



1150058826



BAE
T/UNICAMP N922s

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

**FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA
ÁREA DE CONCENTRAÇÃO SISTEMAS DE PROCESSOS
QUÍMICOS E INFORMÁTICA**

**SUPERVISÃO E CONTROLE "ON LINE" DE UM REATOR DE
POLIMERIZAÇÃO EM ESCALA PILOTO**

Autor:

Rafael Leiria Nunes.

Orientadora:

Profa. Dra. Ana Maria Frattini Fileti.

Co-orientador:

Prof. Dr. João Alexandre Ferreira da Rocha Pereira.

Dissertação de Mestrado apresentada à Faculdade de Engenharia Química
como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de Mestre em
Engenharia Química.

Campinas – SP

Novembro de 2003.

UNIDADE	FEQ/172
Nº CHAMADA	711/11/11/11
V	EX
TOMBO BCI	58826
PROC.	16-11-04
C	☐
D	☒
PREÇO	12,00
DATA	01-07-09
Nº CPD	

CM00198312-1

Bibid: 317471

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA - BAE - UNICAMP

N922s

Nunes, Rafael Leiria

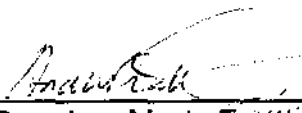
Supervisão e controle "on line" de um reator de polimerização em escala piloto / Rafael Leiria Nunes. -- Campinas, SP: [s.n.], 2003.

Orientadores: Ana Maria Frattini Fileti e João Alexandre Ferreira da Rocha Pereira.

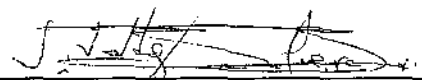
Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Polimerização. 2. Controle de processos químicos. 3. Controle de temperatura. 4. Controle em tempo real. 5. Controladores PID. I. Fileti, Ana Maria Frattini. II. Pereira, João Alexandre Ferreira da Rocha. III. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. IV. Título.

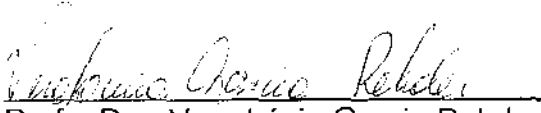
Dissertação de Mestrado defendida por Rafael Leiria Nunes e aprovada em 14 de novembro de 2003 pela banca examinadora constituída pelos doutores:



Profa. Dra. Ana Maria Frattini Fileti – FEQ/UNICAMP (Orientadora)

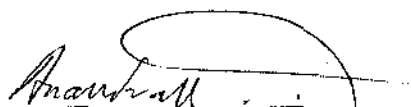


Prof. Dr. Vivaldo Silveira Junior – FEA/UNICAMP



Profa. Dra. Vera Lúcia Garcia Rehder – CPQBA/UNICAMP

Este exemplar corresponde à versão final da Dissertação de Mestrado
em Engenharia Química de Rafael Leiria Nunes.

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'Ana Maria Frattini Fileti', is written over a horizontal line. The signature is stylized with a large, looping flourish that extends to the right.

Profa. Dra. Ana Maria Frattini Fileti
(orientadora)

A MEUS QUERIDOS PAIS
PAULO E ALICE

AGRADECIMENTOS

Para a conclusão deste trabalho tenho muito a agradecer aos meus pais que nunca pouparam esforços em criar condições favoráveis para que eu conseguisse alcançar meus objetivos, além da dedicação e carinho com que me apoiaram e educaram.

Nos últimos anos à minha esposa Lígia que não somente deu muita força como me ajudou em várias etapas deste trabalho, principalmente com seu amor e compreensão.

Aos meus orientadores que ajudaram efetivamente no desenvolvimento e conclusão do trabalho, principalmente a Profa. Ana Frattini por apostar e confiar em meu potencial.

Aos meus colegas da pós-graduação pelo companheirismo, principalmente ao Arnaldo pelo apoio na realização dos experimentos e ao Prof. Renato D. Pereira Filho (FURG/RS) no desenvolvimento do software de aquisição de dados.

Agradeço a CAPES pelo apoio financeiro desde o início dos trabalhos. E a empresa Microquímica Indústrias Químicas Ltda por apoiar-me em meu desenvolvimento profissional.

ÍNDICE

ÍNDICE DE FIGURAS	VIII
ÍNDICE DE QUADROS	X
ÍNDICE DE TABELAS.....	XI
NOMENCLATURA	XII
RESUMO.....	XV
ABSTRACT.....	XVII
1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
2.1. POLÍMEROS	3
2.2. MECANISMO CINÉTICO DAS REAÇÕES DE POLIMERIZAÇÃO.....	3
2.3. REAÇÕES DE POLIMERIZAÇÃO EM CADEIA VIA RADICAIS LIVRES.....	6
2.4. POLIMETACRILATO DE METILA - PMMA.....	7
2.5. MASSA MOLECULAR MÉDIA - MW.....	8
2.5.1. Massa Molecular Média Numérica - MW_N	9
2.5.2. Massa Molecular Média Ponderal - MW_W	9
2.5.3. Massa Molecular Média Viscosimétrica - MW_V	10
2.5.3.1. Determinação da Massa Molecular Média Viscosimétrica.....	11
2.5.4. Determinação da Distribuição de Massa Molecular	13
2.5.4.1. Cromatografia de Permeação em Gel	14
2.6. REATORES DE POLIMERIZAÇÃO.....	15
2.6.1. Controle de Reatores de Polimerização	16
2.6.2. O Estado-da-Arte do Controle de Reatores de Polimerização do MMA	17
2.7. SISTEMA DE AQUISIÇÃO DE DADOS E CONTROLE.....	20
2.7.1. Barramento de Campo - Fieldbus	20

2.7.2.	O Fieldbus Foundation	21
2.7.3.	Blocos Funcionais do Fieldbus.....	22
2.7.3.1.	Resource Block.....	22
2.7.3.2.	Transducer Block.....	23
2.7.3.3.	Function Block	24
2.8.	FIELDBUS - VANTAGENS E DESVANTAGENS.....	25
2.9.	CONTROLADOR PID.....	26
3.	ESTUDO EXPERIMENTAL DA REAÇÃO DE POLIMERIZAÇÃO DO METACRILATO DE METILA	29
3.1.	MATERIAIS E MÉTODOS.....	29
3.1.1.	Matérias-Primas	29
3.1.2.	Aparato Experimental.....	30
3.1.3.	Sistema de Aquisição de Dados e Controle	31
3.1.4.	Procedimento Experimental Preliminar	33
3.1.4.1.	Discussão dos Resultados do Procedimento Experimental Preliminar.....	35
3.1.5.	Procedimento Experimental em Malha Aberta	36
3.1.5.1.	Discussão dos Resultados do Procedimento Experimental em Malha Aberta.....	39
3.1.6.	Implementação do Controlador PID	43
3.1.7.	Sintonia do Controlador PID.....	44
3.1.8.	Estudo da Estabilidade do Controlador PID	49
4.	ANÁLISE DOS RESULTADOS.....	56
5.	CONCLUSÕES	63
6.	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	65
7.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	66
ANEXO - 01		71
ANEXO - 02		80
ANEXO - 03		82

ÍNDICE DE FIGURAS

FIGURA 2.1. GRÁFICO TÍPICO DE HUGGINS E KRAEMER.....	13
FIGURA 2.2. DESENHO ESQUEMÁTICO DO COMPORTAMENTO DE UM POLÍMERO POLIDISPERSO EM UMA COLUNA DE PERMEAÇÃO EM GEL.....	14
FIGURA 2.3. BARRAMENTO DE CAMPO.....	20
FIGURA 2.4. COMPARAÇÃO DA ESTRUTURA FÍSICA DCS COM O FCS.....	25
FIGURA 2.5. DIAGRAMA DE BLOCOS DA MALHA DE CONTROLE <i>FEEDBACK</i>	28
FIGURA 3.1.(A) FOTO DO REATOR.....	30
FIGURA 3.1.(B) DESENHO ESQUEMÁTICO DO APARATO EXPERIMENTAL..	30
FIGURA 3.2. DESENHO ESQUEMÁTICO DO RACK FIELDBUS.....	31
FIGURA 3.3. DESENHO ESQUEMÁTICO DA REDE FIELDBUS.....	32
FIGURA 3.4. TELA SYSCON - CONFIGURAÇÃO FÍSICA DO HARDWARE.....	32
FIGURA 3.5. TELA OPC CONTROL 1.0 - MONITORAMENTO, AQUISIÇÃO DE DADOS E CONTROLE.....	33
FIGURA 3.6. FLUXOGRAMA EXPERIMENTAL 01: REAÇÃO EM ERLLENMEYER	34
FIGURA 3.7. APARATO EXPERIMENTAL DA REAÇÃO EM ERLLENMEYER	35
FIGURA 3.8. FLUXOGRAMA EXPERIMENTAL 02: REATOR DE VIDRO.....	38

FIGURA 3.9. POLÍMEROS (PMMA) FORMADOS, A) PMMA OPACO E QUEBRADIÇO; B) PMMA COMERCIAL; C) PMMA TRANSLÚCIDO E NÃO-QUEBRADIÇO; D) PMMA TRANSLÚCIDO E NÃO-QUEBRADIÇO, OBTIDO SOB CONDIÇÕES FINAIS DO APARATO EXPERIMENTAL.....	40
FIGURA 3.10. REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DA BOMBA DE DESLOCAMENTO.....	41
FIGURA 3.11. CURVA DE REAÇÃO DO PROCESSO APÓS PERTURBAÇÕES NA VAZÃO DO FLUIDO DE RESFRIAMENTO, PATAMARES DE TEMPERATURA A, B E C.....	44
FIGURA 3.12. GRÁFICO DAS PERTURBAÇÕES EM DEGRAUS, REALIZADAS NA VAZÃO DO FLUIDO DE RESFRIAMENTO, X, Y E Z, CORRESPONDENTES AOS PATAMARES A, B E C DA FIGURA 3.11.....	45
FIGURA 3.13. CURVA DE REAÇÃO DO PROCESSO APÓS PERTURBAÇÃO DE 10,82 PARA 6,10ML/S NA VAZÃO DO FLUIDO DE RESFRIAMENTO.....	46
FIGURA 3.14. CURVA DE REAÇÃO DO PROCESSO APÓS PERTURBAÇÃO DE 10,82 PARA 23,74ML/S NA VAZÃO DO FLUIDO DE RESFRIAMENTO.....	47
FIGURA 3.15. GRÁFICO "ROOT LOCUS" PARA GRUPO DE PARÂMETROS 01 DA TABELA 3.5.....	53
FIGURA 3.16. GRÁFICO "ROOT LOCUS" PARA GRUPO DE PARÂMETROS 02 DA TABELA 3.5.....	53
FIGURA 4.1. TEMPERATURA DA MISTURA REACIONAL (°C) VERSUS TEMPO (MIN.).....	56
FIGURA 4.2. TEMPERATURA DA MISTURA REACIONAL (°C) E VAZÃO DO FLUIDO DE RESFRIAMENTO (ML/S) VERSUS TEMPO (MIN.).....	57

FIGURA 4.3. TEMPERATURA DA MISTURA REACIONAL E DO FILTRO DE TEMPERATURA (°C) EM RELAÇÃO A LINHA DE <i>SET POINT</i> DE TEMPERATURA (63°C) VERSUS TEMPO (MIN.).....	58
FIGURA 4.4.(A). GRÁFICOS DE ACIONAMENTO DO 2º AQUECEDOR DA REAÇÃO CONTROLADA SEM FILTRAGEM DE SINAL.....	59
FIGURA 4.4.(B). GRÁFICOS DE ACIONAMENTO DO 2º AQUECEDOR DA REAÇÃO CONTROLADA COM FILTRAGEM DE SINAL.....	59
FIGURA 4.5. TEMPERATURAS DE ENTRADA E SAÍDA DO FLUIDO DE RESFRIAMENTO VESUS TEMPO (MIN.).....	59
FIGURA 4.6. MASSA ESPECÍFICA (KG/L) E CONVERSÃO DA REAÇÃO VERSUS TEMPO (MIN.).....	60
FIGURA 4.7. TEMPERATURA DA MISTURA REACIONAL (°C) E VAZÃO DO FLUIDO DE RESFRIAMENTO (ML/S) VERSUS TEMPO (MIN.).....	61
FIGURA 4.8. GRÁFICO DE ACIONAMENTO DO 2º AQUECEDOR PARA REAÇÃO COM CONTROLADOR MAL SINTONIZADO.....	62

ÍNDICE DE QUADROS

QUADRO 2.1. PROPRIEDADES FÍSICAS DO SISTEMA MONÔMERO - POLÍMERO.....	8
--	---

ÍNDICE DE TABELAS

TABELA 2.1. ESQUEMA TÍPICO DO MECANISMO DAS REAÇÕES DE POLIMERIZAÇÃO EM CADEIA VIA RADICAIS LIVRES.....	4
TABELA 3.1. PARÂMETROS OPERACIONAIS PARA EXPERIMENTO EM MALHA ABERTA.....	37
TABELA 3.2. PARÂMETROS OPERACIONAIS CORRIGIDOS PARA EXPERIMENTO EM MALHA ABERTA.....	39
TABELA 3.3. PARÂMETROS DE PROCESSO OBTIDOS A PARTIR DA CURVA DE REAÇÃO DO PROCESSO APÓS PERTURBAÇÃO DE 10,82 PARA 6,10ML/s NA VAZÃO DO FLUIDO DE RESFRIAMENTO.....	46
TABELA 3.4. PARÂMETROS DE PROCESSO OBTIDOS A PARTIR DA CURVA DE REAÇÃO DO PROCESSO APÓS PERTURBAÇÃO DE 10,82 PARA 23,74ML/s NA VAZÃO DO FLUIDO DE RESFRIAMENTO.....	47
TABELA 3.5. PARÂMETROS DO CONTROLADOR PID.....	49
TABELA 3.6. OVERSHOOT PARA DIFERENTES VALORES DE K_C	54

NOMENCLATURA

$\overline{MW}$	Massa molecular média [kg/kmol]
$\overline{MW}_n$	Massa molecular média numérica [kg/kmol]
$\overline{MW}_w$	Massa molecular média ponderal [kg/kmol]
$\overline{MW}_v$	Massa molecular média viscosimétrica [kg/kmol]
ΔC	Incremento para variável controlada
ΔT	Variação de temperatura [°C]
a	Constante da equação de Mark-Howink
AI	Entrada analógica (<i>analog input</i>)
AO	Saída analógica (<i>analog output</i>)
BPO	Peróxido de benzoíla (iniciador)
c	Concentração [g/dL]
DO	Saída digital (<i>digital output</i>)
e	Erro
F	Vazão volumétrica [L/s]
G_c	Função de transferência do controlador
G_f	Função de transferência
G_h	Função de transferência “ <i>data hold</i> ”
G_m	Função de transferência do medidor
G_p	Função de transferência do processo
GPC	Cromatografia de permeação em gel
HMI	Interface homem/máquina (<i>human machine interface</i>)
I/O	Entrada/saída (<i>input/output</i>)
IEC	<i>International Electrotechnic Commission</i>
IEEE	<i>The Institute of Electrical and Electronics Engineers</i>
ISA	<i>International Society for Measurement and Control</i>
ISP	<i>Interoperable System Protocol</i>
K	Contante da equação de Mark-Howink

K_c	Constante de proporcionalidade (ganho) do controlador PID [mL/°C.s]
k_{com}	Constante da taxa de formação de moléculas de polímero por combinação
k_d	Constante da taxa de formação de radicais do iniciador
k_{des}	Constante da taxa de formação de moléculas de polímero por desproporcionamento
k_i	Constante da taxa de iniciação
K_p	Constante de proporcionalidade (ganho) do processo [°C.s/mL]
k_{pro}	Constante da taxa de propagação dos polímeros
k_{tm}	Constante da taxa de transferência para o monômero
k_{ts}	Constante da taxa de transferência para o solvente
M e M*	Monômero e seu radical livre, respectivamente.
MMA	Metacrilato de metila (monômero)
OPC	<i>OLE for Process Control</i>
PID	Controlador proporcional, integral e derivativo.
PMMA	Polimetacrilato de metila (polímero)
R*	Radical livre do iniciador após decomposição
RM _n e RM _m	Polímero formado por desproporcionamento
RM _n * e RM _m *	Radicais livres em propagação (m e n = 1 a ∞)
RM _n -RM _m	Polímero formado por combinação
R-R	Molécula do iniciador
S e S*	Solvente e seu radical livre, respectivamente.
SDCD	Sistema digital de controle distribuído
T	Temperatura [°C]
t_d	Tempo morto [s]
T_g	Temperatura de transição vítrea [K]
T_m	Temperatura medida
T_{sp}	Temperatura de <i>set point</i> [°C]
V	Voltagem [V]

W	Massa [g]
W_{tot}	Massa total [g]
x_m	Conversão do monômero em polímero [ADM]
Y	Variável controlada

LISTA DE SÍMBOLOS

η	Viscosidade [cSt]
$[\eta]$	Viscosidade intrínseca [dL/g]
η_{rel}	Viscosidade relativa [ADM]
η_{sp}	Viscosidade específica [ADM]
η_{red}	Viscosidade reduzida [dL/g]
μ	Variável manipulada
τ_i	Constante de tempo integral do controlador PID [s]
τ_d	Constante de tempo derivativo do controlador PID [s]
τ_P	Constante de tempo do processo [s]
ρ	Massa específica [kg/L]
f	Eficiência do iniciador

SUBSCRITOS

(S)	Domínio de Laplace
(Z)	Domínio Z
0	Estado inicial
F	Final
I	Iniciador
M	Monômero
N	Conjunto dos números naturais mais zero
P	Polímero
P	Processo
S	Solvente
Ss	Estado estacionário

RESUMO

Reações em batelada são muito utilizadas na indústria de polímeros e química fina, pois conferem grande flexibilidade e vantagens na manufatura de produtos específicos em pequenas e médias escalas.

Neste trabalho foi escolhido como caso-estudo o processo de polimerização em batelada do metacrilato de metila (MMA) via radicais livres em solução. Acetato de etila e peróxido de benzoíla são respectivamente, o solvente e o iniciador de reação, utilizados. Fixou-se a proporção volumétrica de monômero/solvente em 33%, de forma a obter uma condição segura de operação.

O PMMA possui uma ampla gama de aplicações nos mais diversos segmentos de mercado, desde simples utensílios domésticos até sofisticadas próteses e equipamentos biomédicos. Para cada aplicação são indicadas diferentes características físico-químicas do produto, que podem ser mais ou menos rígidas conforme o uso e que dependem fortemente da temperatura em que a reação de polimerização ocorre.

O presente trabalho aborda as etapas de desenvolvimento, montagem e configuração do aparato experimental e do sistema de aquisição de dados para controle de temperatura desta reação. Este sistema é baseado em um protocolo de comunicação de chão de fábrica, conhecido como "*Fieldbus*", suas características, vantagens, desafios e limitações, bem como a aplicação de uma estratégia de controle de temperatura convencional são também abordados.

O controlador escolhido foi o proporcional-integral-derivativo cuidadosamente sintonizado através do estudo das características dinâmicas do processo, para atuar durante toda a reação com um único conjunto de parâmetros característicos. Os resultados obtidos com a utilização deste controlador foram satisfatórios para algumas fases da reação e insatisfatório para outras, fato este decorrente da transitoriedade e não-linearidades típicas deste processo. Variações máximas de 5,4% foram obtidas para a temperatura do meio reacional ao longo das seis horas de reação. Deste modo, garantindo a aplicabilidade do controlador

PID para o processo em estudo e provendo um conjunto de dados experimentais para comparação de futuros trabalhos que utilizarão técnicas de controle mais avançadas.

ABSTRACT

Batch reactors are very important in polymer and fine chemistry industries, since they confer great flexibility and advantages to specific products manufacture, in small and middle scales.

In this work, it was chosen as case study the polymethyl methacrylate (PMMA) free-radical batch solution polymerization process. Ethyl acetate and benzoyl peroxide are de solvent and the reaction initiator, respectively. In order to attend safety conditions, the monomer/solvent volumetric ratio was maintained in 33%.

PMMA presents a wide diversity of applications in market segments, such as domestic utilities, sophisticated prosthesis and biomedical tools. For each application, different physical-chemical characteristics of the product are required, which can be more or less rigid according to the use.

The present work presents the development, assembly and configuration of the experimental apparatus and the data acquisition system, applied to control the reaction temperature. This system is based on a communication protocol, known as Fieldbus. Characteristics, advantages, challenges and limitations of Fieldbus system is presented. Then implementation of a conventional temperature control strategy is also described.

The fixed parameters proportional-integral-derivative controler was chosen and carefully adjusted through the process reaction curve. Closed-loop results show that the control performance is modified during the different stages of the reaction. The present work also provides experimental data sets for comparison in future works where more advanced techniques of control may be implemented.

1. Introdução

Processos em batelada são muito difundidos na indústria de polímeros, a maioria dos polímeros que possuem características diferenciadas, para utilizações específicas são fabricados em processos batelada. Geralmente, são produzidos em pequena e média escala, em plantas multi-propósito, projetadas para a fabricação de uma linha de produtos que passam por processos semelhantes e nos mesmos equipamentos.

Polímeros especiais possuem alto valor agregado e requerem condições de processamento bastante criteriosas para que sejam atingidas as rígidas características de sua especificação. Desta forma, justifica-se a utilização de sistemas de controle e monitoramento cada vez mais avançados e eficientes para estes processos. A reação de polimerização em batelada do metacrilato de metila (MMA) via radicais livres em solução é um exemplo típico deste tipo de processo. O PMMA possui inúmeras aplicações e para determinadas utilizações ele precisa de características físico-químicas e mecânicas específicas, que estão intimamente relacionadas com sua distribuição de massa molecular e massa molecular média. Estas dependem de vários parâmetros operacionais do processo: condições iniciais, como a concentração dos reagentes e do iniciador, transferência de calor (material constitutivo do reator, áreas de troca térmica, potência de aquecimento, temperatura do meio reacional, temperaturas de entrada e saída do fluido de resfriamento) e o tempo da reação.

