, v. 47, n. 05, pp. 1047-1062, 1992.b.
- KREYSZIG, E., "Advanced engineering mathematics", John Willey & Sons, Inc., N. Y., 1993.
- KUESTER, J. L. & MIZE, J. H., "Optimization techniques with fortran", MacGraw-Hill, Inc., N. Y., 1973.
- KWAG, B. G. & CHOI, K. Y., "Modelling of a multistage high-pressure ethylene polymerization reactor", *Chem. Engng. Sci.*, v. 49, n. 24B, pp. 4959-4969, 1994.
- JANG, S.-S. & YANG, W.-L., "Dynamic optimization of batch emulsion polymerization of vinyl acetate - an orthogonal polynomial initiator policy", *Chem. Engng. Sci.*, v. 44, n. 03, pp. 515-528, 1989.
- LASO, M., STEINER, L and HARTLAND, S., "Dynamic simulation of liquid-liquid agitated dispersions - I. Derivation of a simplified model", *Chem. Engng. Sci.*, v 42, n. 10, pp. 2429-2436, 1987.a.
- LASO, M., STEINER, L and HARTLAND, S., "Dynamic simulation of liquid-liquid agitated dispersions - II. Experimental determination of breakage and coalescence rates in a stirred-tank ", *Chem. Engng. Sci.*, v 42, n. 10, pp. 2437-2445, 1987.b.

- LEE, C. H. & MALLINSON, R. G., "A model for molecular weights in vinyl acetate emulsion polymerization", *AIChE J.*, V. 34, N. 05, PP. 840-848, 1988.
- LEE, J. & PARK, S., "Adaptative model predictive control for unstable nonlinear process", *J. Chem. Engng. Japan*, v 27, n. 06, pp. 760-767, 1994.
- LEIZA, J. R., CAL, J. C. de la. MONTES, M. & ASUA, J. M., "On-line monitoring of conversion and polymer composition in emulsion polymerization systems", *Proc. Control and Quality*, v. 04, pp. 197-210, 1993.
- LONGHI, L. G. S., "Aplicação de um controlador GPC adaptativo a um reator de polimerização em batelada", Tese de Mestrado. DEQ/UFSC, 98 pg., Florianópolis SC. 1995.
- LONGHI, L. G. S., MACHADO, R. A. F. & BOLZAN, A., "Utilização de um controlador preditivo adaptativo em reatores de polimerização", *Anais do 2º Congresso de Equipamentos e Automação da Indústria Química e Petroquímica*, pp. 173-180, Rio de Janeiro - RJ, 1995.
- LONTRA, H. C., "Modelagem e simulação de um reator batelada de polimerização de estireno em suspensão", *Anais do Congresso Brasileiro de Polímeros*, São Paulo, 5-7 de novembro de 1991, pp. 619-623, 1991.
- LOUIE, B. M & SOONG, D. S., "Optimization of batch polymerization processes - Narrowing the MWD. I. Model simulation", *J. Appl. Polym. Sci.*, v. 30, pp. 3707-3749, 1985.a.
- LOUIE, B. M & SOONG, D. S., "Optimization of batch polymerization processes - Narrowing the MWD. I. Experimental study", *J. Appl. Polym. Sci.*, v. 30, pp. 3825-3840, 1985.b.
- MANO, E. B., "Introdução a polímeros", Ed. Edgard Blücher Ltda., São Paulo, 1985.
- MASCHIO, G., BELLO, T. and SCALI, C., "Optimal operation strategies to control the molecular weight distribution of polymer products", *Chem. Engng. Sci.*, v 40, n.24B, pp. 5071-5068, 1994.
- MASCHIO, G., BELLO, T. and SCALI, C., "Optimization of batch polymerization reactors: modeling polymerization of methyl methacrylate", *Chem. Engng. Sci.*, v 47, n.9-11, pp. 2609-2614, 1992.
- MENDEL, J. M., "Discrete techniques of parameters estimation the equation error formulation", *Marcel Dekker, Inc.*, N. Y., 1973.
- MENEZES, M. A. S., "Implementação de um controlador GPC adaptativo aplicado a processos industriais", Tese de Mestrado, LCMI/EEL/UFSC, 103 pg., Florianópolis SC. 1993.
- ODIAN, G., "Principles of polymerizations", John Willey & Soons, Inc., 3rd. Ed., N.Y., 1993.
- O'DRISCOLL, K.F. & BEVINGTON, J. C., "The effect of multifunctional initiators on molecular weight in free radical polymerization", *Eur. Polym. J.*, v. 21, n. 12, pp. 1039-1043, 1985.
- PENLIDIS, A., "Polymer reaction engineering: from reaction kinetics to polymer reactor control", *Can. J. Chem. Engng.*, 72, june, pp. 385-391. 1983.
- PENLIDIS, A., MacGREGOR, J. F. & HAMIELEC, A. E., "Dynamic modeling of emulsion polymerization reactor", *AIChE J.*, v. 32, n. 06, pp. 881-889, 1985.
- PENLIDIS, A., MacGREGOR, J. F. & HAMIELEC, A. E., "Continuous emulsion polymerization: design and control of CSTR trains", *Chem. Engng. Sci.*, v. 44, n. 02, pp. 273-281, 1989.
- PETERSON, T., HERNÁNDEZ, E., ARKUN, Y. & SCHORK, F. J., "A nonlinear DMC algorithm and its applications to a semibatch polymerization reactor", *Chem. Engng. Sci.*, v. 47, n. 04, pp. 737-753, 1992.