Uma vez que os parâmetros do processo afetam fortemente as características do polímero final, todas as características do reator devem ser bem definidas e caracterizadas em um trabalho científico experimental, caso contrário, os resultados encontrados serão dificilmente reproduzíveis.

Este trabalho propõe a utilização de um sistema de monitoramento e controle totalmente digital, de última geração, conhecido como "*Fieldbus*", um protocolo de comunicação para chão de fábrica, que foi instalado e configurado sob uma rede Windows NT de três micro-computadores. Um destes computadores é dedicado à configuração do sistema (*Software Syscon*, "*System Configurator*") e os outros dois

são capazes de monitorar e interagir nas variáveis manipuláveis via software desenvolvido no decorrer deste trabalho, com o objetivo de controlar a temperatura da reação.

O presente trabalho apresenta as etapas de desenvolvimento, montagem e configuração do aparato experimental e do sistema de aquisição de dados. Sistema baseado em um protocolo de comunicação de chão de fábrica, conhecido como "*Fieldbus*", suas características, vantagens, desafios e limitações. Bem como a aplicação de uma estratégia de controle de temperatura convencional para ilustrar as características dinâmicas do sistema e sua aplicabilidade para este tipo de processo.

2. Revisão Bibliográfica

Neste capítulo serão abordados os conceitos básicos envolvidos na reação de polimerização do metacrilato de metila (MMA), bem como o sistema de controle experimental utilizado. Por último apresenta-se o estado da arte do controle da reação de polimerização do MMA.

2.1. Polímeros

Quando as moléculas se tornam muito grandes, contendo um número de átomos encadeados superior a uma centena e podendo atingir valor ilimitado, as propriedades destas moléculas – que se chamam então Macromoléculas – ganham características próprias, gerais, muito mais dominantes que as características que decorrem da natureza química dos átomos que as constituem ou dos grupamentos funcionais existentes (Mano, 1985).

São considerados polímeros as moléculas relativamente grandes, de massas moleculares da ordem de 10^3 a 10^6 kg/kgmol, em cuja estrutura se encontram, repetidas, unidades químicas simples conhecidas como “meros”.

2.2. Mecanismos Cinéticos das Reações de Polimerização

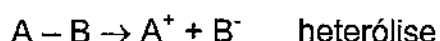
Embora o objetivo deste trabalho não seja o desenvolvimento de um modelo matemático do processo em questão, torna-se fundamental o estudo dos conceitos teóricos do mecanismo cinético das reações, para que seja possível a interpretação de maneira consistente do comportamento dos dados experimentais adquiridos pelo sistema de aquisição de dados, bem como das variáveis calculadas e dos resultados obtidos.

Os estágios-chave para o mecanismo das reações de polimerização em cadeia são demonstrados no típico esquema de reações da tabela 2.1.

Tabela 2.1. Esquema típico do mecanismo das reações de polimerização em cadeia via radicais livres.

Passo	Reação	Constante da Taxa
Iniciação	$R - R \rightarrow 2 R^*$	k_d
	$R^* + M \rightarrow RM_1^*$	k_i
Propagação	$RM_1^* + M \rightarrow RM_2^*$	k_{pro}
	$RM_2^* + M \rightarrow RM_3^*$	k_{pro}
	$RM_{n-1}^* + M \rightarrow RM_n^*$	k_{pro}
Terminação por Desproporcionamento	$RM_n^* + RM_m^* \rightarrow RM_n + RM_m$	k_{des}
Terminação por Combinação	$RM_n^* + RM_m^* \rightarrow RM_n - M_m R$	K_{com}
Transferência para o Solvente	$RM_n^* + S \rightarrow RM_n + S^*$	k_{ts}
Transferência para o Monômero	$RM_n^* + M \rightarrow RM_n + M^*$	k_{tm}

Neste esquema de reações, o iniciador pode ser um radical livre, um ânion, um cátion, ou mais alguma espécie complexa. Generalizando, radicais livres são produzidos por homólise, a quebra de uma ligação covalente em que os elétrons são divididos igualmente entre os dois fragmentos da molécula original. Iniciadores iônicos podem funcionar por heterólise de uma ligação covalente, resultando uma distribuição desigual dos elétrons dos dois fragmentos produzidos por heterólise.



Os radicais livres, os ânions e cátions são quimicamente muito diferentes e estas diferenças são as responsáveis pelos desvios do mecanismo genérico proposto na tabela 2.1. No entanto, se estas diferenças são ignoradas no intuito de simplificar este mecanismo, os estágios-chave da reação são: a iniciação, a propagação e a terminação. Neste, as espécies ativas são formadas por homólise ou heterólise, reagem com o monômero para formar uma nova espécie reativa que deve

reagir com muitas outras moléculas monoméricas antes das espécies ativas serem desativadas.

Do ponto de vista molecular deve-se notar que um fragmento do iniciador começa fixando-se em uma extremidade da cadeia polimérica durante a reação de iniciação e será encontrado no polímero final. A terminação pode ocorrer de diferentes maneiras:

- Os radicais ativos perdem sua atividade por combinação, então um fragmento do iniciador será encontrado em ambas extremidades da cadeia polimérica. Além disso, a combinação introduzirá um grupo vicinal na espinha dorsal da cadeia polimérica.
- A terminação também pode ocorrer por desproporcionamento, então será introduzida uma insaturação em um dos polímeros e um grupo saturado no outro.

Para polímeros com uma alta massa molecular média, o número de extremidades da cadeia, ou grupo vicinais, é pequeno com relação ao número total de unidades repetidas na cadeia polimérica. E como eles têm pouco efeito na massa molecular ou nas propriedades de solução dos polímeros, eles podem ser ignorados. Entretanto, para polímeros com baixa massa molecular sua influência nas propriedades pode ser significativa.

Em todas situações a natureza das extremidades da cadeia, ou a presença de grupos vicinais na estrutura do polímero, pode ter um efeito no comportamento químico ou na estabilidade térmica do polímero.

É durante a reação de propagação que as cadeias poliméricas são formadas. O número médio de unidades monoméricas que são adicionadas ao sítio ativo é determinado pela relação entre a taxa de reação de propagação e todas as taxas de reação de terminação. Quando as taxas de terminação são relativamente baixas, o número de unidades monoméricas adicionadas a um radical ativo antes de sua terminação pode ser muito grande, dando origem a polímeros de alta massa molecular média.

Estes fenômenos caracterizam as reações de polimerização, quanto à cinética das reações principais. Mas para se entender um pouco mais sobre os tipos de

estrutura e sobre algumas outras importantes diferenças estruturais entre os polímeros – é necessário considerar a natureza química das reações de polimerização em maior detalhe.

2.3. Reações de Polimerização em Cadeia via Radicais Livres

Além da cinética química convencional, os fenômenos físicos relacionados à difusão de várias espécies químicas reativas são muito importantes na polimerização via radicais livres. De fato, à altas conversões, quase todas as reações elementares tornam-se controladas pela difusão (Achilias e Kiparissides, 1992). Reações que são influenciadas pelo fenômeno de difusão, incluindo a terminação dos macrorradicais “vivos”, a propagação de uma cadeia em crescimento e as reações do iniciador.

O controle da difusão, nas reações de terminação, propagação e iniciação, tem sido relacionado aos conhecidos efeitos gel, vítreo e aprisionamento, respectivamente. Nas duas décadas passadas muitos modelos foram publicados, os quais trabalhavam com a descrição matemática da difusão e das constantes cinéticas em polimerização via radicais livres.

O efeito gel, ou efeito Trommsdorff-Novish foi atribuído ao decréscimo da constante das reações de terminação, causado pelo decréscimo da mobilidade das cadeias poliméricas. Este fenômeno afeta fortemente as propriedades finais do polímero, sendo que isto leva a ampliar a distribuição de pesos moleculares. Isto também pode causar descontrole térmico (aumento desenfreado de temperatura) de um reator de polimerização.

O efeito vítreo tem sido relacionado ao decréscimo da constante de propagação, causado pela diminuição do número de moléculas do monômero. O efeito vítreo acontece quando a polimerização está acontecendo abaixo da temperatura de transição vítrea do polímero. Uma consequência deste fenômeno é o “congelamento” da mistura reacional e conversões abaixo de 100%.

A iniciação química envolve a decomposição das moléculas do iniciador para formar os radicais primários altamente ativos, capazes de iniciar novas cadeias poliméricas. Entretanto, devido a grande proximidade dos radicais gerados, nem todos eles conseguem escapar de suas “prisões” para reagir com moléculas

monoméricas. De fato, alguns radicais primários se autotermínarão ou reagirão com outras moléculas vizinhas mais próximas, antes de saírem de suas “prisões” por difusão. Para levar em conta este fenômeno, foi introduzido um parâmetro empírico, f , chamado de fator de eficiência do iniciador, que representa a fração de todos os radicais primários gerados que levaram a formação de novas cadeias poliméricas. Este parâmetro varia entre 0 e 1. Geralmente este parâmetro é considerado constante durante a reação, embora resultados experimentais recentes mostram que a eficiência do iniciador pode mudar dramaticamente com a conversão do monômero. Isto indica que a difusão dos radicais primários será influenciada pelas propriedades físicas e de transporte do meio reacional (Achilias e Kiparissides 1992).

Estes fenômenos físicos e a cinética típica das reações de polimerização descrevem o comportamento destas moléculas no meio reacional. Encontram-se descritos na literatura inúmeros modelos fenomenológicos que utilizam diferentes considerações para representar o comportamento das reações de polimerização via radicais livres (Ellis et. al. 1988; Ghosh et. al. 1998; Ahn et. al. 1998; Chakravarthy et. al. 1997; Crowley et. al. 1996; Ellis et. al. 1994; Soroush e Kravaris 1993a; Soroush e Kravaris 1993b; Achilias e Kiparissides 1992; Soroush e Kravaris 1992.).

2.4. Polimetacrilato de Metila – PMMA .

O polimetacrilato de metila (PMMA) é um dos produtos de grande importância da indústria de polímeros, reconhecido como o mais importante ácido de éster metacrílico disponível comercialmente, com um consumo de mais de US\$ 2,1 bilhões em 1996, Quintella et al. (1998).

Possui inúmeras aplicações, desde plásticos comuns (utensílios domésticos) até fibras ópticas para usos nobres e materiais biomédicos, tendo mais de cinquenta nomes comerciais, conforme seu fabricante e utilização. Entre outras aplicações pode-se citar: adesivos, sinais luminosos, lentes intraoculares, lentes em geral, coberturas protetoras (*coatings*), implantes subdérmicos para correção estética e dispositivos optoeletrônicos.

No quadro 2.1 são apresentadas as principais características físicas do sistema monômero/polímero utilizado neste trabalho.

Metacrilato de Metila (MMA)	Polimetacrilato de Metila (PMMA)
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2 = \text{C} - \text{COOCH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \quad \text{CH}_3 \\ \quad \quad \\ \cdots \text{CH}_2 - \text{C} - \text{CH}_2 - \text{C} - \cdots \\ \quad \quad \\ \text{COOCH}_3 \quad \text{COOCH}_3 \end{array}$
Monômero	Polímero
Massa Específica (kg/m ³) e T (K)	
$\rho_m = 965,4 - 1,09 \cdot (T - 273,15) - 9,7 \times 10^{-6} \cdot (T - 273,15)^2$	Clinch (1983)
$\rho_p = \rho_m / [0,754 - 9,0 \times 10^{-4} \cdot (T - 343,15)]$	Clinch (1983)
$\rho_s = 925,0 - 1,237 \cdot (T - 273,15)$	Clinch (1983)
Aproximação para Conversão Monômero/Polímero	
$x_m = \frac{(w_{tot}/\rho - w_s/\rho_s - w_i/\rho_i - w_m/\rho_m)}{(w_m/\rho_p - w_m/\rho_m)}$	Ellis et al (1994)
Massa Molecular (kg/kgmol)	
$Mw_m = 100,12 \quad Mw_s = 88,11 \quad Mw_i = 242,33$	Brandup e Immergut (1989)
Temperatura de Transição Vítrea (K)	
$T_{gm} = 167,15 \quad T_{gs} = 181,15 \quad T_{gp} = 387,15$	Schmidt e Ray (1981)
Constantes da Equação de Mark-Howink	
$K = 21,1 \times 10^{-3} \quad a = 0,64 \quad (20^\circ\text{C})$	Brandup e Immergut (1989)

Quadro 2.1. Propriedades físicas do sistema monômero/polímero.

2.5. Massa Molecular Média – $\overline{MW}$

A massa molecular média de um polímero depende das condições de polimerização para cada monômero. Para uma mesma estrutura molecular, as propriedades dos polímeros variam progressivamente com a massa molecular; Paralelamente a esse aumento, podem ser expressos aumentos na viscosidade de

suas soluções, na capacidade de formação de filmes, no ponto de amolecimento, na resistência a tração, na resistência ao impacto, etc., bem como na diminuição da solubilidade.

Como os polímeros não são substâncias “puras”, no sentido usual do termo em química orgânica, porém misturas de moléculas de diferentes massas moleculares e mesmo diferentes estruturas, embora possam ter praticamente a mesma composição centesimal, é importante conhecer a curva de distribuição destas massas e a massa molecular média do produto.

Os três principais tipos de massa molecular comumente referidos na literatura são: Massa Molecular Média Numérica, Massa Molecular Média Ponderal e Massa Molecular Média Viscosimétrica.

2.5.1. Massa Molecular Média Numérica – $\overline{MW}_N$

A massa molecular média numérica ($\overline{MW}_N$) depende do número de moléculas, sendo dada pela expressão:

$$\overline{MW}_N = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} (n_i \cdot MW_i)}{\sum_{i=1}^{\infty} n_i} \quad 2.1$$

MW_i = massa molecular de moléculas de classe i

n_i = número de moléculas da classe i

Pode-se observar que a massa molecular média numérica é mais influenciada pela quantidade de moléculas de uma determinada massa molecular. Geralmente o peso molecular é obtido através de destilação isotérmica, osmometria ou determinação dos grupos terminais.

2.5.2. Massa Molecular Média Ponderal – $\overline{MW}_w$

A massa molecular média ponderal ($\overline{MW}_w$) depende do número e da massa das moléculas presentes na solução do polímero, e é obtida através da expressão:

$$\overline{MW}_w = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} (n_i \cdot MW_i^2)}{\sum_{i=1}^{\infty} (n_i \cdot MW_i)} \quad 2.2$$

Neste caso, pode-se observar que a massa molecular média ponderal é mais influenciada pelas moléculas de maior massa molecular. O método mais utilizado para sua determinação é a difusão ou espalhamento de luz (*light scattering*), a ultracentrifugação também permite obter este valor através da determinação da velocidade ou do equilíbrio de sedimentação.

2.5.3. Massa Molecular Média Viscosimétrica – $\overline{MW}_v$

A massa molecular média viscosimétrica ($\overline{MW}_v$) se baseia na característica dos polímeros de produzirem soluções viscosas, mesmo a grande diluições. Dependendo do espaço ocupado pelas macromoléculas causando resistência ao escoamento, e são fatores importantes não apenas o número e a massa das moléculas, mas também a sua forma na solução. Pode-se representar $\overline{MW}_v$ pela expressão:

$$\overline{MW}_v = \frac{\left[\sum_{i=1}^{\infty} (n_i \cdot MW_i^{1+a}) \right]^{\frac{1}{a}}}{\sum_{i=1}^{\infty} (n_i \cdot MW_i)} \quad 2.3$$

a = constante que depende do sistema polímero/solvente e da temperatura

Entretanto, na prática, obtêm-se os valores de $\overline{MW}_v$ de modo diferente, através da equação clássica de Mark-Howink, que é válida somente para polímeros lineares:

$$[\eta] = K \cdot \overline{MW}_v^a \quad 2.4$$

$[\eta]$ = viscosidade intrínseca

a, K = constantes que dependem do sistema polímero/solvente e da temperatura

A massa molecular média numérica é sempre menor ou igual (para um polímero monodisperso), do que a massa molecular média ponderal. Enquanto a massa molecular média viscosimétrica encontra-se, geralmente, entre os valores de $\overline{MW}_N$ e $\overline{MW}_W$. E a relação entre a massa molecular média ponderal e numérica é denominada polidispersão, que dá uma idéia da variação das massas moleculares dos polímeros.

2.5.3.1. Determinação da Massa Molecular Média Viscosimétrica

A viscosimetria de soluções diluídas concerne principalmente à medida quantitativa da contribuição do aumento da viscosidade do solvente pela presença das partículas isoladas do soluto (partícula hidrodinâmica). Quando o soluto é polimérico, tais medidas permitem obter informações a respeito das dimensões da cadeia, do formato e tamanho da partícula de polímero (volume hidrodinâmico), e de sua massa molecular.

A equação 2.4 na forma clássica de Mark-Houwink relaciona a viscosidade intrínseca com a massa molecular do polímero em estudo:

$$MW_v = K [\eta]^{1/a} \quad 2.5$$

onde

$[\eta]$ = Viscosidade intrínseca;

K e a = Constantes empíricas de Mark-Houwink, função do sistema polímero/solvente e da temperatura;

MW_v = Massa molecular média viscosimétrica;

Assim apresenta-se o conjunto de equações para obtenção da viscosidade intrínseca.

Viscosidade Relativa (adimensional):

Resulta da relação entre o tempo de escoamento do solvente puro e da solução polímero/solvente.

$$\eta_{rel} = \frac{\eta_{sol}}{\eta_0} = \frac{t_{sol}}{t_0} \quad 2.6$$

Viscosidade Específica (adimensional):

De posse da viscosidade relativa, chega-se na viscosidade específica aplicando-se a Equação 2.7.

$$\eta_{sp} = \frac{\eta_{sol} - \eta_0}{\eta_0} = \eta_{rel} - 1 \quad 2.7$$

Viscosidade Reduzida (dL/g):

É obtida da relação entre a viscosidade específica e a concentração da solução polimérica.

$$\eta_{red} = \frac{\eta_{sp}}{C} \quad 2.8$$

Viscosidade Intrínseca

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta_{sp}}{C} \quad 2.9$$

A viscosidade intrínseca é obtida da extrapolação gráfica da relação da viscosidade reduzida com a concentração (figura 2.1). $[\eta]$ exprime o efeito de uma

partícula isolada (sem influência de interações intermoleculares) sobre a viscosidade do solvente.

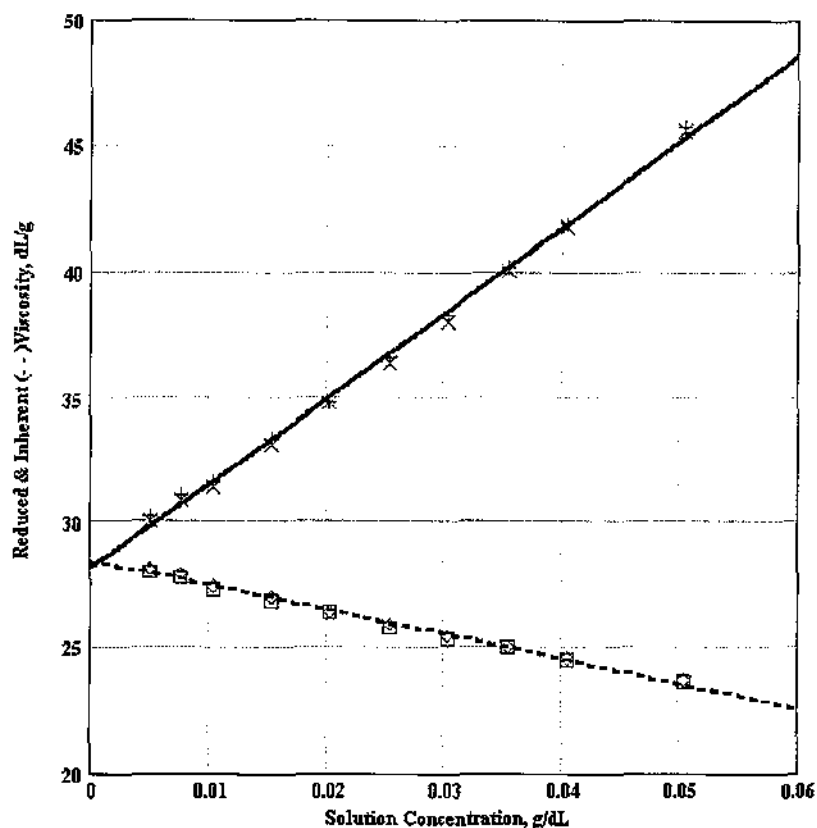


Figura 2.1. Gráfico Típico de Huggins and Kraemer

2.5.4. Determinação da Distribuição de Massa Molecular

A determinação da distribuição de massas moleculares de um polímero é muito importante no que tange a completa caracterização de um polímero, pois nem sempre as massas moleculares médias nos remetem a verdade sobre um polímero. Podendo ser errôneas para polímeros com distribuições de massas moleculares não convencionais.

Entre os métodos de determinação da distribuição de massas moleculares a cromatografia de permeação em gel é a mais utilizada.

2.5.4.1. Cromatografia de Permeação em Gel (GPC)

O método é utilizado para determinar as massas moleculares médias e a distribuição destes no polímero.

A cromatografia de permeação em gel é um meio de separação de componentes individuais de uma amostra complexa. A solução da amostra permeia através dos poros de um material em gel, com seleção das moléculas da amostra de acordo com seus tamanhos efetivos na solução (seus volumes hidrodinâmicos). Durante o percurso as moléculas maiores eluem primeiro, já as moléculas menores que permeiam num grande número de poros, eluem por último.

A separação ocorre em uma coluna cromatográfica cheia com um gel, que pode ser rígido (sílica, vidro), semi-rígido (copolímero de divinilbenzeno-estireno) ou mole (polissacarídeos, metacrilatos).

Uma amostra de uma solução diluída de polímero é introduzida numa corrente de solvente fluindo através da coluna, conforme figura 2.2.

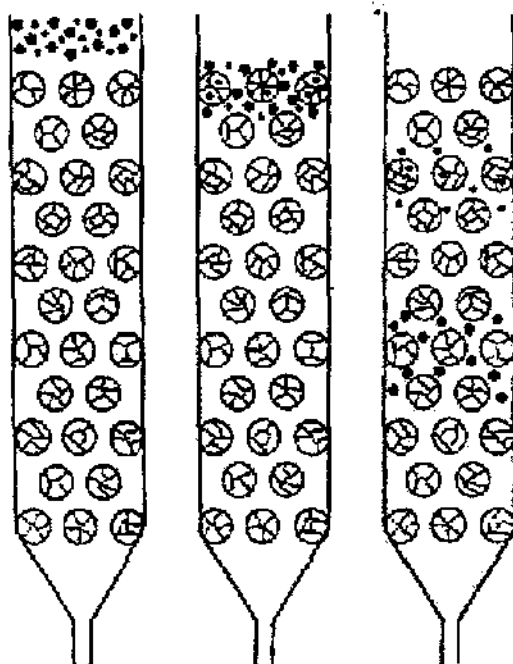


Figura 2.2. Desenho esquemático do comportamento de um polímero polidisperso em uma coluna de permeação em gel.

Uma teoria prevendo o tempo de retenção ou volumes como uma função do tamanho molecular ainda não foi formulada para o GPC. Uma coluna específica ou um conjunto de colunas (com géis de diferentes tamanhos) é calibrada empiricamente para dar tal relação, através da qual uma curva de quantidade de soluto versus volume de retenção pode ser convertida numa curva de distribuição de massa molecular.

O GPC é extremamente válido tanto para trabalhos analíticos como para trabalhos preparativos com uma larga variedade de sistemas com faixas de massas moleculares variando de baixas a muito altas.

O método pode ser aplicado a uma grande variedade de solventes e polímeros, dependendo do tipo de gel usado. Alguns miligramas de amostra são suficientes para a análise, e a determinação é completada em um tempo relativamente longo.

2.6. Reatores de Polimerização

Tipicamente, moléculas pequenas são especificadas pela fórmula molecular e pureza. Produtos petroquímicos simples, como metanol e tolueno, necessitam um pouco mais do que seu ponto de ebulição, enquanto a especificação de reagentes da química analítica pode requerer uma lista de medidas de impureza. Entretanto, é raro que os processos utilizados na produção destas pequenas moléculas sejam especificados como parte da descrição do produto. As poucas exceções são usadas em aplicações para alimentos e farmacêutica.

Para polímeros, é um pouco comum o nome do processo fazer parte da descrição geral do produto. Termos como emulsão ABS, solução PVC e poliestireno mássico (bulk), empregados na literatura técnica (Mac Gravy, 1994).

As razões para incluir o processo de manufatura na descrição de um polímero são primeiramente técnicas. Polímeros consistem de muitas espécies de moléculas. Tipicamente, eles terão a mesma fórmula empírica, mas alguns detalhes diferentes, como massa molecular, ramificações, estereoespecificidade e grupos das extremidades. Na prática, especificando o processo, dá-se uma boa idéia da especificação do produto.

Muitos produtos poliméricos são produzidos em baixa escala, materiais especiais, designados para realizar funções específicas. Conseqüentemente, a polimerização em reatores batelada prevalece, devido a sua grande flexibilidade na produção de vários tipos e grades de polímeros.

Modelos de reatores de polimerização tem sido usados extensivamente para testar a performance de uma variedade de técnicas de controle através de simulações. Entretanto, somente um número muito limitado de estudos experimentais de controle são reportados na literatura (McGreavy, 1994).

Uma vez que os parâmetros do processo afetam fortemente as características do polímero final, todas as características do reator devem ser bem definidas e caracterizadas em um trabalho científico experimental, caso contrário, os resultados encontrados serão dificilmente reproduzíveis.

2.6.1 Controle de Reatores de Polimerização

Reatores de polimerização tem um papel chave na engenharia de polímeros, e a importância de seu controle é reconhecida na literatura de polimerização (Amrehn, 1977; Elicabe e Meira, 1988; Ray, 1986,1992; Tirrel et al., 1981). A principal característica dos reatores de polimerização é seu complexo comportamento não-linear (Ray, 1986; Baillagou e Soong, 1985a).

O modo de operação de processos em batelada é intrinsecamente dinâmico; não há estado estacionário para um processo em batelada. O ganho do processo e as constantes de tempo variam com o tempo, geralmente em uma ampla faixa durante o ciclo. Devido a estas características dos processos em batelada, seu controle efetivo demanda controladores que sejam capazes de providenciar uma boa resposta dinâmica sobre toda a faixa de operação das variáveis de processo. Portanto, se controladores lineares são empregados para processo em batelada, eles precisam ser reajustados freqüentemente durante uma batelada. O reajuste é feito para aumentar a velocidade de resposta em malha-fechada sobre a ampla faixa de operação sem o perigo de instabilidade. E de fato, é uma prática comum na indústria a utilização de controladores convencionais do tipo PID e seu freqüente reajuste para um controle justo do processo em batelada (Ray, 1986).

2.6.2 O Estado-da-Arte do Controle de Reatores de Polimerização do MMA

A compreensão sobre o objeto de estudo da pesquisa deve ser lapidada por uma busca periódica de artigos referentes ao tema. Além da necessidade de se manter atualizado com novas publicações, cada artigo traz uma perspectiva original sobre o problema. Assim, é possível estabelecer novas relações sobre vários aspectos do processo químico.

Jeong e Rhee (2000) propõem um cálculo da trajetória da concentração do iniciador em função das especificações desejadas do polímero formado. Através de um controle PID de temperatura, o método foi aplicado tanto no modelo matemático como num arranjo experimental para a polimerização do metacrilato de metila. Uma abordagem mais usual, determinação de trajetória ótima de temperatura, foi conduzida por Ahn *et al.* (1998). A construção de um modelo matemático confiável para a polimerização de metacrilato de metila também é descrita. A trajetória ótima de temperatura também é o objetivo de controle no estudo de Chang e Liao (1999), conseguido pelo modo PI, para a polimerização do metacrilato de metila. Chae *et al.* (2000) mostram uma técnica de monitorar a trajetória de uma variável, visando também a qualidade do produto.

Ni *et al.* (1997) desenvolveram um controlador para monitorar a temperatura de uma reação de polimerização altamente exotérmica, feita em regime batelada. O sistema tem caráter híbrido fuzzy - PID feedback. O ajuste do set point da porção PID é feito pela porção fuzzy, com a ajuda de um modelo matemático que estima o calor gerado pela reação.

Kiparissides (1996) comenta vários aspectos relacionados à modelagem do processo de polimerização. A presença de um modelo confiável tem papel importante na produção.

A medição de um parâmetro importante pode ser dificultada pela ausência do instrumento adequado ou pelo preço inviável dessa leitura. Em alguns casos, o problema pode ser resolvido com um software sensor, que é um programa usado na estimativa de uma grandeza em função de outras, com medição mais fácil. Régnier

et al. (1996) descrevem o uso de software sensor para controle de reações exotérmicas em batelada, inclusive no caso de polimerização em batelada.

Berber (1996) aponta alguns aspectos globais no controle de reatores em batelada, salientando investimentos recentes nos processos em batelada. São descritas as metodologias de controle mais comuns.

Sampath *et al.* (1998) desenvolveram um controlador robusto para polimerização de metacrilato de metila, cuja performance é comparada com controladores mais tradicionais. A técnica de controle adaptativo com predição através de um modelo foi empregado por Rho *et al.* (1998), havendo, novamente, confrontação com o desempenho de um controlador PID.

Quanto ao controle baseado em lógica fuzzy, Yi e Park (1993) apresentam um algoritmo de execução mais rápido que o comum, havendo sucesso na implementação em reatores de polimerização em batelada. Postlethwaite (1996) mostra a evolução de um controlador fuzzy pela implementação de um modelo preditivo.

Além do desenvolvimento de um modelo matemático de copolimerização de um reator agitado, Huang (1997) compara diferentes metodologias para controle de temperatura, objetivando a conversão. Novamente, é reforçada a idéia de que o modo PID não é adequado para processos não-lineares, como a polimerização. Foi necessária a combinação dos modos PID e *fuzzy* para uma performance desejada tanto para controle servo como regulatório.

Tian *et al.* (2001) mostram uma metodologia de controle, aplicada à polimerização do MMA, baseado num modelo simplificado, que não considera o efeito gel, cuja representação é de responsabilidade de redes neurais recorrentes. O uso das redes também foi eficiente na simulação das características dinâmicas do processo.

Chang e Liao (1999) usam dados experimentais da polimerização do MMA para construir um modelo cinético que é usado na determinação de uma trajetória de temperatura para a reação. O objetivo do trabalho é o controle da massa molecular através do PI.

O controle preditivo por modelo baseado em desigualdade matricial linear, aplicado à polimerização do MMA, é explicado por Park e Rhee (2001). É mencionada a dificuldade no controle preditivo devido a problemas na transferência da escala de laboratório para a escala industrial. Apesar dessas incertezas, sua modelagem, houve sucesso no controle da conversão e do peso molecular.

Roffel e Chin (1991) analisam a aplicação de controle *fuzzy* ao reator de polimerização reafirmando a adequação dessa metodologia à processos não-lineares e transientes. Os princípios do controle *fuzzy* são estabelecidos. O controle é aplicado a um reator agitado contínuo. Manipulando-se o fluxo de catalisador. Os resultados foram considerados satisfatórios, principalmente pela ausência de um modelo matemático.

2.7. Sistema de Aquisição de Dados e Controle

Este trabalho propõe a utilização de um sistema de monitoramento e controle totalmente digital, de última geração, conhecido como "Fieldbus", um protocolo de comunicação para chão de fábrica.

2.7.1. Barramento de Campo – Fieldbus

O *fieldbus* é definido como o elo de comunicação serial entre os dispositivos de automação, primários localizados junto ao processo, e o nível de controle imediatamente superior na sala de controle com mais capacidade de processamento.

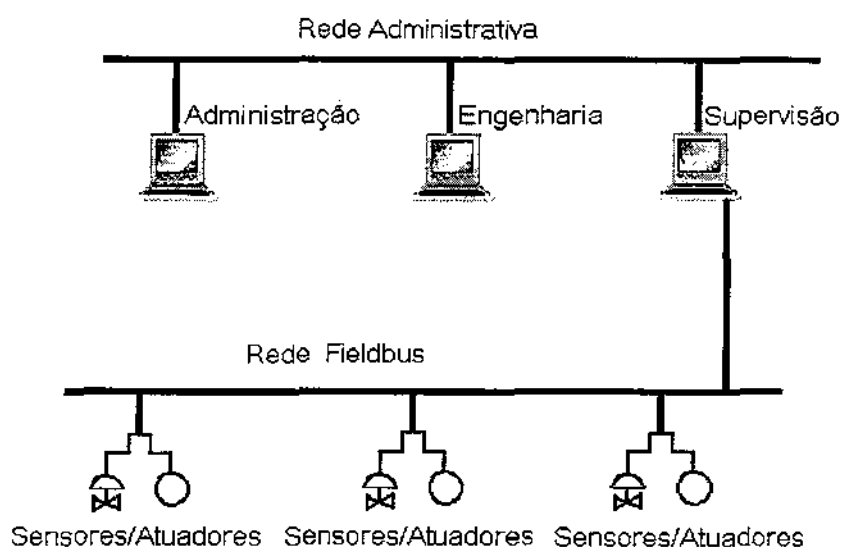


Figura 2.3. Esquema Barramento de Campo.

Ao contrário das iniciativas anteriores de controle distribuído onde protocolos foram projetados para ter ampla atuação e depois modificados a fim de obter maior desempenho nas aplicações críticas, os *fieldbuses* já foram concebidos para o nível de controladores e transmissores.

Organismos de padronização pioneiros nos trabalhos com *fieldbus*, como o IEEE, o IEC e a ISA, iniciaram os trabalhos por elaborar um conjunto de requisitos iniciais que o novo protocolo deveria suportar, no que se diz respeito a tempos de

resposta, topologia física, redundância, confiabilidade, número de dispositivos por ramo de rede, método de acesso ao meio físico, alimentação dos transmissores, comprimento do barramento e métodos de configuração do sistema.

2.7.2.O *Fieldbus Foundation*

O protocolo *Fieldbus Foundation* foi proposto inicialmente em 1994 por uma fundação internacional de mesmo nome, sediada nos Estados Unidos, composta pela união de duas organizações de *fieldbus* existentes, a ISP (*Interoperable System Protocol*) e uma divisão da WorldFIP francesa, mais um grupo de 85 empresas. Aliados aos organismos internacionais de normalização IEC e ISA.

Atualmente existem vários softwares configuradores e de supervisão para sistemas *fieldbus foundation*. Estes softwares via de regra utilizam o padrão de comunicação não-proprietária de interface Windows denominado OPC (*OLE for Process Control*).

O padrão de comunicação OPC é uma tecnologia cliente/servidor, permite a configuração e monitoramento de equipamentos a partir de uma estação de trabalho (cliente) conectada remotamente a interfaces localizadas e as pontes (servidores) via rede *ethernet*. As *tags* exportadas para OPC têm suas bases de dados disponibilizadas para qualquer HMI (Interface Homem-máquina), não restringindo o usuário a apenas uma HMI, permitindo-o escolher a de preferência, ou até mesmo desenvolver seu próprio software (como o software desenvolvido neste trabalho, em Visual Basic), havendo total independência do software de controle do fabricante do hardware.

Com a facilidade de transferência de dados entre aplicativos Windows, as informações do *fieldbus* tornam-se acessíveis às redes de comunicação corporativas dentro ou fora da fábrica.

As especificações *foundation* não estão finalizadas, portanto, atualmente fabricantes e usuários trabalham para definir e aprovar os capítulos inacabados da norma. Por outro lado, é natural que mesmo as especificações que já foram aprovadas passem por um contínuo processo de evolução. Observa-se que periodicamente novas revisões e novos capítulos são publicados pela *Foundation*, na

medida em que os requisitos dos sistemas de automação vão se tornando cada vez mais complexos, e que os fabricantes e usuários vão acumulando experiência na operação e instalação de sistemas.

2.7.3. Blocos Funcionais do *Fieldbus*

Os blocos *fieldbus* são estruturas que podem realizar funções básicas de uma malha de controle, como algoritmos de compensação, aquisição e atuação e são realizados repetitivamente fechando assim as malhas de controle da aplicação.

Também possuem parâmetros de configuração, de entrada e de saída além do algoritmo em si e são identificados e acessados nos equipamentos por um nome ou *tag* exclusivo, e estão integrados aos equipamentos.

Dependendo das características do bloco, este pode ser definido com *transducer*, *resource* ou *function block*.

Um *resource block* é utilizado para especificar as características gerais do equipamento onde este se encontra, assim só é permitido um bloco *resource* por equipamento e como é um bloco de especificações, não possui parâmetros de entrada ou de saída.

O bloco *transducer* serve para desacoplar os outros blocos de operações específicas de I/O nos diferentes sensores e atuadores, é ele quem opera o hardware do dispositivo físico.

2.7.3.1. Resource Block

As características do *hardware* associado ou *resource* estão descritas nos parâmetros de configuração do *resource block*. Também o *resource* possui os parâmetros universais, e através destes parâmetros de configuração, o *resource* isola os *function blocks* das características de *hardware* dos dispositivos.

O algoritmo do *resource* é utilizado para monitorar o estado de operação do hardware, e indicar possíveis alarmes neste aspecto.

A execução do *resource* não entra no escalonamento dos blocos, portanto este bloco não possui parâmetros de entrada ou de saída. A execução do *resource* segue regras que são definidas pelo fabricante. Um dos parâmetros de configuração

presentes no *resource* é o *resource state*. Este parâmetro indica o estado do *hardware*:

- *Start/Restart*
- Inicialização
- *On-line*
- *On-line Linking*
- *Failure*
- *Standby*

Em alguns casos outros blocos podem utilizar os parâmetros do *resource* por acesso local.

2.7.3.2. Transducer Block

O bloco *transducer*, ou transdutor tem a função de isolar os *function blocks* das funções de I/O específicas assim como acionamento de sensores, atuadores ou chaves.

O algoritmo do *transducer* realiza a aquisição, linearização e filtragem do dado, disponibilizando para os blocos de entrada um valor em formato padrão independente do sensor. A comunicação do *transducer* com um *function block* de entrada ou saída é feita através de canais, sendo que um *transducer* pode ter vários canais. Uma das vantagens deste isolamento do *function block* com o *hardware* é a possibilidade da execução do *transducer* quantas vezes forem necessárias para gerar um dado de boa qualidade sem sobrecarregar os *function blocks*.

Os blocos *transducer* são classificados em três tipos:

- *Input* - realizam a interface com sensores
- *Output* - realizam a interface com atuadores ou dispositivos de saída
- *Display* - operam dispositivos de interface locais

Assim como o *resource block*, o *transducer* não possui parâmetros de entrada e de saída e sua execução não é comandada pelo *schedule*, mas definida pelo fabricante.

2.7.3.3. Function Block

Os *function blocks* realizam as ações e funções básicas presentes em um sistema de automação e controle, independentemente da plataforma de *hardware*. Os *function blocks* possuem parâmetros de entrada, saída e de configuração e a partir destes parâmetros realizam um algoritmo específico.

Os *function blocks* são classificados em:

- Blocos de Entrada: acessam medidas físicas através da comunicação com *transducer blocks* de entrada por meio de canais. Estas medidas então são disponibilizadas para outros blocos através dos parâmetros de saída.
- Blocos de Saída: acionam *transducers* de saída pelos canais a partir de um valor recebido pelos *links* com outros blocos nos seus parâmetros de entrada. Realizam também a *back-calculation*.
- Blocos de controle: Realizam cálculos com parâmetros de blocos de entrada e enviam parâmetros para outros blocos de controle ou para blocos de saída.
- Realizam também a *back-calculation* e possuem processamentos que evitam efeito de *bump* e de *wind-up*.
- Blocos de Cálculo: Realizam cálculos matemáticos sobre parâmetros de entrada, gerando parâmetros de saída.

2.8. *Fieldbus* – Vantagens e Desvantagens

A redução do custo de fiação do *fieldbus* sobre a tecnologia SDCD, foi avaliada por Mangano e Dundie (1998) em 40% a 60%, resultando, juntamente com outros fatores, em uma redução do custo de projeto (hardware, software, engenharia e instalação) de 55% sobre o SDCD. Tal economia em cablagem se deu principalmente pela substituição da topologia ponto a ponto pela topologia de barramento multiponto, figura 2.4.

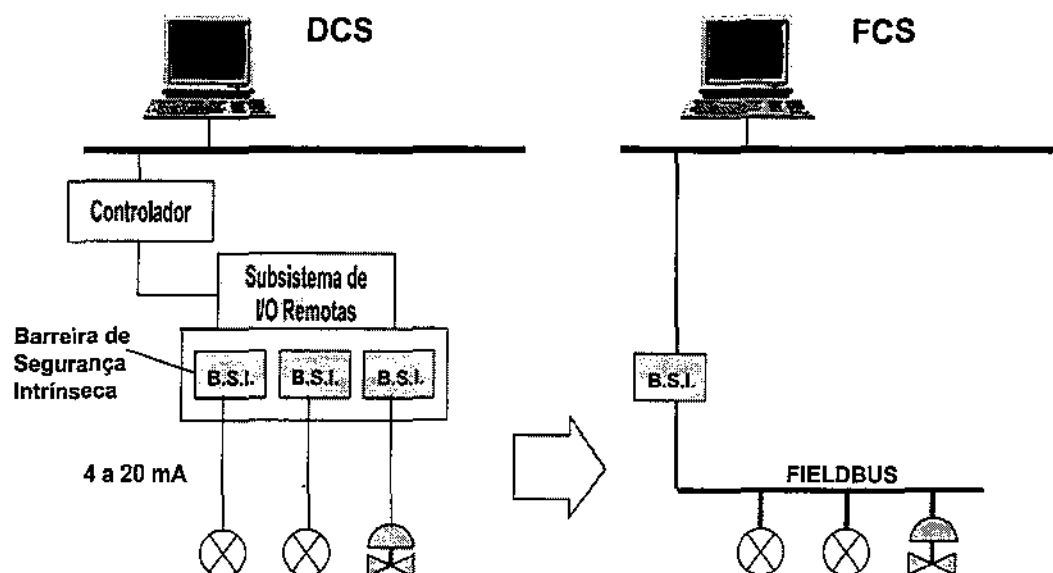


Figura 2.4. Comparação da estrutura física do DCS com o FCS.

Segundo Brandão, (2.000) as vantagens que devem ser observadas neste tipo de barramento são:

- possibilidade da migração do processamento do controlador para os transmissores,
- redução do custo de fiação,
- maior facilidade e economia na manutenção e na instalação, devido a possibilidade de configuração remota dos transmissores,
- maior desempenho na comunicação, totalmente digital.
- disponibilização rápida de informações em qualquer ponto da rede, além de uma maior gama de informações disponíveis,

- detecção automática de falhas nos transmissores e no barramento,
- expansão e evolução flexíveis.
- diminuição do tempo dos *loops* de controle
- diminuição do tamanho e complexidade das salas de controle.