- PRISYAZHNYUK, A. I. & IVANCHEV, S. S., "Diperoxides with differing thermal stabilities of the peroxide groups as initiators of radical polymerizations and block copolymerization", *Vysokomol. soved.*, v A12, n 2, pp. 450-458, 1970.
- RAWLINGS, J. B., "Analytical solutions of emulsion polymerizations", *AIChE J.*, v. 36, n. 04, pp. 623-626, 1990.
- RAY, W. H., "On the mathematical modelling of polymerization reactors", *J. Macromol. Sci. - Revs. Macromol. Chem.*, C8(1), pp. 1-52, 1972.
- RAY, W. H., "Modelling of addition polymerization processes - Free radical, ionic, group transfer and Ziegler-Natta cinetics", *Can. J. Chem. Engng.*, v. 69, pp. 626-629, 1991.
- SACKS, M. E., LEE, S.-II & BIESENBERGER, J. H., "Effect of temperature varations on molecular weight distributions: batch, chain addition polymerizations", *Chem. Engng. Sci.*, v 28, n. 01, pp. 241-257, 1973.
- SAMYUDIA, Y., LEE, P. L. & CAMERON, I. T., "A new approach to decentralised control design", *Chem. Engng. Sci.*, v 50, n. 11, pp. 1695-1706, 1995.
- SAYER, C., ALVES, S., LIMA, E. L. & PINTO, J. C., "Dinâmica e controle de reatores de polimerização de SBR em emulsão", *Anais do 2º Congresso Brasileiro de Polímeros*, São Paulo, 5-8 de outubro de 1993, v II, pp.828-833.
- SCHULER, H. and SUZHEN, Z., "Real-time estimation of the chain lenght distribution in a polymerization reactor", *Chem. Engng. Sci.*, v 40, n. 10, pp. 1891-1904, 1985.
- SEBORG, D. E., EDGAR, T. F. & SHAH, S. L., "Adaptative control strategies for process control: a survey", *AIChE J.*, v. 32, n. 06, pp. 881-912, 1986.
- SEMINO, D. & RAY, W. H., "Control of systems described by population balance equations - I. Controllability analysis", *Chem. Engng. Sci.*, v. 50, n. 11, pp. 1805-1824, 1995.a.
- SEMINO, D. & RAY, W. H., "Control of systems described by population balance equations - II. Emulsion polymerization with constrained control actions", *Chem. Engng. Sci.*, v. 50, n. 11, pp. 1825-1839, 1995.b.
- SHAH, S. L. & CLUETT, W. R., "Recursive least squares based estimation schemes for self-tuning control", *Can. J. Chem. Engng.*, v. 69, pp. 89-96, 1991.
- SOROUSH, M. & KRAVARIS, C., "Nonlinear control of a polymerization CSTR with singular characteristic matrix", *AIChE J.*, v. 40, n. 06, pp. 980-990, 1994.
- SOROUSH, M. & KRAVARIS, C., "Nonlinear control of a batch polymerization reactor: an experimental study", *AIChE J.*, v. 38, n. 09, pp. 1429-1448, 1992.
- TAKAMATSU, T., SHIOYA, S. & OKADA, Y., "Molecular Weight distribution control in a batch polymerization reactor", *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 27, n. 01, pp. 93-99, 1988.
- TEYMOUR, F. & RAY, W. H., "The dynamic behavior of continuous polymerization reactors - V. Experimental investigations of limit-cycle behavior for vinyl acetate polymerization", *Chem. Engng. Sci.*, v 47, n. 15/16, pp. 4121-4132, 1992.
- TOSUN, G., "A mathematical model of mixing and polymerization in a semibatch stirred-tank reactor", *AIChE J.*, v. 38, n. 03, pp. 425-437, 1992.
- TZOUANAS, V. K. and SHAH, S. L., "Adaptative pole-assignment control of a batch polymerization reactor", *Chem. Engng. Sci.*, v 44, n. 5, pp. 1183-1193, 1989.

- URRETABIZKAIA, A., ARZAMENDI, G. & ASUA, J. M., "Modeling semicontinuous emulsion terpolymerization". *Chem. Engng. Sci.*, v. 47, n. 09-11, pp. 2579-2584, 1992.
- URRETABIZKAIA, A., LEIZA, J. R. & ASUA, J. M., " On-line composition control in semicontinuous emulsion polymerization", *AIChE J.*, v. 40, n. 11, pp. 1850-1864, 1994.
- UTRACKI, L. A., "History of commercial polymer alloys and blends (From a perspective of the patent literature)", *Poyml. Engng. & Sci.*, v. 35, n. 01, pp. 2-17, 1995.
- WANG, Z. L., PLA, F. & CORRIOU, J. P., "Nonlinear adptive control of batch styrene polymerization". *Chem. Engng. Sci.*, v. 50, n. 13, pp. 2081-2091, 1995.
- WITTENMARK, B. & ÅSTRÖM, K. J., "Pratical isseus in the implementation self-tuning control", *Automatica*, v. 20, n. 05, pp. 596-606, 1984.
- WU, G. Z. A., DENTON, L. A. and LAURENCE, R. L., "Batch polymerization of styrene - optimal temperature histories", *Polymer Engng. Sci.*, v 22, n. 01, pp. 1-8, 1982.
- YDSTIE, B. E., KERSHENBAUM, L. S. & SARGENT, R. W. H., "Theory and application of an extended horizon self-tuning controller", *AIChE J.*, v. 31, n. 11, pp. 1771-1780, 1985.
- YOUNG, P. C., "Applyng parameters estimation to dynamic systems", *Control & Engng.*, v. 16, n. 10, pp. 119-126, 1969.
- ZACCA, J. J. & RAY, W. H., "Modelling of the liquid phase polymerization of olefins in loop reactors", *Chem. Engng. Sci.*, v. 48, n. 22, pp. 3743-3765, 1993.