Como desvantagens do *fieldbus* tem-se a concentração da comunicação em poucos canais de rede, o que compromete o desempenho do tráfego de informação e torna todo o sistema mais suscetível a um rompimento do barramento, portanto a concentração de malhas por canal deve ser estudada caso a caso, conforme comenta Przybylski (1996).

Várias iniciativas de normalização de *fieldbus* foram observadas e existe atualmente um número considerável de tipos de *fieldbus* que atendem aos requisitos de diferentes tipos de chão de fábrica.

A padronização internacional do barramento de campo tornará fácil a elaboração de interfaces para os diversos tipos de aplicações industriais, baseados em um mesmo protocolo, além de tornar o mercado de sistemas aberto, ou seja, garantir a interoperabilidade de equipamentos de diferentes fabricantes.

2.9. Controlador PID

O controlador digital proporcional-integral-derivativo (PID) é um método desenvolvido para retificar indiretamente um valor de campo lido, denominado variável controlada, através de uma manipulação matemática no valor de uma outra variável, denominada variável manipulada. Esta se relaciona diretamente à primeira terminando assim por controlá-la. O controlador aqui empregado é do tipo *feedback* digital, o qual baseia-se na medição da variável controlada, seguido por uma comparação com o valor do *set point* (valor pré-estabelecido). Na seqüência, o erro sofre uma manipulação matemática dentro do programa de controle, o qual retornará ao elemento final de controle um valor corretivo. Desta forma, a variável controlada deve permanecer em torno do valor de *set point* e esta oscilação dependerá da sintonia do controlador principalmente.

O controlador PID trabalha com uma soma de três termos que serão responsáveis pela manipulação matemática do erro, citada acima. O primeiro é uma multiplicação do erro por uma constante de proporcionalidade (K_c), que será o ganho do controlador, obtido em sua sintonia. O segundo termo é referente à integração deste erro que introduz ao controlador uma melhoria, pois com esta nova parcela o controlador passa a ser PI (proporcional-integral) e sua função é eliminar o *off set*, o que torna o controlador mais eficaz, porém obtendo-se um período de grande oscilação antes de se chegar ao valor desejado. O último termo que é adicionado ao controlador, agora chamado de PID (proporcional-integral-derivativo), para suavizar esta oscilação inicial e trata-se da derivação do erro no tempo, resultado da comparação entre o valor de campo medido (variável controlada) e o valor de *set point*, como citado anteriormente. A fórmula original do controlador PID analógico encontra-se a seguir:

$$\mu = \mu_{ss} + K_c \cdot \left\{ e(t) + \frac{1}{\tau_i} \cdot \int e(t) dt + \tau_d \cdot \frac{de(t)}{dt} \right\} \quad 2.10$$

onde μ_{ss} é o valor da variável manipulada no estado estacionário, o τ_i é denominado de constante de tempo integral, o τ_d é a constante de tempo derivativo e K_c é a constante de proporcionalidade ou ganho do controlador.

Estes parâmetros são de suma importância para o bom funcionamento do controlador e o procedimento que se realiza a fim de determiná-los é chamado de sintonia (*tunning*) do controlador.

Para ilustrar claramente o esquema de controle descrito acima, apresenta-se o diagrama de blocos (figura 2.5) para representar a malha de controle *feedback*:

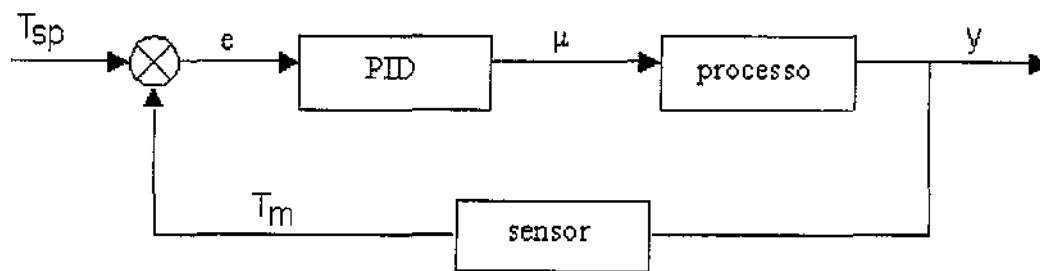


Figura 2.5. Diagrama de Blocos da Malha de Controle *Feedback*.

O método empregado na sintonia do controlador é o da curva de reação do processo, seguida da aplicação das fórmulas semi-empíricas de Cohen-Coon. Este método se baseia em causar uma perturbação, em degrau (*step*), na variável manipulada (μ) em malha aberta e analisar a dinâmica da variável controlada (y), graficada em função do tempo. Vale ressaltar que se considera como tempo zero o instante em que a perturbação é implementada em malha aberta.

3. Estudo Experimental da Reação de Polimerização do Metacrilato de Metila

Muitos são os fatores que podem influenciar as reações de polimerização via radicais livres, sendo capazes de afetar significativamente as características do produto final da reação. No caso da polimerização do MMA também se pode observar esta influência e as variáveis mais importantes são: temperatura da mistura reacional, densidade, concentração inicial dos reagentes, tempo, vazão do fluido de resfriamento, sua temperatura de entrada e saída.

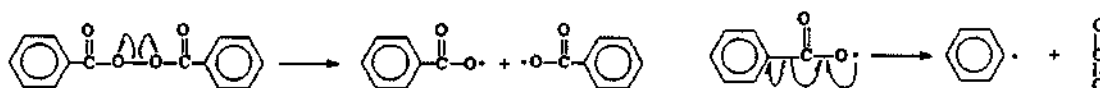
Com o objetivo de se avaliar esta reação de polimerização e de implementar uma malha de controle, no presente capítulo serão detalhados as matérias-primas e os equipamentos utilizados, bem como a metodologia utilizada nos experimentos.

3.1. Materiais e Métodos

O desenvolvimento experimental foi realizado no Laboratório de Controle de Processos do Departamento de Engenharia de Sistemas Químicos da Faculdade de Engenharia Química da Universidade Estadual de Campinas.

3.1.1. Matérias-Primas

- Solvente acetato de etila p.a., 99,9% de pureza, marca Mallinckrodt;
- Iniciador termossensível peróxido de benzoíla, 70% de pureza, marca Aldrich Chemical Company, Inc.;



- Monômero metacrilato de metila (MMA) com 10 a 100 ppm de Metilhidroquinona-MeHQ (inibidor de polimerização para estocagem), 99,0% de pureza, marca Aldrich Chemical Company, Inc.;
- Hidroquinona p.a., 99,0% de pureza, marca Labsynth Produtos para Laboratório Ltda;
- Água (fluido de resfriamento);
- Nitrogênio gasoso com 99,9999% de pureza, marca White Martins.

3.1.2. Aparato Experimental

- Reator batelada de vidro encamisado, com capacidade para 1 litro de mistura reacional e 1 litro de fluido de resfriamento em sua jaqueta, descarga pelo fundo e alimentação pelo topo;

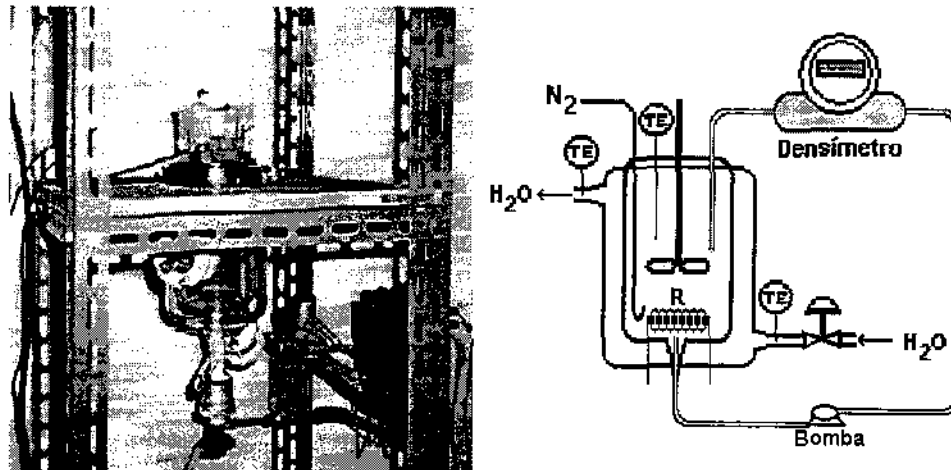


Figura 3.1. (a) Foto do reator e (b) desenho esquemático do aparato experimental;

- Agitador elétrico (110 V) com rotação variável e hélice tipo “hélice marinha” de 4 cm de diâmetro;
- Três termo resistores PT100 (0 – 150 °C, sinal de 4 a 20 mA);
- Reservatório de água de 50 litros, nível constante para normalizar a vazão de água de resfriamento para VC;
- Válvula de Controle (VC) analógica, do tipo agulha com entrada de sinal de 0 a 5 V para regular a abertura de 0 a 100%;
- Densímetro “on-line” Modelo Promass 63 marca Endress+Hauser, cujo princípio de funcionamento baseia-se na geração controlada de forças de tração e rotação, saída analógica de 4 a 20 mA para 0,8200 a 1,200 kg/L;
- Duas resistências de aquecimento de 75 e 45 Watts cada uma, com sistema de segurança para desarme via software;
- Válvulas, reguladores de pressão e tubulação para aplicação do nitrogênio ao reator;
- Balança digital e equipamentos comuns de laboratório;

- Bomba de engrenagens;
- Bomba de deslocamento (pistão).

3.1.3. Sistema de Aquisição de Dados e Controle

Protocolo de comunicação para chão-de-fábrica *Fieldbus Foundation*.

- DFI 302 Smar®, controlador e sistema *host Fieldbus Foundation*, é um equipamento multifunção modular montado em um *backplane*, conectado em um trilho DIN, onde todos os componentes são instalados (figura 3.2);
- Módulo Fonte DF 50 – Fonte padrão de 24 VDC de alta performance;
- Módulo Processador DF 51 – Baseado em um processador 32-bit RISC e programa armazenado em Flash, este módulo manipula comunicação e tarefas de controle;
- Módulo DF 44 – 8 Entradas analógicas (analog inputs-AI);
- Módulo DF 46 – 4 Saídas analógicas (analog outputs-AO);
- Módulo DF 28 – 16 Saídas digitais (digital outputs-DO);

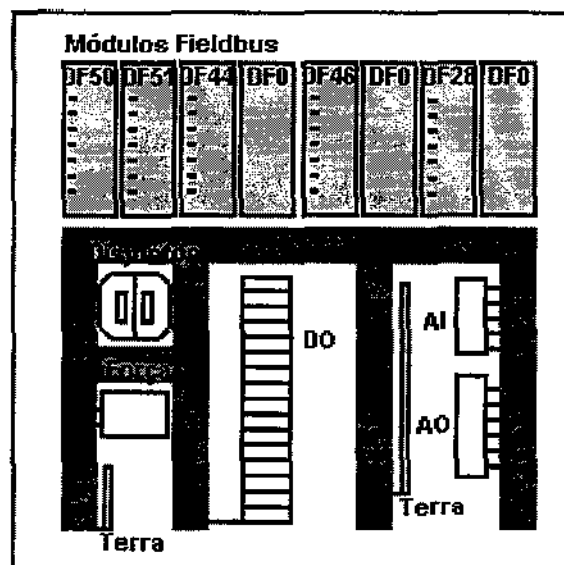


Figura 3.2. Desenho esquemático do rack Fieldbus.

- Rede Windows NT® 4.0 (figura 3.3);
- Hub de 8 portas;

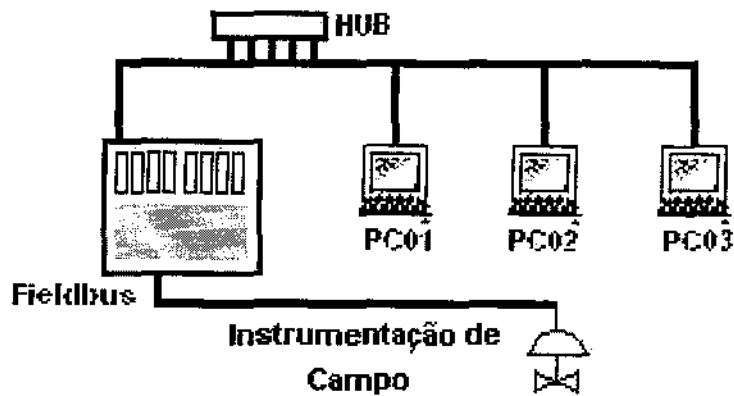


Figura 3.3. Desenho esquemático da rede *Fieldbus*.

- Softwares: Syscon® (figura 3.4), TagViewer®, configuração física do sistema e leituras das tags da rede, interface entre hardware e software.

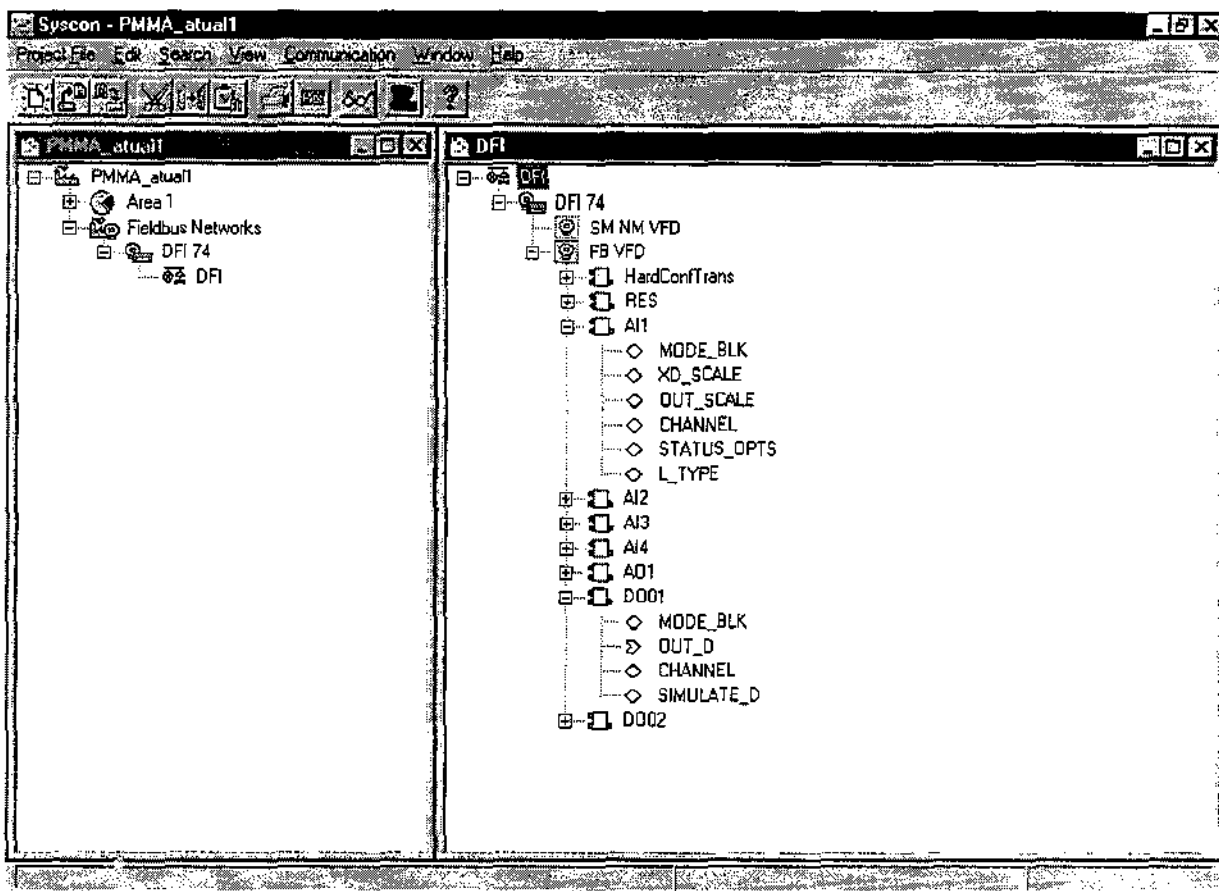


Figura 3.4. Tela Syscon – Configuração física do hardware.

- Software OPC control 1.0 (figura 3.5) – programado em Visual Basic® – software desenvolvido durante este trabalho para processar rotinas de aquisição de dados e controle a partir de informações das variáveis disponibilizadas na rede (tags).

Nome do Computador/ Servidor: Steph

Nome do Servidor: Smar.DfiiOleServer.0

Conecta

Desconecta

Saída de Dados

	Item 01 Temp. Entrada	Item 02 Temp. Reator	Item 03 Temp. Saída	Item 04 Densidade	Item 05 Voltagem Válvula	
Tag	AI1.PV	AI2.PV	AI3.PV	AI4.PV	AO1.OUT	Cria o Grupo
Código de Erro						Apaga o Grupo
Valor						Atualiza
Código de Erro						
Instante de Amostragem		Saída				

Figura 3.5. Tela OPC control 1.0 – Monitoramento, aquisição de dados e controle.

3.1.4. Procedimento Experimental Preliminar

Uma vez que todos os materiais e equipamentos foram instalados e deixados em condições de uso, passou-se para a etapa de testes em escala de laboratório. O objetivo desta etapa foi verificar a qualidade das matérias-primas adquiridas e confirmar a eficiência de algumas faixas de trabalho descritas na literatura.

Desta forma, foram realizados os passos do fluxograma experimental 01, conforme a figura 3.6:

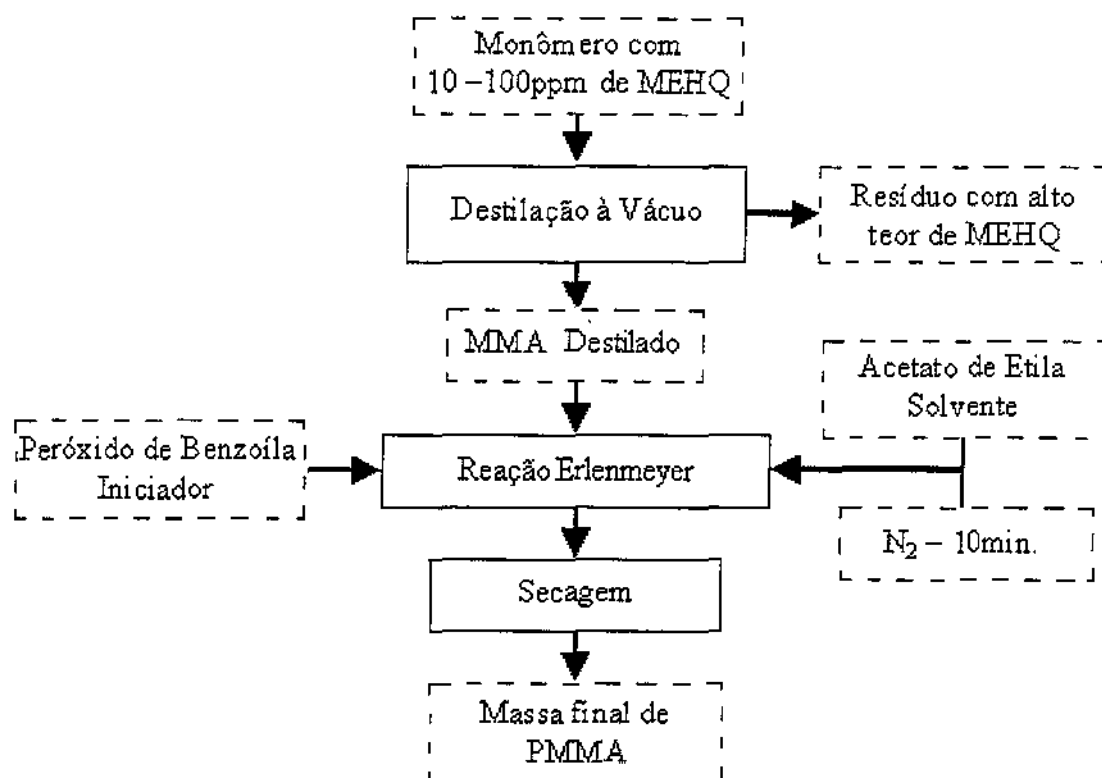


Figura 3.6. Fluxograma Experimental 01: Reação de Polimerização em Erlenmeyer.

O monômero MMA com 10 a 100 ppm de metilhidroquinona deve ser destilado, pois a metilhidroquinona é um forte inibidor dos radicais livres formados na reação de polimerização, o processo de separação escolhido foi a destilação à pressão reduzida (ou a vácuo), sendo à temperatura de 34 – 36 °C e pressão de 60mmHg, conforme descrito em Voguel (1988).

O material é recolhido em um balão com revestimento (papel alumínio) para proteção dos raios luminosos e armazenado à baixa temperatura (-5 °C).

Para a reação, as matérias-primas foram adicionadas a um erlenmeyer de 250 mL (figura 3.7), ocupando um volume total de 100 mL, na proporção volumétrica de 75% de acetato de etila (solvente) e 25% de MMA (monômero), sendo borbulhado nitrogênio por 10 minutos. Após este procedimento, o erlenmeyer é fechado hermeticamente e levado a um banho térmico à 62,5 +/- 2,5 °C. Em poucos minutos,

a mistura monômero/solvente atinge a temperatura de reação e, neste momento, adiciona-se o peróxido de benzoíla (iniciador) na proporção de 2% da massa do monômero.

A reação foi mantida por seis horas, sob controle manual da temperatura de reação, até que cessa-se o aquecimento e adiciona-se a hidroquinona para garantir que a reação em cadeia pare.

Passa-se então à etapa de secagem, com a evaporação natural do solvente e posterior pesagem do polímero formado na reação. Esta massa final representa o rendimento da reação, ou seja, a quantidade de monômero que formou polímeros.

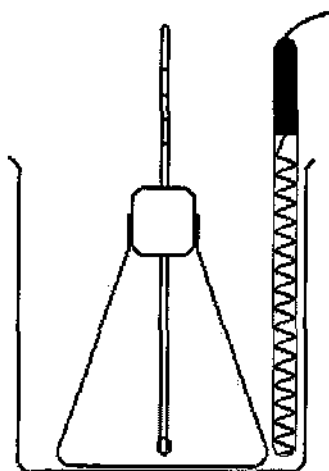


Figura 3.7. Aparato experimental da reação de polimerização em erlenmeyer.

3.1.4.1. Discussão dos Resultados do Procedimento Experimental Preliminar

Nesta etapa preliminar, investigativa da reação de polimerização via radicais livres do MMA, chegou-se logo à conclusão de que as condições de trabalho, nas quais desejava-se realizar o experimento em escala piloto eram viáveis.

Foram realizados ensaios sob faixas de temperaturas de 50 à 65 °C, 25% de monômero em volume e iniciador de 1 à 2% em relação ao MMA foram testados e mostraram bons resultados quanto ao rendimento da reação, que variou de 30 à 55%, valores esperados para reações realizadas em baixas temperaturas e grandes diluições.

As condições de trabalho selecionadas para posteriores testes em escala piloto foram as seguintes:

- 25% (V/V) de MMA;
- 75% (V/V) de acetato de etila;
- 2% de BPO (relativo à massa de MMA);
- Tempo de Reação de 6 horas;
- Borbulhamento de nitrogênio contínuo;

Estas condições experimentais levaram a um aumento significativo da densidade do meio reacional, que será a variável medida para determinar a conversão durante a reação. Nestas condições, não foi observado aumento brusco de temperatura do meio reacional, causado pelo efeito gel, garantindo assim faixas brandas e seguras de aumento de temperatura e viscosidade do meio reacional.

3.1.5. Procedimento Experimental em Malha Aberta

Uma vez selecionadas as condições de operação no experimento preliminar, estas foram aplicadas para a reação em escala piloto, no reator de vidro.

A primeira etapa dos experimentos foi realizada em malha aberta, sendo aplicadas apenas rotinas de segurança para manter a temperatura do reator dentro de limites seguros.

Nesta etapa, além da seqüência experimental semelhante à descrita na figura 3.6, foram monitoradas as variáveis do processo e criados arquivos de dados a partir do software de aquisição de dados (OPC Control 1.0), conforme figura 3.5.

O objetivo desta etapa experimental foi testar a eficácia de todo o aparato, aperfeiçoar o sistema de aquisição de dados e obter o perfil de temperatura do processo, para futura determinação dos parâmetros de sintonia do controlador PID.

O conjunto de parâmetros operacionais adotado nas corridas apresenta-se na tabela 3.1.

Tabela 3.1. Parâmetros operacionais para experimento em malha aberta.

Parâmetros Operacionais
Reação de Polimerização em Malha Aberta
$m_{MMA_0} = 72,5 \text{ g (75 mL à } 10 \text{ °C)}$ $m_{ACET_0} = 220 \text{ g (225 mL à } 25 \text{ °C)}$ $m_{BPO_0} = 2,07 \text{ g (2\% do MMA}_0\text{)}$ $T_R = 55 - 65 \text{ °C}$ $F_{H_2O} = 6,3 \text{ mL/s}$ $T_{amb} = 24 - 28 \text{ °C}$ $t_{N_2} = 20 \text{ min.}$ Agitação = 100 RPM Taxa de amostragem temperaturas = 15 s. Taxa de amostragem densidade = 15 s.

A etapa de purificação e armazenagem do MMA é exatamente a mesma descrita no item 3.1.4.

As matérias-primas são carregadas ao reator, conforme dados da tabela 3.1., sendo estas quantidades medidas volumétrica e gravimetricamente.

Após o borbulhamento de nitrogênio e a mistura reacional atingir a temperatura desejada ($\cong 60 \text{ °C}$), o iniciador (BPO) é adicionado e o sistema de aquisição de dados inicializado simultaneamente.

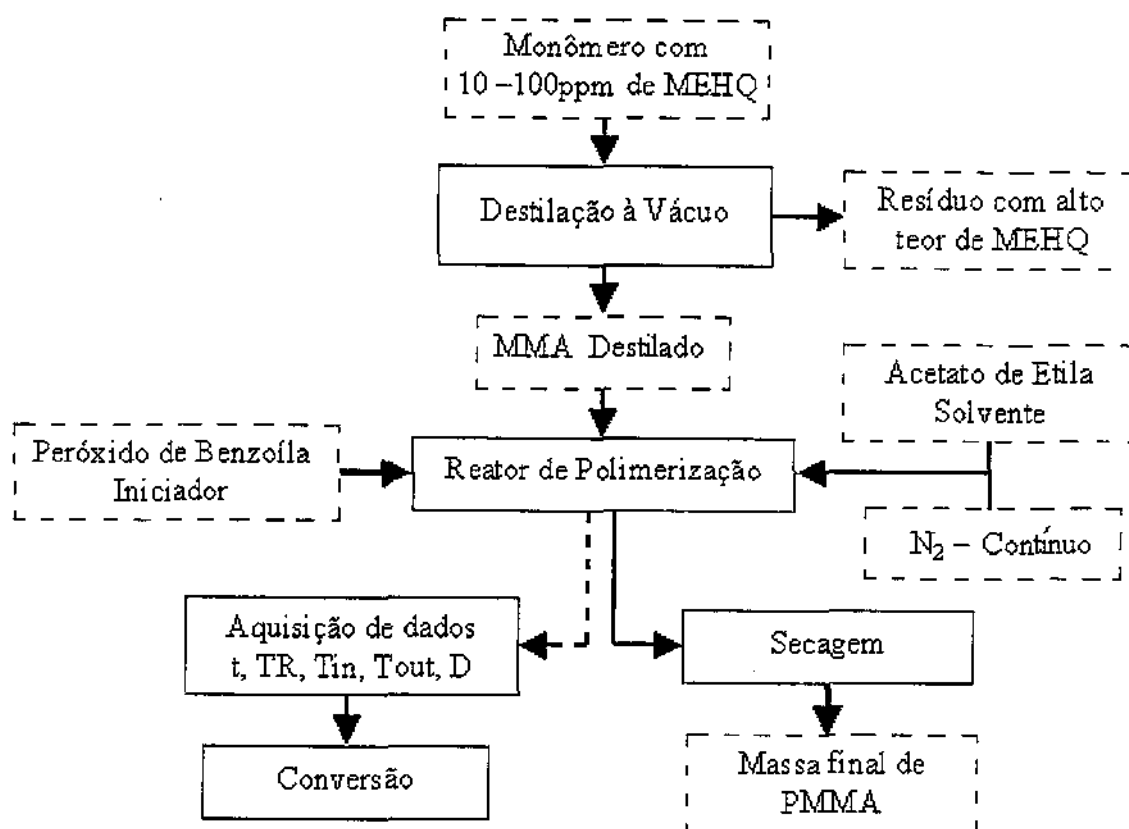


Figura 3.8. Fluxograma Experimental 02: Reator de Vidro.

Os primeiros experimentos foram realizados sob agitação constante (100 RPM), com uma taxa de amostragem de 15 segundos, sendo que a densidade do meio reacional era medida continuamente, enquanto a bomba de engrenagem mantinha a circulação das alíquotas da mistura reacional.

Por motivos abordados a seguir, na discussão de resultados 3.1.5.1. as condições operacionais foram alteradas, quanto à taxa de aquisição de dados, amostragem do meio reacional e vedação do reator.

Passando para o seguinte conjunto de parâmetros operacionais:

Tabela 3.2. Parâmetros operacionais corrigidos para experimento em malha aberta.

Parâmetros Operacionais
Reação de Polimerização em Malha Aberta
$m_{MMA_0} = 72,5 \text{ g (75 mL à } 10^\circ\text{C)}$
$m_{ACET_0} = 220 \text{ g (225 mL à } 25^\circ\text{C)}$
$m_{BPO_0} = 2,07 \text{ g (2\% do MMA}_0\text{)}$
$T_R = 55 - 65^\circ\text{C}$
$F_{H_2O} = 6,3 \text{ mL/s}$
$T_{amb} = 24 - 28^\circ\text{C}$
$t_{N_2} = \text{contínuo}$
Agitação = Sem agitação
Taxa de amostragem temperaturas = 15 s.
Taxa de amostragem densidade = 3 min.

3.1.5.1. Discussão dos Resultados do Procedimento Experimental em Malha Aberta

Para as condições experimentais apresentadas no item anterior a conversão e qualidade do polímero formado não corresponderam aos esperados. Para que houvesse alguma conversão, foi necessário ligar o bombeamento de amostras para o densímetro somente a cada 3 minutos, inviabilizando as leituras de densidade a cada intervalo de amostragem de temperatura (15 segundos). Mesmo assim, o polímero formado com baixo rendimento apresentou-se opaco e quebradiço (figura 3.9 – a), diferente do que se esperava obter (figura 3.9 – b, obtido do PMMA comprado para comparações).

Suspeitando-se então de interferência do sistema de bombeamento de amostras para o densímetro, realizaram-se, novamente, experimentos em menor escala (100 mL) em um erlenmeyer, sem leitura de densidade, totalmente vedado e com a temperatura controlada manualmente. Nestes testes houve a formação do

polímero previsto na literatura, translúcido e não quebradiço (figura 3.9 – c) confirmando-se as suspeitas de problemas com o sistema de bombeamento de amostras do reator.



Figura 3.9. Polímeros (PMMA) formados, a) PMMA opaco e quebradiço; b) PMMA comercial; c) PMMA translúcido e não-quebradiço; d) PMMA translúcido e não-quebradiço, obtido sob condições finais do aparato experimental.

Nesta etapa, procurou-se novas soluções que fossem rápidas, de baixo custo e que trouxessem bons resultados. Os inúmeros testes experimentais realizados mostraram que os impelidores da bomba de engrenagens (2 engrenagens) estavam triturando a cadeia polimérica, tornando o polímero quebradiço e, mais tarde, foi constatado que a própria agitação de dentro do reator estava ajudando na quebra das cadeias do polímero que estavam se formando.

A alternativa encontrada para o bombeamento de amostras da massa reacional para o densímetro foi o projeto e usinagem de uma pequena bomba de deslocamento, conforme representação esquemática da figura 3.10.

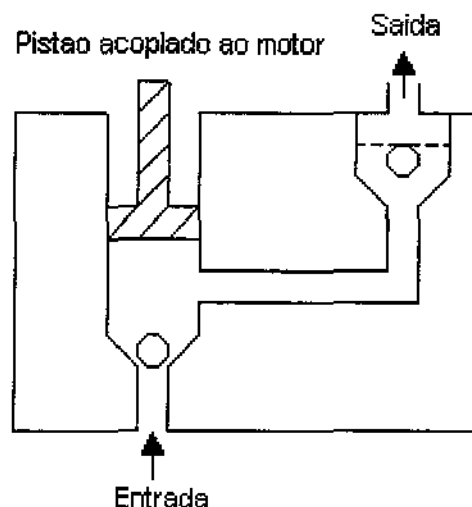


Figura 3.10. Representação esquemática da bomba de deslocamento.

Após realizar mais experimentos, agora com agitação e com circulação constante, utilizando a nova bomba da figura 3.10, observou-se a formação de polímero, porém com um rendimento menor do que 5%, mas que serviu para comprovar que seria melhor fazer a reação sem agitação. Prosseguindo com os testes, foram feitos três sem agitação e sem circulação pelo densímetro e os resultados foram melhores: o polímero foi formado em maior quantidade, rendimento acima de 30%, mas ainda com qualidade inferior ao conseguido em condições ideais (no erlenmeyer, totalmente vedado e com temperatura constante). Restaria agora melhorar a vedação do reator, pois como estava montado ocorria evaporação do solvente, e ainda do monômero propriamente dito por arraste. Havia também muita exposição do meio reacional ao ar, e isto levava também a baixos rendimentos e perda de rendimento devido ao oxigênio do ar que atuava como inibidor da reação. Posto isso, partiu-se para a substituição da tampa de acrílico do reator, que ajustava perfeitamente os aquecedores, o agitador, a tubulação para a circulação do polímero e a tubulação para a entrada de nitrogênio e para a termo resistência, mesmo assim esta tampa foi substituída por uma de vidro, com apenas cinco entradas, e uma vedação perfeita. Foi retirada a agitação. Todo o aparato, aquecedores, tubulações e termo resistência, foram adaptados e vedados.

O experimento seguinte foi realizado sem circulação e o resultado foi muito melhor que o esperado (nas condições ideais, em erlenmeyer), já o outro experimento feito com circulação contínua pelo densímetro, utilizando a nova bomba não apresentou bons resultados, pois o aspecto do polímero voltou a ficar opaco, o que levou à conclusão imediata que esta bomba estava “injetando” ar diretamente no meio reacional prejudicando a formação do polímero.

A conclusão final dos experimentos em malha aberta foi que a melhor maneira de se realizar a reação no reator é sem agitação e com circulações periódicas e rápidas, apenas para permitir a troca do meio reacional no interior do densímetro, seguido da abertura do nitrogênio para expulsar o ar que a bomba introduziu. Desta forma, a reação se processa perfeitamente e obtêm-se os melhores resultados e de pleno acordo com os obtidos em erlenmeyer.

Ainda nesta etapa observou-se problemas de entupimento por polímero cristalizado no aparato, tornando obrigatória uma limpeza severa de todas as tubulações e equipamentos. Tal procedimento é atualmente realizado após cada reação.

Com a reação finalmente acontecendo dentro do esperado obteve-se um polímero translúcido e não-quebradiço no reator (figura 3.9 – d), atingindo um rendimento de aproximadamente 40% após as 6h da batelada. Este rendimento está dentro do esperado para as condições utilizadas, pois se sabia que com a grande diluição e a temperatura baixa, por questões de segurança, a fim de diminuir a exotermia e o efeito gel, a conversão seria relativamente baixa, mas que já seria suficiente para dar continuidade às pesquisas de controle de maneira satisfatória.

3.1.6. Implementação do Controlador PID

A variável controlada (y) do processo é a temperatura do meio reacional (que tem implicação direta sobre a conversão do monômero) e a variável manipulada (μ) é a vazão da válvula localizada na entrada da água de resfriamento na jaqueta do reator. Através da curva de calibração da válvula, obtida a partir da medida de volume em um determinado tempo para aberturas diferentes da válvula de controle, o programa manda sinais de tensão para esta válvula de controle. Os sensores de campo são os termo resistores e o controlador propriamente dito é um programa desenvolvido em *Visual Basic* (código apresentado no Anexo 1). O programa foi desenvolvido com êxito e tornou o sistema independente do *software* comercial do fabricante. A forma de comunicação utilizada foi *OLE For Process Control* (OPC).

Pela necessidade de testar o programa desenvolvido com algum controlador (este precisava dos parâmetros) preferiu-se buscar diretamente estes parâmetros por um método amplamente utilizado na prática, que no caso é o método da curva de reação do processo, a simplesmente tentar buscar os parâmetros por tentativa-e-erro utilizando o *software Syscon*.

A fórmula do controlador, usada no programa desenvolvido, não é a da equação 2.10, que seria a fórmula clássica do PID, mas sim uma modificação para um controlador digital, que na verdade continua sendo a mesma fórmula, mas aproximada de forma a não haver a necessidade de se calcular a integral nem a derivada (PID forma velocidade). Tal fato é fruto da aplicação computacional, pois visa reduzir o número de cálculos, o requisito de memória do computador e, sobretudo, visa evitar a saturação da válvula de controle, típica do controlador PID clássico (em sua forma posição).

A fórmula a seguir é do PID, na sua forma velocidade, encontrada através da subtração das fórmulas do PID, forma posição (equação 2.10), aplicadas a dois intervalos de amostragem consecutivos:

$$\Delta C_n = C_n - C_{n-1} = K_c \cdot \left(1 + \frac{\Delta t}{\tau_i} + \frac{\tau_d}{\Delta t}\right) \cdot e_n - K_c \cdot \left(1 + 2 \cdot \frac{\tau_d}{\Delta t}\right) \cdot e_{n-1} + K_c \cdot \left(\frac{\tau_d}{\Delta t}\right) e_{n-2} \quad 3.1$$

Como o controlador é digital (vide programa no Anexo 1), trabalha-se com intervalos de amostragem (Δt), fornecendo como resposta um incremento que será adicionado ou subtraído ao valor atual, a fim de trazer o valor da variável controlada em direção ao *set point*.

3.1.7. Sintonia do Controlador PID

O procedimento adotado para a determinação da curva de reação do processo foi o mesmo apresentado na figura 3.8 e os dados da tabela 3.2, ou seja, dos experimentos em malha aberta. Levando-se a reação por 100 minutos (6.000 s) e aplicando-se distúrbios na variável controlada, a partir de distúrbios na variável manipulada, vazão do fluido de resfriamento, que pode ser observado nas figuras 3.11 e 3.12.

Nas figuras 3.11 e 3.12 pode-se observar a não-linearidade do sistema, mais nitidamente nos intervalos A, B, C, quando a temperatura no patamar A é submetida a uma perturbação de x para y na vazão do fluido de resfriamento, atingindo o estado estacionário B, quando submetido a uma nova perturbação de mesma intensidade, mas sentido contrário, na abertura da válvula de controle, y para z, observa-se que o novo estado estacionário obtido, C, não corresponde ao mesmo A, caracterizando a não linearidade do sistema.

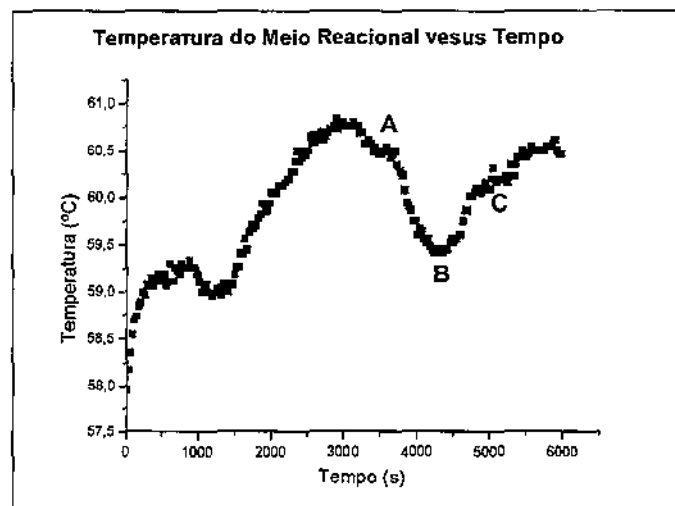


Figura 3.11. Curva de Reação do Processo após perturbações na vazão do fluido de resfriamento, patamares de temperaturas A, B e C.

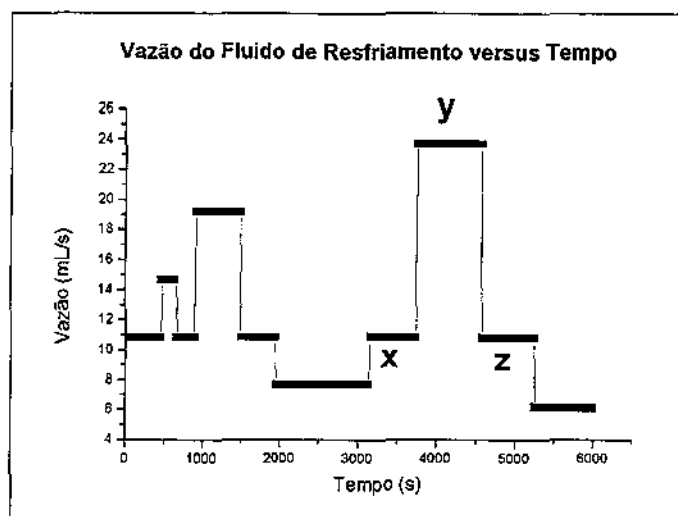


Figura 3.12. Gráfico das perturbações em degraus, realizadas na vazão do fluido de resfriamento, x, y e z, correspondentes aos patamares A, B e C da figura 3.11.

Os valores para os parâmetros são encontrados obtendo-se primeiramente o valor de t_d que é o valor no eixo x no qual a reta tangente (reta C) cruza a reta horizontal inferior (reta B) mostrada na figura 3.13. Posteriormente, encontra-se o valor no eixo x no qual a reta tangente cruza a reta horizontal superior (reta A, valor do suposto estado estacionário) e subtrai-se o valor de t_d , encontrando-se o valor de τ_P (constante de tempo do processo). Finalmente, subtrai-se a temperatura de estabilização final da inicial e divide-se pelo valor do salto de perturbação, a fim de se obter o valor de K_P (ganho do processo), o mesmo processo deve ser adotado no caso da figura 3.14. invertendo-se apenas os pontos de intersecção com a reta C a tomada de t_d na reta superior (reta A) e o valor do suposto estado estacionário final na reta inferior (reta B).

O estado estacionário foi obtido com a vazão do fluido de resfriamento em 10,82 mL/s, correspondente a 2,0 V na curva da calibração da válvula de controle, exatamente o valor intermediário da faixa de trabalho considerada ótima 0,5 a 3,5 V. Este estado estacionário foi obtido por duas vezes, após, aproximadamente, 60 minutos de reação. E aplicando-se a perturbação na variável manipulada (vazão do fluido de resfriamento) uma vez para 6,10 mL/s (0,5 V, conforme curva de calibração) e outra para 23,74 mL/s (3,5 V, conforme curva de calibração). As dinâmicas da temperatura do meio reacional nas curvas de resposta do processo podem ser

observadas nas figuras 3.13 e 3.14, bem como os parâmetros obtidos nas tabelas 3.3 e 3.4.

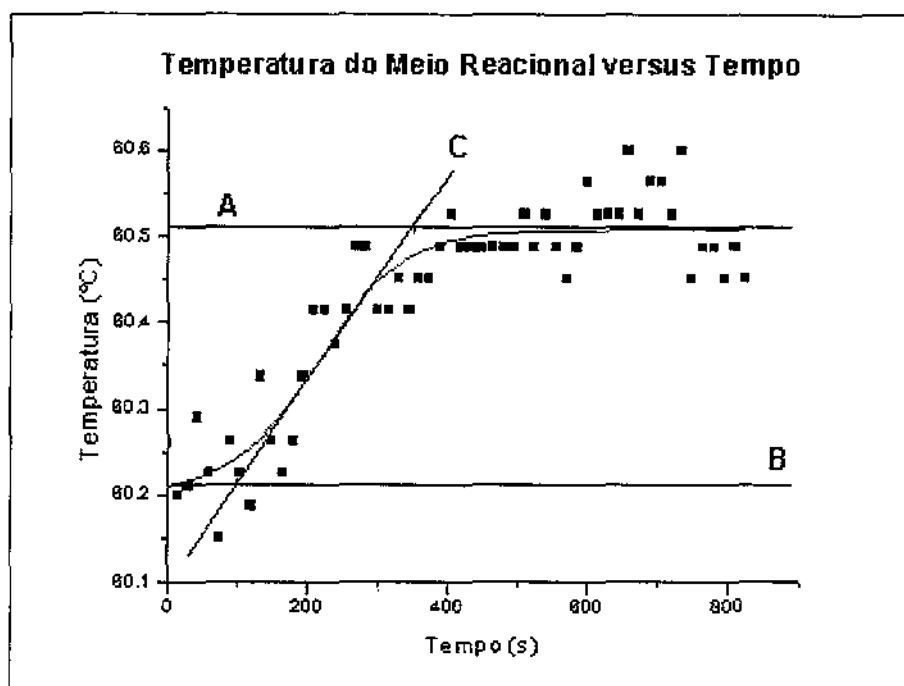


Figura 3.13. Curva de Reação do Processo após perturbação de 10,82 para 6,10 mL/s na vazão do fluido de resfriamento.

Tabela 3.3. Parâmetros de processo obtidos a partir da curva de reação do processo após perturbação de 10,82 para 6,10 mL/s na vazão do fluido de resfriamento.

Parâmetros de Processo	
Reação de Polimerização em Malha Aberta	
$T_{ss_0} = 60,21\text{ }^{\circ}\text{C}$, $T_{ss_f} = 60,51\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\Delta T_{ss} = 0,30\text{ }^{\circ}\text{C}$	
Curva de Calibração Válvula de Controle:	
$F = \begin{cases} V \leq 2,25, \dots \frac{V + 1,44}{0,318} \\ V > 2,25, \dots \frac{V - 0,889}{0,11} \end{cases}$	
$t_d = 100\text{ s}$, $\tau_p = 138\text{ s}$, $K_p = -0,062\text{ }^{\circ}\text{C.s/mL}$	

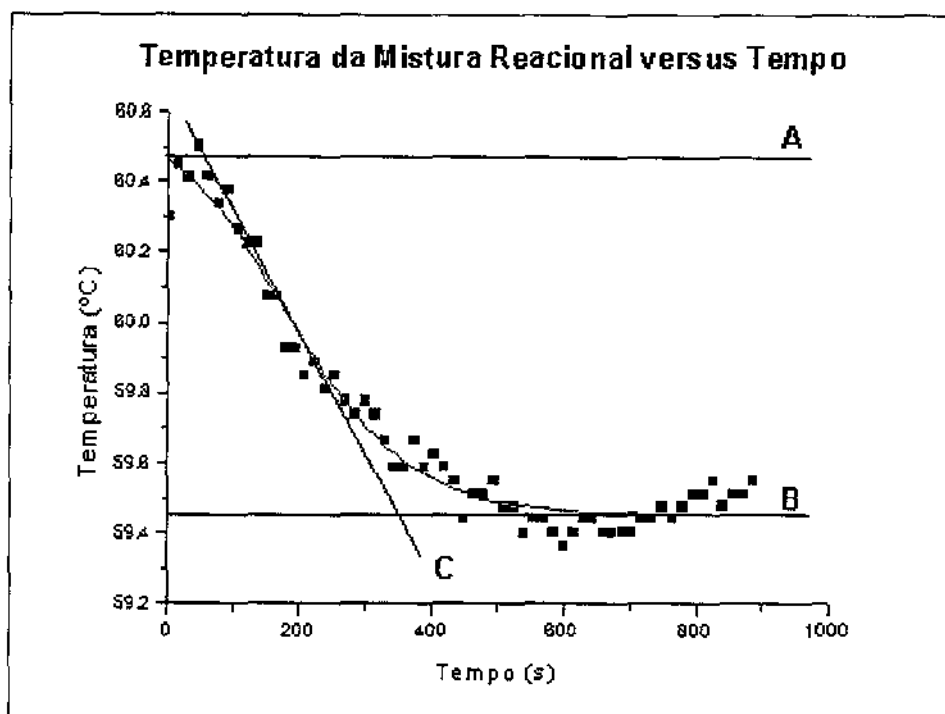


Figura 3.14. Curva de Reação do Processo após perturbação de 10,82 para 23,74 mL/s na vazão do fluido de resfriamento.

Tabela 3.4. Parâmetros de processo obtidos a partir da curva de reação do processo após perturbação de 10,82 para 23,74 mL/s na vazão do fluido de resfriamento.

Parâmetros de Processo
Reação de Polimerização em Malha Aberta
$T_{ss_0} = 60,62\text{ }^{\circ}\text{C}$, $T_{ss_f} = 59,45\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\Delta T_{ss} = -1,17\text{ }^{\circ}\text{C}$
Curva de Calibração Válvula de Controle:
$F = \begin{cases} V \leq 2,25, \dots \frac{V + 1,44}{0,318} \\ V > 2,25, \dots \frac{V - 0,889}{0,11} \end{cases}$
$t_d = 50\text{ s}$, $\tau_P = 213\text{ s}$, $K_P = -0,086\text{ }^{\circ}\text{C.s/mL}$

Sabe-se que, para processos transientes e não-lineares como o reator em questão, os parâmetros do processo variam ao longo do tempo. Isto foi detectado nos testes em malha aberta, sendo apresentados somente dois conjuntos de parâmetros.

Em seguida, substituem-se os parâmetros do processo obtidos anteriormente nas fórmulas semi-empíricas determinadas por Cohen-Coon, que se encontram a seguir:

$$K_C = \frac{1}{K_P} \cdot \left(\frac{\tau_P}{t_d} \right) \cdot \left(\frac{4}{3} + \frac{t_d}{4 \cdot \tau_P} \right) \quad 3.2$$

$$\tau_I = t_d \cdot \frac{32 + 6 \cdot \left(\frac{t_d}{\tau_P} \right)}{13 + 8 \cdot \left(\frac{t_d}{\tau_P} \right)} \quad 3.3$$

$$\tau_d = t_d \cdot \frac{4}{\left(11 + 2 \cdot \left(\frac{t_d}{\tau_P} \right) \right)} \quad 3.4$$

Os conjuntos de parâmetros do controlador calculados são apresentados em conjunto na tabela 3.5.

Tabela 3.5. Parâmetros do processo e do controlador PID.

Determinação dos Parâmetros do Controlador PID	
Conjunto de Parâmetros 01	Conjunto de Parâmetros 02
Para os Parâmetros de Processo:	Para os Parâmetros de Processo:
$t_d = 100 \text{ s}$	$t_d = 50 \text{ s}$
$\tau_p = 138 \text{ s}$	$\tau_p = 213 \text{ s}$
$K_p = -0,062 \text{ } ^\circ\text{C.s/mL}$	$K_p = -0,086 \text{ } ^\circ\text{C.s/mL}$
Temos os seguintes parâmetros do controlador:	Temos os seguintes parâmetros do controlador:
$K_c = -53,49 \text{ mL/}^\circ\text{C.s}$	$K_c = -57,95 \text{ mL/}^\circ\text{C.s}$
$\tau_i = 126,02 \text{ s}$	$\tau_i = 132,52 \text{ s}$
$\tau_d = 20,22 \text{ s}$	$\tau_d = 20,76 \text{ s}$

Com os valores encontrados dos parâmetros K_c , τ_i e τ_d , substitui-se na equação do controlador PID na forma velocidade (equação 3.1) presente no código do programa feito em *Visual Basic* (Anexo 1). Desta forma, conclui-se uma primeira estimativa para estes valores, restando agora verificar a análise de estabilidade para estes sistemas, o comportamento do controlador na prática e se necessário fazer o ajuste fino destes parâmetros.

3.1.8. Análise de Estabilidade em Malha Fechada

A análise de estabilidade do processo com controlador PID é realizada a partir do estudo do lugar geométrico das raízes (*root locus*) da equação característica (equação 3.5) do processo em questão. Para isso apresenta-se o tratamento matemático para a obtenção da equação característica no domínio Z.

$$1 + G_C(z) \cdot G_P G_H G_M G_f(z) = 0 \quad 3.5$$

A função de transferência do processo no domínio de Laplace é dada por:

$$G_P(s) = \frac{K_P \cdot e^{-t_d \cdot s}}{\tau_P \cdot s + 1} \quad 3.6$$

A função de transferência "data hold" de ordem zero, relativa ao elemento de hardware que mantém o valor da variável manipulada durante o intervalo de amostragem, até sua atualização é descrita como segue:

$$G_H(s) = \frac{1 - e^{-s \cdot \Delta t}}{s} \quad 3.7$$

Considerando-se que o sensor de temperatura e a válvula não interferem na dinâmica do sistema ($G_M(s)=G_R(s)=1$) obtém-se a função transferência de pulso.

$$G_P \cdot G_H(s) = \frac{K_P \cdot e^{-t_d \cdot s}}{s \cdot (\tau_P \cdot s + 1)} - \frac{K_P \cdot e^{-(t_d + \Delta t) \cdot s}}{s \cdot (\tau_P \cdot s + 1)} \quad 3.8$$

Evidenciando a constante do processo e dividindo o numerador e o denominador da equação 3.8 por τ_P , tem-se que:

$$G_P \cdot G_H(s) = K_P \cdot \left[\frac{\frac{1}{\tau_P} \cdot e^{-t_d \cdot s}}{s \cdot \left(s + \frac{1}{\tau_P}\right)} - \frac{\frac{1}{\tau_P} \cdot e^{-(t_d + \Delta t) \cdot s}}{s \cdot \left(s + \frac{1}{\tau_P}\right)} \right] \quad 3.9$$

Utilizando-se a definição da transformada Z, dada pela equação 3.10, tem-se as seguintes correspondências: $e^{-t_d \cdot s} = z^{-1}$ e $e^{-(t_d + \Delta t) \cdot s} = z^{-2}$

$$Z\{e^{-t_d \cdot s}\} = z^{-1} \quad 3.10$$

Considerando $\underbrace{t_d \approx \Delta t}_{60s \text{ (média ajustada)}}$ e passando a função de transferência da equação

3.9 do domínio de *Laplace* para o domínio de *Z*, obtém-se a equação 3.11:

$$G_P \cdot G_H(z) = K_P \cdot z^{-1} \cdot (1 - z^{-1}) \cdot \frac{\left(1 - e^{-\Delta t/\tau_P}\right) \cdot z^{-1}}{(1 - z^{-1}) \cdot \left(1 - e^{-\Delta t/\tau_P} \cdot z^{-1}\right)} \quad 3.11$$

Que pode ser simplificada para obter-se a equação 3.12.

$$G_P \cdot G_H(z) = K_P \cdot \frac{\left(1 - e^{-\Delta t/\tau_P}\right) \cdot z^{-2}}{\left(1 - e^{-\Delta t/\tau_P} \cdot z^{-1}\right)} \quad 3.12$$

Utilizando-se o controlador PID na forma velocidade (equação 3.1), tem-se a seguinte função de transferência para o mesmo:

$$G_C(z) = K_c \left\{ \left(1 + \frac{\Delta t}{\tau_i} + \frac{t_d}{\Delta t}\right) - \left(1 + \frac{2 \cdot \tau_d}{\Delta t}\right) \cdot z^{-1} + \frac{\tau_d}{\Delta t} \cdot z^{-2} \right\} \quad 3.13$$

Desta forma, obtém-se a equação característica da malha fechada, cujas raízes (*z*) devem encontrar-se dentro de um círculo unitário no plano complexo (*Root Locus* no domínio *Z*) para o sistema ser estável em malha fechada:

$$1 + G_C(z) \cdot G_P G_H(z) = 0 \quad 3.14$$

Substituindo-se as funções de transferência de pulso e do controlador encontra-se a equação 3.15 que de posse dos parâmetros do processo e do controlador (tabela 3.5) pode ser aplicada no software Matlab 6.3 para determinar-se as regiões de estabilidade para os parâmetros encontrados.

$$G_c(z) \cdot G_p G_H(z) = K_c \cdot \frac{K_p \cdot \left(1 - e^{-\Delta t/\tau_p}\right) \cdot \left(1 + \frac{\Delta t}{\tau_i} + \frac{t_d}{\Delta t}\right) \cdot z^{-2} - K_p \cdot \left(1 - e^{-\Delta t/\tau_p}\right) \cdot \left(1 + \frac{2 \cdot \tau_d}{\Delta t}\right) \cdot z^{-3} + K_p \cdot \left(1 - e^{-\Delta t/\tau_p}\right) \cdot \frac{\tau_d}{\Delta t} \cdot z^{-4}}{1 - e^{-\Delta t/\tau_p} \cdot z^{-1}} \quad 3.15$$

Como o *software* MATLAB 6.3 trabalha com polinômios em z e não z^{-1} deve-se transformar esta função de transferência em um polinômio em z , assim, multiplica-se o numerador e o denominador por z elevado ao valor absoluto do mais baixo exponencial da equação 3.15, no caso, z^4 :

$$G_c(z) \cdot G_p G_H(z) = K_c \cdot \frac{K_p \cdot \left(1 - e^{-\Delta t/\tau_p}\right) \cdot \left(1 + \frac{\Delta t}{\tau_i} + \frac{t_d}{\Delta t}\right) \cdot z^2 - K_p \cdot \left(1 - e^{-\Delta t/\tau_p}\right) \cdot \left(1 + \frac{2 \cdot \tau_d}{\Delta t}\right) \cdot z + K_p \cdot \left(1 - e^{-\Delta t/\tau_p}\right) \cdot \frac{\tau_d}{\Delta t}}{z^4 - e^{-\Delta t/\tau_p} \cdot z^3} \quad 3.16$$

Implementa-se então a equação 3.16 através do programa em Matlab (Código no Anexo 02), com o objetivo de se determinar as faixas de K_c para as quais o controlador é estável em malha fechada. Desta forma, foram gerados os gráficos das figuras 3.14 e 3.15 com os conjuntos de parâmetros da tabela 3.5.

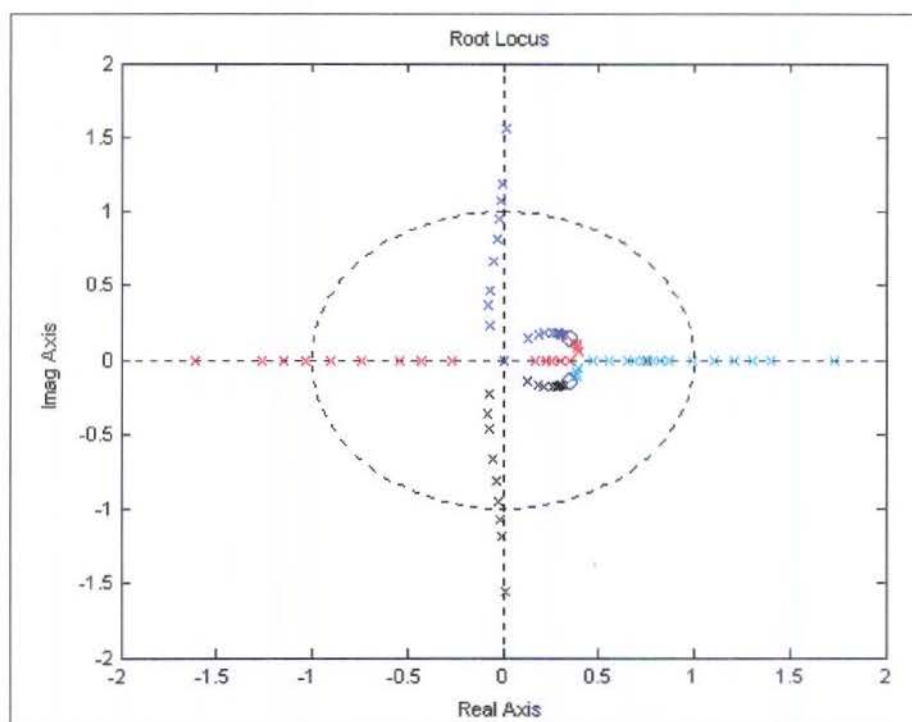


Figura 3.15. Gráfico "Root Locus" para Grupo de Parâmetros 01 da tabela 3.5.

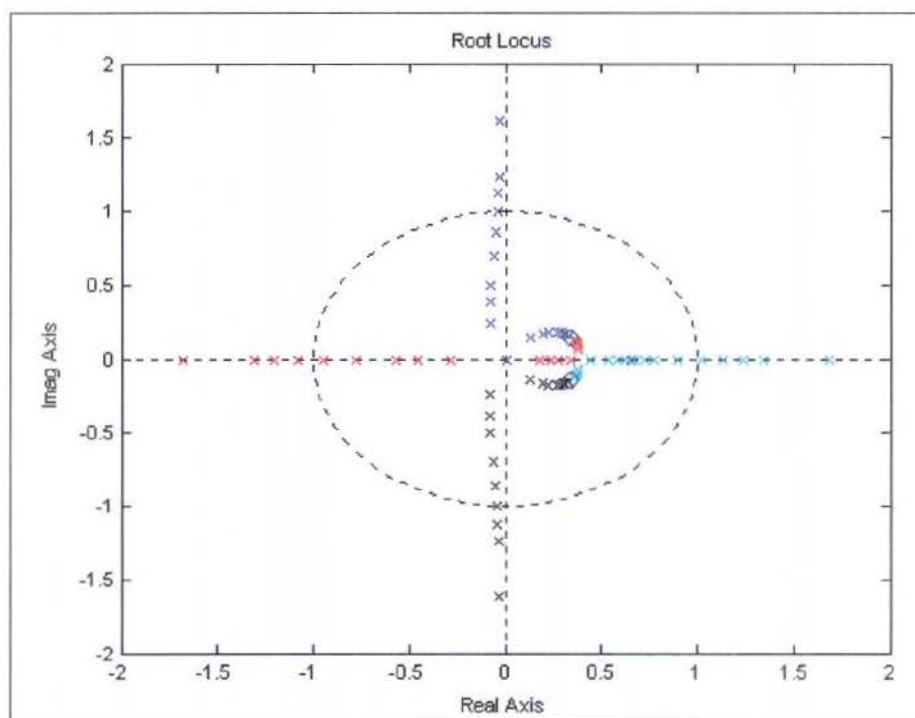


Figura 3.16. Gráfico "Root Locus" para Grupo de Parâmetros 02 da tabela 3.5.

Para ambos os conjuntos de parâmetros da tabela 3.5 o K_c limite para estabilidade do sistema esta em torno de $-15 \text{ mL/}^\circ\text{C.s}$, valor absoluto máximo de K_c para que as raízes encontrem-se dentro do círculo unitário.

Uma vez que o ganho do controlador estimado por Cohen-Coon (tabela 3.5) indica um valor fora do círculo unitário de estabilidade no gráfico do lugar das raízes (*root locus*), evidencia-se a necessidade deste tipo análise. O ganho do controlador tão alto caracterizaria uma atuação do tipo *on-off*, com baixas chances de sucesso no controle da temperatura do reator e ainda a possibilidade desta não atingir novo estado estacionário, instabilidade.

Na tabela 3.6 é possível observar o “overshoot” da resposta do processo sob controle, obtido no software feito no Matlab de $K_c = 1$ até K_c do sistema marginalmente estável.

Tabela 3.6. Overshoot para Diferentes Valores de K_c .

Determinação do Overshoot do Controlador PID			
Conjunto de Parâmetros 01		Conjunto de Parâmetros 02	
$K_c = -1 \text{ mL/}^\circ\text{C.s}$	Overshoot = 10%	$K_c = -1 \text{ mL/}^\circ\text{C.s}$	Overshoot = 10%
$K_c = -5 \text{ mL/}^\circ\text{C.s}$	Overshoot = 30%	$K_c = -5 \text{ mL/}^\circ\text{C.s}$	Overshoot = 26%
$K_c = -14 \text{ mL/}^\circ\text{C.s}$	Overshoot = 100%	$K_c = -15 \text{ mL/}^\circ\text{C.s}$	Overshoot = 100%

Um *overshoot* de 10% foi encontrado para K_c em torno de $-1 \text{ mL/}^\circ\text{C.s}$, considerado um valor intermediário aceitável (baixa intensidade de oscilação inicial) para início dos testes em malha fechada.

Embora isto pareça simples à primeira vista, na prática sabe-se que fazer uma sintonia de um controlador PID não é tarefa simples, pois se têm três parâmetros que podem variar independentemente e uma pequena mudança em qualquer um deles altera significativamente o comportamento do controlador. Mesmo que o ajuste semi-empírico de Cohen-Coon não seja o mais exato, ele é sem dúvida o mais utilizado para este fim devido à sua facilidade no procedimento e nos cálculos, em relação aos outros métodos que são encontrados na literatura clássica de controle, como o Ziegler-Nichols, e mais eficaz que um método de tentativa-e-erro.

As não-linearidades e a transitoriedade do processo em questão agravam o problema de sintonia do controlador PID, resultando em parâmetros do controlador que não funcionam adequadamente para o tempo todo da batelada.

4. Análise dos Resultados

Uma vez ajustados todos os parâmetros do controlador e do processo, procedeu-se uma bateria de testes, realizando-se reações de seis horas em malha fechada. Os parâmetros utilizados foram: $K_c = -1,1 \text{ mL/ } ^\circ\text{C.s}$, $\tau_i = 130 \text{ s}$ e $\tau_d = 20 \text{ s}$.

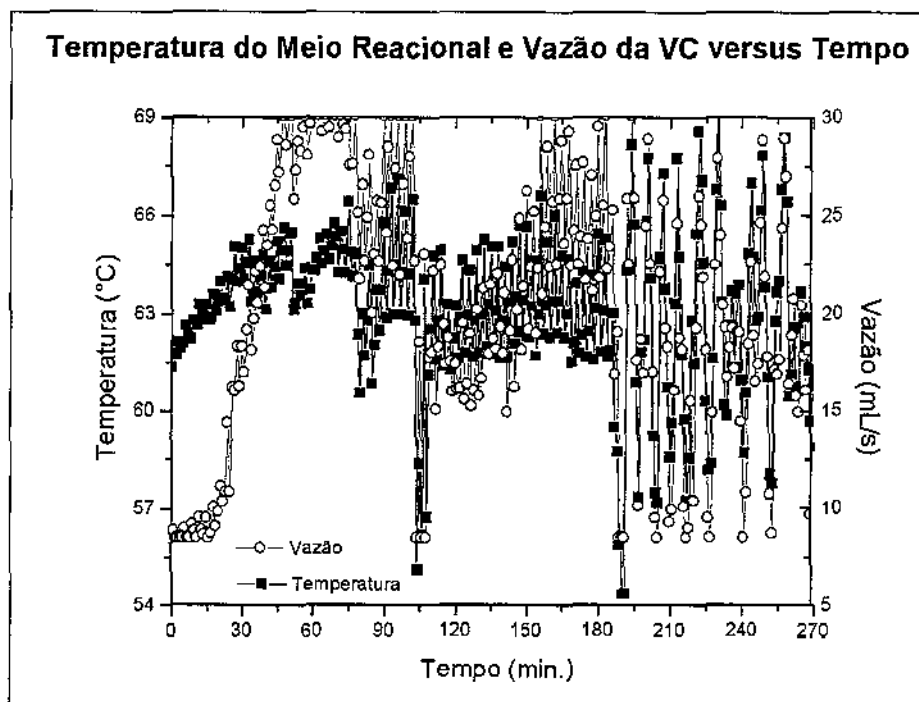


Figura 4.1. Temperatura da mistura reacional ($^{\circ}\text{C}$) e vazão do fluido de resfriamento (mL/s) versus tempo (min.).

Até aproximadamente 190 minutos as ações de controle sobre a válvula do fluido de resfriamento (VC) são capazes de fazer a temperatura do reator oscilar ao redor do *set point* sem acionar o sistema de segurança, com o desarme do segundo aquecedor, mesmo diante das perturbações causadas pela bomba de circulação de amostra para o densímetro (queda na temperatura da mistura reacional de 3 em 3 minutos)

Depois de 190 minutos, percebe-se que o acionamento da bomba causa uma queda maior de temperatura da reação. As atitudes de controle sobre a válvula se tornam mais bruscas (da vazão mínima à máxima em poucos minutos) frente às oscilações causadas pela bomba, fazendo a temperatura do reator (T_R) oscilar muito

e conseqüentemente ligar e desligar o segundo aquecedor com freqüência elevada. Isto acarreta uma oscilação ainda maior e o sistema de controle não consegue mais uma operação próxima ao *set point*.

Procurando amenizar o problema das oscilações do final da reação anterior, propôs-se a utilização de um filtro de temperatura do reator do tipo:

$$T_k^{filt} = 0,4T_k + 0,2T_{k-1}^{filt} + 0,1T_{k-2}^{filt} + 0,1T_{k-3}^{filt} + 0,1T_{k-4}^{filt} + 0,1T_{k-5}^{filt} \quad 3.17$$

Culminando com um ajuste fino dos parâmetros de controle, $K_c = -1,5 \text{ mL/}^\circ\text{C.s}$, $\tau_i = 130 \text{ s}$ e $\tau_d = 20 \text{ s}$, que resultaram no conjunto de gráficos das figuras 4.2 a 4.6, das variáveis de processo em função do tempo.

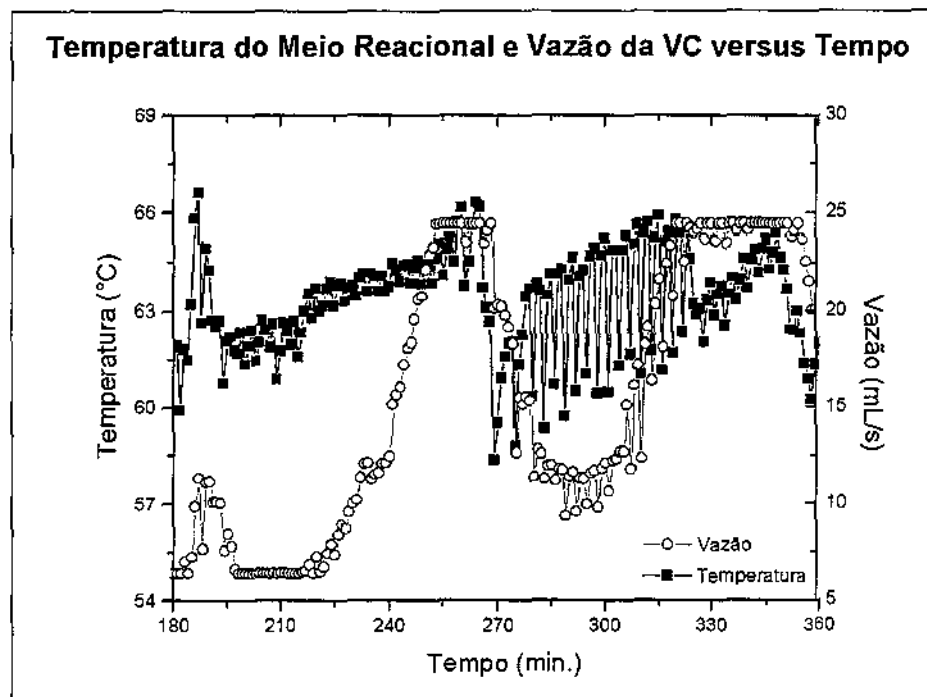


Figura 4.2. Temperatura da mistura reacional ($^\circ\text{C}$) e vazão do fluido de resfriamento (mL/s) versus tempo (min.).

Verificou-se que com a utilização deste filtro e com um ganho um pouco maior, obtido por tentativa ($K_c = -1,5 \text{ mL/}^\circ\text{C.s}$), a vazão teve um comportamento mais suave

nesta etapa da reação e permitiu que a mesma prosseguisse sem o acionamento de liga/desliga do segundo aquecedor.

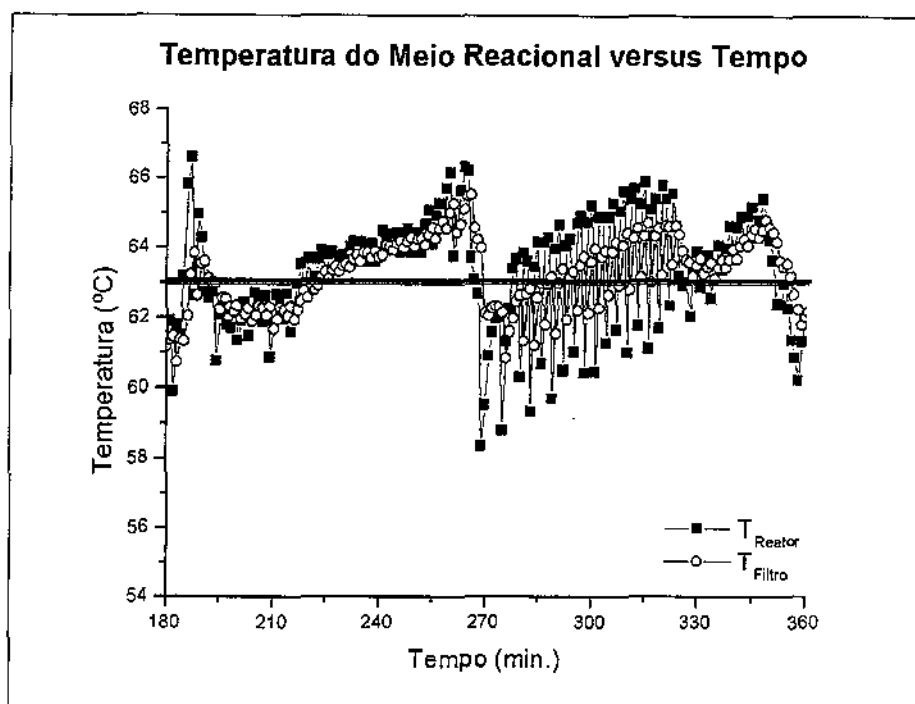


Figura 4.3. Temperatura da mistura reacional e do filtro de temperatura (°C) em relação à linha de *set point* de temperatura (63 °C) versus tempo (min.).

Na figura 4.3 pode-se observar o comportamento da temperatura do reator, revelando que apesar das limitações de um controlador PID convencional frente a sistemas altamente não-lineares, que ele consegue manter a temperatura do reator muito próxima da temperatura desejada (temperatura de *set point*, 63 °C). Além disso, observa-se um componente oscilatório na temperatura do reator, que o controlador não conseguiu anular totalmente, causado por perturbações periódicas realizadas pelo bombeamento de alíquotas que passam pelo densímetro até retornarem ao reator com temperatura mais baixa.

Para ilustrar melhor a análise acima, seguem abaixo os gráficos de acionamento do segundo aquecedor, referentes às duas reações apresentadas anteriormente. Primeiro o da reação com acionamento do sistema de segurança e a segunda sem acionamento.

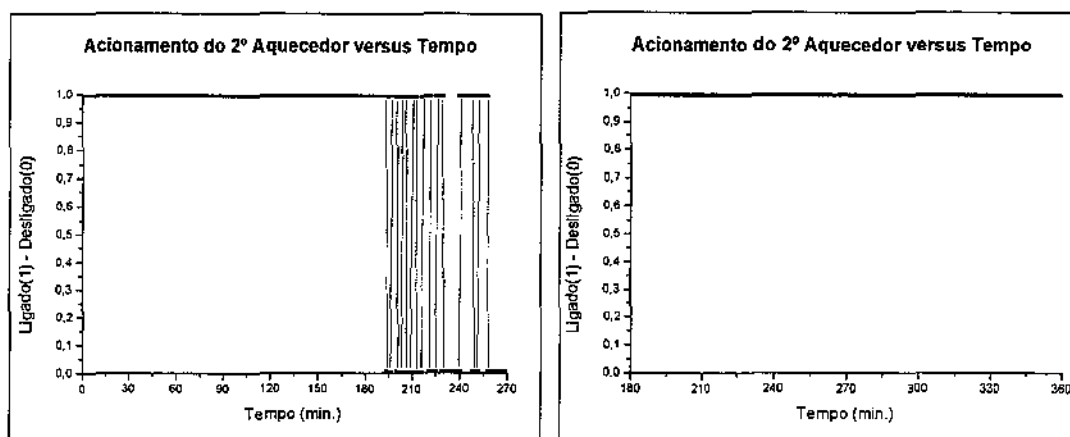


Figura 4.4. (a) Gráficos de acionamento do 2º aquecedor da reação controlada sem filtragem de sinal. **(b)** Gráficos de acionamento do 2º aquecedor da reação controlada com filtragem de sinal.

A fim de completar a análise da segunda reação apresentada anteriormente, apresentam-se abaixo os gráficos das temperaturas de entrada e saída do fluido de resfriamento, da massa específica do meio reacional e da conversão monômero/polímero.

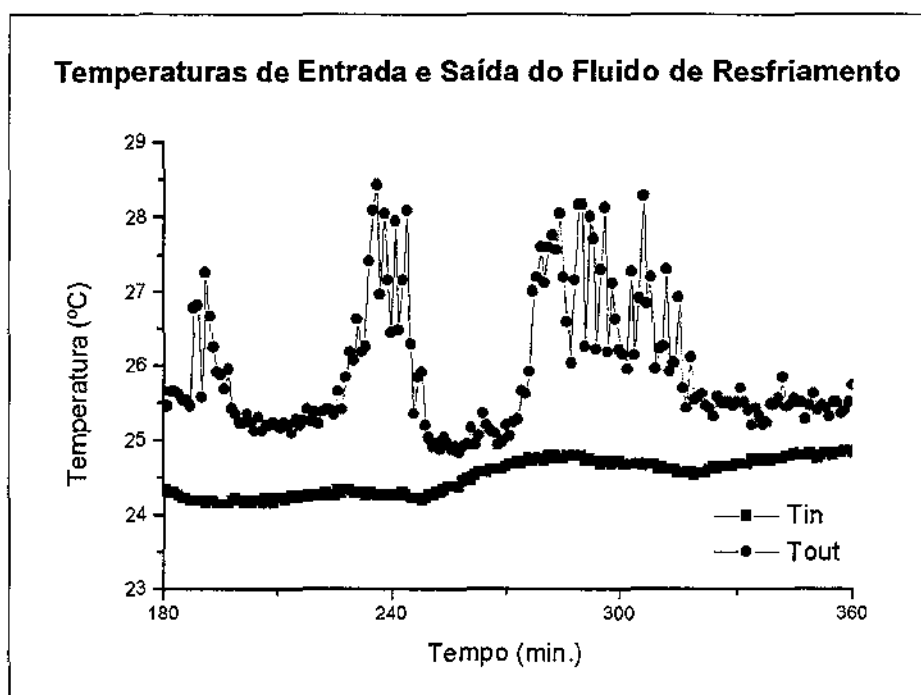


Figura 4.5. Temperatura de entrada e saída do fluido de resfriamento (água, °C) versus tempo (min.).

Na figura 4.6 pode-se observar a evolução da massa específica e da conversão na etapa final da reação. Diante das condições operacionais do sistema reacional, principalmente a baixa temperatura de *set point*, a baixa conversão da reação é esperada.

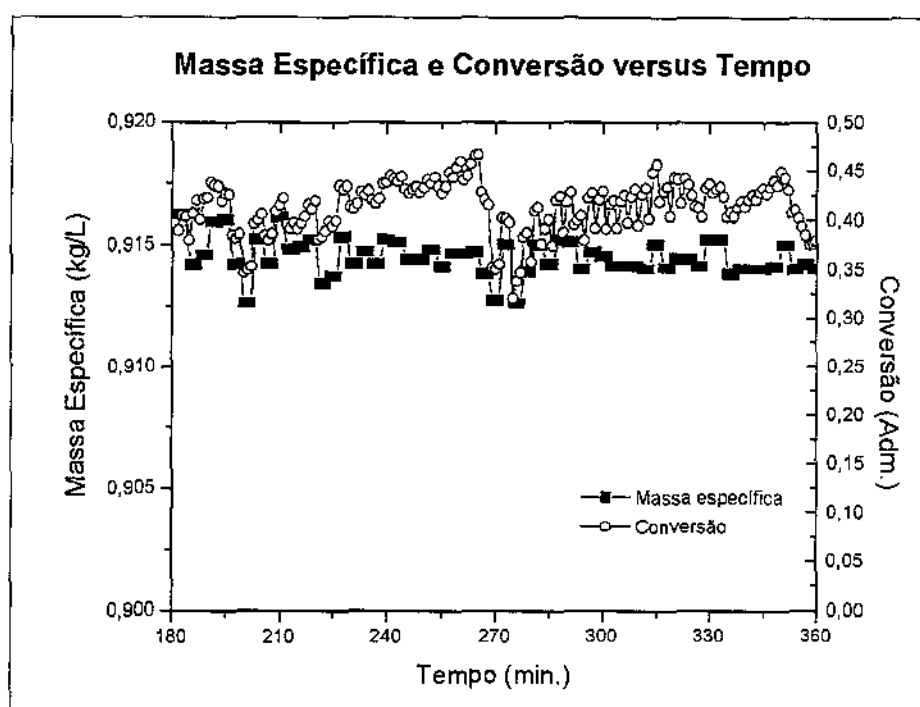


Figura 4.6. Massa específica (kg/L) e conversão da reação (adimensional) versus tempo (min.).

A conversão da reação é calculada a partir das medidas da massa específica do meio reacional em função da temperatura, conforme equação da conversão no quadro 2.1.

Após as seis horas de reação foram retiradas alíquotas do meio reacional para que fosse determinada a massa molecular média (MW_v) do polímero formado. O método escolhido para determinação da massa do polímero foi a análise viscosimétrica em viscosímetro de Cannon-Fenske, conforme descrito no item 2.5.3.1 do capítulo 2.

A análise revelou um polímero com massa molecular média viscosimétrica na ordem de 25.000 kg/kgmol. Enquanto que a análise da massa molecular média (MW)

por cromatografia de permeação em gel (GPC) realizada conforme descrito no item 2.5.4.1 do capítulo 2, obteve um resultado diferente, na ordem de 76.000 kg/kgmol. Esta diferença pode-se justificar pelas incertezas do método viscosimétrico ou por algum erro indeterminado nesta análise. Também se realizou a secagem (evaporação do solvente) da solução final e determinou-se a quantidade de polímero formada, obtendo-se de 35 a 45 por cento da massa de MMA alimentada ao reator na forma de PMMA, confirmando o estimado pela equação de conversão da reação.

Ainda foi testado um conjunto de parâmetros determinados empiricamente (tentativa e erro), $K_c = -1,1 \text{ mL}/^{\circ}\text{C.s}$, $\tau_i = 300 \text{ s}$ e $\tau_d = 30 \text{ s}$. Considera-se importante esta reação para se visualizar a dinâmica e o comportamento de uma reação que não foi controlada devido à escolha incorreta dos parâmetros do controlador, também se pode observar o sistema de segurança em funcionamento, o desligamento do segundo aquecedor ao atingir 67°C , 4°C mais alto que a temperatura de *set point*.

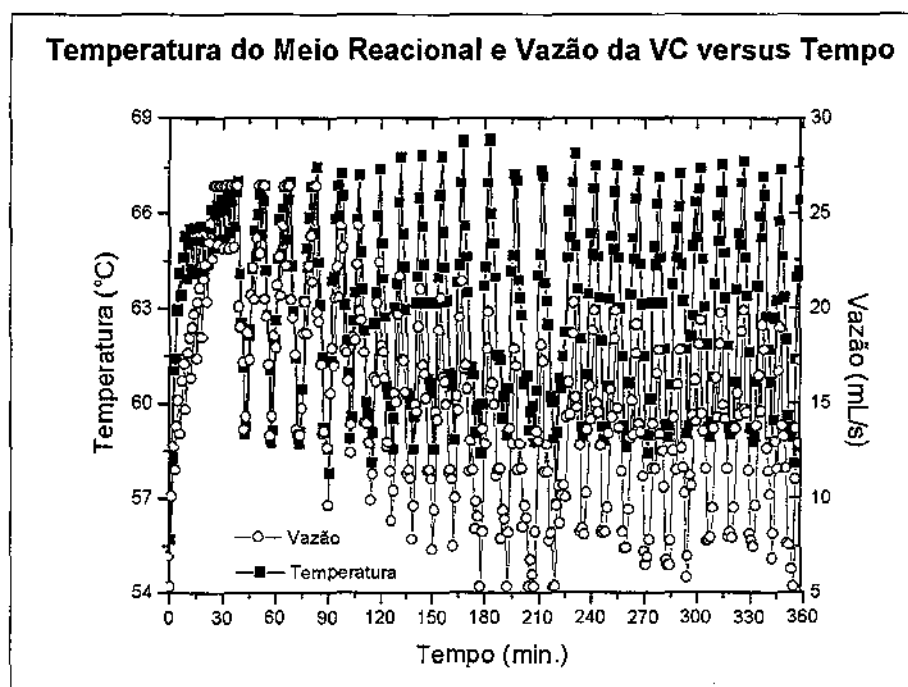


Figura 4.7. Temperatura da mistura reacional ($^{\circ}\text{C}$) e vazão do fluido de resfriamento (mL/s) versus tempo (min.).

Na figura 4.8 pode-se observar o acionamento constante do segundo aquecedor (liga e desliga) por ocasião da temperatura do reator estar fora de controle.

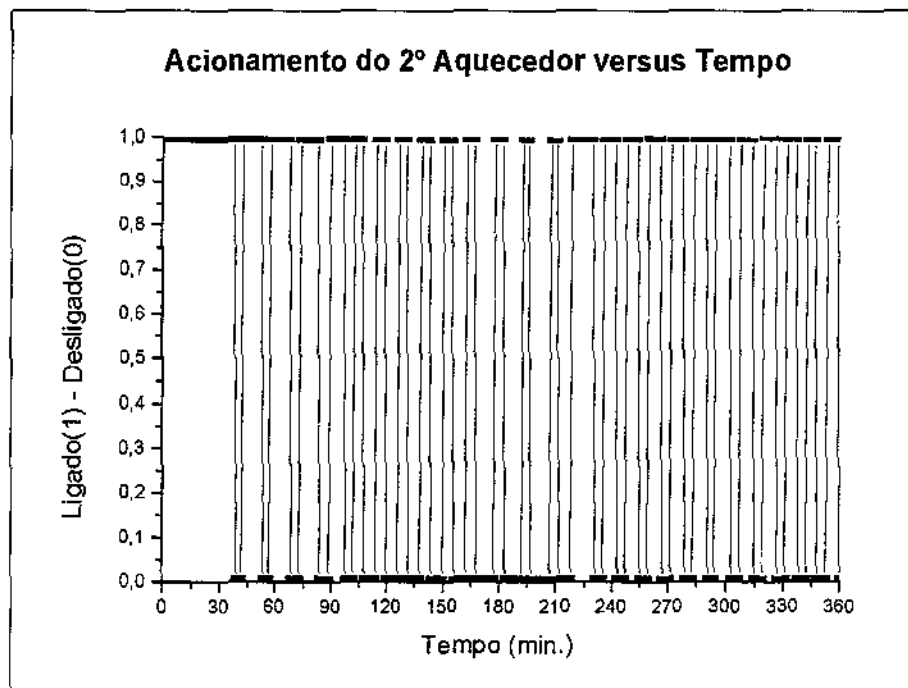


Figura 4.8. Gráficos de acionamento do 2º aquecedor para reação com controlador mal sintonizado.

5. Conclusões

- No desenvolvimento do aparato experimental, várias modificações tiveram lugar para que fosse atingida a operacionalidade necessária para a realização dos testes com os parâmetros pré-estabelecidos nos experimentos preliminares e dentro dos limites de segurança;
- Foram observadas as influências da temperatura de *set point*, do sistema de agitação e do amostrador sobre a conversão da reação. O agitador tipo hélice marinha e a bomba de engrenagens mostraram não serem apropriados para este sistema, pois afetam o tamanho e formação das cadeias poliméricas;
- A temperatura da mistura reacional não deve ser menor do que 60 °C por levar a conversões abaixo de 30% para o sistema em estudo;
- Os principais resultados foram obtidos no desenvolvimento dos sistemas de aquisição de dados e controle, que utilizaram como base o protocolo de comunicação de chão de fábrica de última geração, o *Fieldbus Foundation*;
- No que tange a montagem, configuração, operacionalização e o desenvolvimento de um software em Visual Basic que trabalha com os valores das *tags* (dados do processo) que circulam na rede de computadores via OPC, foi promovida a superação das limitações inerentes à utilização de pacotes comerciais;
- Este software desenvolvido funcionou muito bem, sendo responsável pela aquisição de dados e cálculos do controlador PID de todos os experimentos realizados;
- Quanto aos resultados obtidos com a aplicação do controlador PID no controle de temperatura, pode-se considerar muito bons, pois manteve a temperatura do meio reacional oscilando ao redor da temperatura escolhida como *set point*, atingindo variações máximas menores que 5,4% ao longo das 6 h (seis horas) de reação;
- Um dos problemas detectados não são propriamente devidos ao controlador, mas sim ao sistema, como a baixa taxa de troca térmica entre o meio reacional e o fluido de resfriamento, devido principalmente a constituição do reator, por ser de vidro, dificultando a atuação do controlador diante de grandes distúrbios na variável controlada;

- O efeito causado pela ausência de agitação da mistura reacional também pode ser observado pelas, relativamente altas, perturbações periódicas na temperatura do reator originárias da agitação causada pelo bombeamento de alíquotas para o densímetro "on-line". A utilização do filtro digital de temperatura amorteceu estas perturbações resultando em ações de controle mais suaves;
- As não-linearidades e a transitoriedade do processo em questão resultaram em parâmetros do controlador que não possuem a mesma performance durante o tempo todo da batelada;
- Os dados experimentais obtidos com o controlador PID mostraram a necessidade de desenvolvimento de estratégias de controle mais eficientes para trabalhar com sistemas altamente não-lineares.

6. Sugestões para Trabalhos Futuros

A não-linearidade do sistema em estudo e os testes realizados, figuras 3.11 e 3.12, demonstram que para diferentes intervalos da reação, diferentes parâmetros do processo e do controlador são obtidos, sugerindo-se, assim, o teste de um controlador adaptativo.

Na linha de trabalhos sobre simulação, controle e otimização de processos há muito a ser feito sobre o estudo de processos altamente complexos e não-lineares como a polimerização via radical livres do polimetacrilato de metila, principalmente no que tange a aplicação de técnicas de inteligência artificial como redes neurais artificiais e lógica fuzzy.

As redes neurais podem ser aplicadas para inferência "on-line" da qualidade do polímero a partir de variáveis de processo facilmente medidas e condições iniciais da reação, devolvendo parâmetros cruciais para determinação das características físico-químicas e mecânicas do polímero como a massa molecular média.

O controlador fuzzy pode se mostrar eficiente mesmo para sistemas altamente não-lineares, e portanto poderia ser aplicado no controle de temperatura do reator e da própria qualidade do polímero.

Também são grandes os esforços para aplicação de técnicas de otimização dos processos de polimerização, determinando-se trajetórias de temperatura e conversão para a obtenção de polímeros específicos com baixa polidispersividade.

7. Referências Bibliográficas

ACHILIAS, D. S., KIPARISSIDES, C., Development of a general mathematical framework for modeling diffusion-controlled free-radical polymerization reactions. *Macromolecules*, v. 25, p. 3739-50, 1992.

AHN, S. M., CHANG, S. C., RHEE, H. K., Application of optimal temperature trajectory to batch PMMA polymerization reactor. *J. of App. Polym. Sci.*, v. 69(1), p. 59-68, 1998.

AMREHN, H., Computer control in polymerization industry. *Automatica*, v. 13, p. 533, 1977.

BAILLAGOU, P. E., SOONG, D. S., Major factors contributing to the nonlinear kinetics of free-radical polymerization. *Chem. Eng. Sci.*, v. 40(1), p. 75, 1985a.

BERBER, R., Control of batch reactors: a review. *Trans. IChemE*, v. 74(A1), p. 3-20, 1996.

BRANDÃO, D., Bloco funcional para controle Fieldbus por variáveis de estado. *EESC/USP*, Dissertação (Mestrado), São Carlos, 2000.

BRANDRUP, J., IMMERGUT, E. H., Polymer Handbook, 3rd ed., Wiley, New York, 1989.

CHAE, D. C., CHIN, I., LEE, K. S., RHO, H., RHEE, H., LEE J. H., Integrated quality and tracking control of a batch PMMA reactor using a QBMPC technique, *Computers and Chem. Eng.*, v. 24(2-7), p. 953-58, 2000.

CHAKRAVARTHY, S. S. S., SARAF, D. N., GUPTA, S. K., Use of genetic algorithms in the optimization of free radical polymerizations exhibiting the Trommsdorff effect. *J. of Appl. Polym. Sci.*, v. 63, p. 529-48, 1997.

CHANG, J. S., LIAO, P. H., Molecular weight control of a batch polymerization reactor: experimental study. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 38(1), p. 144-53, 1999.

CHANG, J., LIAO, P., Molecular weight control of a batch polymerization reactor: experimental study. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 38, p. 144-153, 1999.

CLINCH, A. B., M. S. Thesis, Dept. of Chemical Engineering, *University of Wisconsin*, (1983)

CROWLEY, T. J., CHOI, K., On-line monitoring and control of a batch polymerization reactor. *J. Proc. Contr.*, v. 6(2/3), p. 119-27, 1996.

ELICABE, G. E., MEIRA, G. R., Estimation and control in polymerization reactors. A review. *Poly Eng. & Sci.*, v. 28, p. 121, 1988.

ELLIS, M. F., TAYLOR, T. W., GONZALEZ V., JENSEN, K. F., Estimation of the molecular weight distribution in batch polymerization. *AIChE J.* v. 34(8), p. 927-38, 1988.

ELLIS, M. F., TAYLOR, T. W., JENSEN, K. F., On-line molecular weight distribution estimation and control in batch polymerization. *AIChE J.* v. 40(3), p. 445-62, 1994.

FODIL, M. S., SIARRY, P., GUÉLY, F., TYRAN, J., *A fuzzy rule base for the improved control of a pressurized water nuclear reactor, IEEE Trans. Fuzzy Systems*, v. 8(1), 2000.

GHOSH, P., GUPTA, S. K., SARAF, D. N., An experimental study on bulk and solution polymerization of methyl methacrylate with responses to step changes in temperature. *Chen. Eng. J.*, v. 70, p. 25-35, 1998.

HWANG, W., CHEY, J. I., RHEE, H., Modeling and control of continuous stirred tank reactor for thermal copolymerization. *J. Appl. Polym. Sci.*, v. 67(5), p. 921-31, 1998.

JEONG, B. G., REEH H. K., Experimental validation of the optimal trajectory of initiator concentration in batch MMA polymerization reactor. *J. of App. Polym. Sci.*, v. 78(6), p.1256-66, 2000.

KIPARISSIDES, C., Polymerization reactor modeling: a review of recent developments and future directions. *Chemical Engineering Science*, v. 51(10), p. 1637-59, 1996.

MANGANO, J. M., DUNDIE, D. P., Foundation Fieldbus has arrived and is here to stay. *In Tech*, v. 45(2) Feb., p. 45-9, 1998.

MANO, E. B., *Introdução a Polímeros*. UFRJ, Ed. Edgard Blücher Ltda., 1985.

McGRAVY, Polymer Reactor Engineering, Chem. Eng. Dept. University of Leeds., *Chapman and Hall*, 1st ed, 1994.

NI, H., DEBELAK, K., HUNKELER, D., Temperature control of highly exothermic batch polymerization reactors. *J. of App. Polym. Sci.*, v. 63(6), p. 761-72, 1997.

PARK, M. e RHEE, H., LMI-based robust predictive control for a continuous MMA polymerization reactor. *Comput. Chem. Eng.*, v. 25, p. 1513-20, 2001.

POSTLETHWAITE, B. E., Building a model-based fuzzy controller. *Fuzzy Sets and Systems*, v. 79(1), p. 3-13, 1996.

PRZYBYLSKI, F. J., Foundation Fieldbus enables the realization of the DCS full potencial. *Advances in Instrumentation and Control*, v. 51(1), p. 791-802, 1996.

RAY, W. H., Modeling and control of polymerization reactors. *IEEE Cont. Sysys. Mag.*, v. 6(4), p. 3, 1986.

RAY, W. H., Modeling and control of polymerization reactors. *Proc. IFAC Symp. on dynamics and control of Chemical reactors, Distillation columns and batch processes*, College Park, MD, p. 161, 1992.

RÉGNIER, N., DEFAYE, G., CARALP, L., VIDAL, C., Software sensor based control of exothermic batch reactors. *Chemical Engineering Science*, v. 51(23), p. 5125-36, 1996.

RHO, H. J., HUH, Y. J., RHEE, H. K., Application of adaptive model-predictive control to a batch MMA polymerization reactor, *Chemical Engineering Science*, v. 53(21), p. 3729-39, 1998.

ROFFEL, B., CHIN, P. A., Fuzzy control of a polymerization reactor. *Hydroc. Proces.*, v. 70(6), p. 47-9, 1991.

SAMPATH, V., PALANKI, S., COCKBURN, J. C., Robust nonlinear control polymethylmethacrylate production in a batch reactor. *Computers and Chemical Engineering*, v.22 (Supl.), p. S451-S457, 1998.

SCHIMDT, A. D., RAY, W. H., The dynamic behavior of continuous polymerization reactors: I. *Chem. Eng. Sci.*, v. 36, p.1401, 1981.

SOROUGH, M., KRAVARIS, C., Multivariable nonlinear control of a continuous polymerization reactor: an experimental study. *AIChE J.*, v. 39(12), p. 1920-37, 1993.

SOROUGH, M., KRAVARIS, C., Nonlinear control of a batch polymerization reactor: an experimental study. *AIChE J.*, v. 38(9), p. 1429-48, 1992.

SOROUGH, M., KRAVARIS, C., Optimal design and operation of batch reactors: 2. A case study. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 32, p. 882-93, 1993.

TIAN, Y., ZHANG, J., MORRIS, J., Modeling and optimal control of a batch polymerization reactor using a hybrid stacked recurrent neural network model. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 40, p. 4525-35, 2001.

TIRREL, M., GROMLEY, K., Composition control of batch copolymerization reactors. *Chem. Eng. Sci.*, v. 36, p. 367, 1981.

VOGUEL, A. I., Química orgânica qualitativa. *Ao Livro Técnico*, Rio de Janeiro, 3^a. Ed., 1986.

YI, S., PARK, S., A new fast fuzzy algorithm. *Fuzzy Sets and Systems*, v. 60(1), p. 33-40, 1993.

ANEXO 01

Controle PID Convencional

Dim TempIn As Double, TempReac As Double, TempOut As Double, VoltValv As Double

Dim densidade As Double, instante As Integer, p As Integer, Cod1 As String

Dim Erro(3) As Single, Vazao As Single, Conv As Single

Dim LD_Aquec As Integer, LD_Bomba As Integer

Dim cont_bomba As Integer

Dim saida_1_ant As Single

Const saida_2_ee = 12

'Parâmetros para conversão

Const MassaTotal = 1 'variável

Const DensTotal = 1 'variável

Const MassaAc = 1 'variável

Const NumMolBpo = 1

Const MassaMma = 1 'variável

'Parâmetros para o controle

Const VazaoSP = 15

Const TempSP = 63

Const Kc = -1.5

Const Taul = 130

Const TauD = 20

Const T = 60 'Período de amostragem

```

Private Sub Command1_Click()
Opdata1.OPCProgID = Text2.Text
Opdata1.NodeName = Text1.Text
Text3.Text = "Acessando..."
Opdata1.Connect
Text3.Text = Opdata1.ConnectStatus
Text4.Text = Opdata1.ConnectHR
End Sub

```

```

Private Sub Command2_Click()
Opdata1.Disconnect
Text3.Text = Opdata1.ConnectStatus
End Sub

```

```

Private Sub Command3_Click()
Cod1 = "D:\Saida\" + Text26.Text + ".txt"      'Abre arquivo para depositar os dados
Open Cod1 For Output As #1
Open "C:\arnaldo\res_rede.txt" For Output As #3
Opdata1.ItemID(0) = Text5.Text
Opdata1.ItemID(1) = Text6.Text
Opdata1.ItemID(2) = Text7.Text
Opdata1.ItemID(3) = Text8.Text
Opdata1.ItemID(4) = Text32.Text
Opdata1.ItemID(5) = Text29.Text
Opdata1.ItemID(6) = Text36.Text

Text13.Text = "Acessando..."
Opdata1.CreateGroup
Text13.Text = Opdata1.GroupStatus
Text14.Text = Opdata1.GroupHR
Text9.Text = Opdata1.AddError(0)

```

Text10.Text = Opccdata1.AddError(1)
Text11.Text = Opccdata1.AddError(2)
Text12.Text = Opccdata1.AddError(3)
Text31.Text = Opccdata1.AddError(4)
Text33.Text = Opccdata1.AddError(5)
Text37.Text = Opccdata1.AddError(6)

Opccdata1.Update

tempo\$ = Time\$

Templn = Opccdata1.Value(0)

Text15.Text = Templn

TempReac = Opccdata1.Value(1)

Text16.Text = TempReac

TempOut = Opccdata1.Value(2)

Text17.Text = TempOut

densidade = Opccdata1.Value(3)

Text18.Text = densidade

VoltValv = Opccdata1.Value(4)

Text28.Text = VoltValv

LD_Bomba = Opccdata1.Value(5)

Text34.Text = LD_Bomba

LD_Aquec = Opccdata1.Value(6)

Text38.Text = LD_Aquec

Text23.Text = Opccdata1.UpdateStatus

Text24.Text = Opccdata1.UpdateHR

Text19.Text = Opccdata1.ReadError(0)

Text20.Text = Opccdata1.ReadError(1)

Text21.Text = Opccdata1.ReadError(2)

Text22.Text = Opccdata1.ReadError(3)

Text27.Text = Opccdata1.ReadError(4)

Text35.Text = Opccdata1.ReadError(5)

```
Text39.Text = Opodata1.ReadError(6)
```

```
Text25.Text = instante
```

```
Timer1.Enabled = True
```

```
Timer2.Enabled = True
```

```
cont_bomba = 0
```

```
Timer3.Enabled = True
```

```
End Sub
```

```
Private Sub Command4_Click()
```

```
Opodata1.DeleteGroup
```

```
Text13.Text = Opodata1.GroupStatus
```

```
End Sub
```

```
Private Sub Command5_Click()
```

```
Opodata1.Update
```

```
tempo$ = Time$
```

```
instante = 0
```

```
Text15.Text = Opodata1.Value(0)
```

```
Text16.Text = Opodata1.Value(1)
```

```
Text17.Text = Opodata1.Value(2)
```

```
Text18.Text = Opodata1.Value(3)
```

```
Text23.Text = Opodata1.UpdateStatus
```

```
Text24.Text = Opodata1.UpdateHR
```

```
Text19.Text = Opodata1.ReadError(0)
```

```
Text20.Text = Opodata1.ReadError(1)
```

```
Text21.Text = Opodata1.ReadError(2)
```

```
Text22.Text = Opodata1.ReadError(3)
```

```
Text25.Text = instante
```

```
Timer1.Enabled = True
```

```
End Sub
```

```
Private Sub Command6_Click()
```

```
Close #1
```

```
Close #3
```

```
End
```

```
End Sub
```

```
Private Sub Form_Load()
```

```
Timer1.Enabled = False
```

```
Timer2.Enabled = False
```

```
Timer3.Enabled = False
```

```
instante = 0
```

```
End Sub
```

```
Private Sub Timer1_Timer()
```

```
Opodata1.Update
```

```
tempo$ = Time$
```

```
If (instante = 0) Then
```

```
    Vazao = 1.897 + 5.6315 * VoltValv
```

```
    For p = 1 To 3
```

```
        Erro(p) = 0
```

```
    Next p
```

```
saida_1_ant = 12
```

```
End If
```

```
Templn = Opodata1.Value(0)
```

```
Text15.Text = Templn
```

```
TempReac = Opodata1.Value(1)
```

```
Text16.Text = TempReac
```

```
TempOut = Opodata1.Value(2)
```

```
Text17.Text = TempOut
```

' ler densidade somente quando bomba é ligada

If ((instante Mod 3) = 0) Then

 densidade = Opodata1.Value(3)

 Text18.Text = densidade

End If

Erro(3) = Erro(2)

Erro(2) = Erro(1)

Erro(1) = TempSP - TempReac

If (OptPID.Value = True) Then

 'Controle PID na forma velocidade

 Vazao = Vazao + Kc * (1 + (T / Taul) + (TauD / T)) * Erro(1) _

 - Kc * (1 + 2 * (TauD / T)) * Erro(2) + Kc * (TauD / T) * Erro(3)

End If

If (OptFuzzy.Value = True) Then

 Call fuzzy(Erro(1), Erro(2))

End If

If (Vazao < 5.55) Then

 Vazao = 5.5

End If

If (Vazao > 24.3) Then

 Vazao = 24.4

End If

'Equações de calibração novas, linear e cúbica

'VoltValv = 0.1778 * Vazao - 0.342

'VoltValv = 0.0036 * Vazao ^ 3 - 0.1677 * Vazao ^ 2 + 2.579 * Vazao - 11.35

$VoltValv = 0.00098 * Vazao ^ 3 - 0.0504 * Vazao ^ 2 + 0.9468 * Vazao - 3.62$

If (Vazao < 5.55) Then

VoltValv = 1.25

Else

If (5.55 <= Vazao And Vazao <= 11.1) Then

VoltValv = -0.563 + 0.325 * Vazao

Else

If (11.1 <= Vazao And Vazao <= 24.3) Then

VoltValv = 1.133 + 0.125 * Vazao

Else

VoltValv = 4.2

End If

End If

End If

If ((1.25 <= VoltValv) And (VoltValv <= 4.2)) Then

Opdata1.Value(4) = VoltValv

Else

If (VoltValv < 1.25) Then

VoltValv = 1.25

Opdata1.Value(4) = VoltValv

Else

VoltValv = 4.2

Opdata1.Value(4) = VoltValv

End If

End If

Opdata1.Update

Text28.Text = Opdata1.Value(4)

Text23.Text = Opdata1.UpdateStatus

```

Text24.Text = Opccdata1.UpdateHR
Text19.Text = Opccdata1.ReadError(0)
Text20.Text = Opccdata1.ReadError(1)
Text21.Text = Opccdata1.ReadError(2)
Text22.Text = Opccdata1.ReadError(3)
Text27.Text = Opccdata1.ReadError(4)

```

'Cálculo de conversão

```

'Conv = ((MassaTotal / DensTotal) - (MassaAc / (925 - 1237 * TempReac)) -
(NumMolBpo / 1330) - (MassaMma / (965.4 - 1.09 * TempReac - 9.7 * 10 ^ (-6) *
TempReac ^ 2))) _
/ (((MassaMma / (965.4 - 1.09 * TempReac - 9.7 * 10 ^ (-6) * TempReac ^ 2) / (0.754 -
9 * 10 ^ (-4) * (TempReac + 273.15 - 343.15))) - (MassaMma / (965.4 - 1.09 *
TempReac - 9.7 * 10 ^ (-6) * TempReac ^ 2))))

```

Private Sub Timer2_Timer() ' acionamento da bomba de 3 em 3 minutos

```

If ((cont_bomba Mod 2) = 0) Then

```

```

    If (((cont_bomba + 6) Mod 6) = 0) Then

```

```

        LD_Bomba = 1

```

```

    End If

```

```

    Timer2.Interval = 10000

```

```

Else

```

```

    LD_Bomba = 0

```

```

    Timer2.Interval = 50000

```

```

End If

```

```

cont_bomba = cont_bomba + 1

```

```

Opccdata1.Value(5) = LD_Bomba

```

```

Opccdata1.Update

```

```

Text34.Text = Opccdata1.Value(5)

```

```

Text35.Text = Opccdata1.ReadError(5)

```

```

End Sub

```

```

Private Sub Timer3_Timer()
    If (instante = 0) Then
        Timer3.Interval = 60000
    End If
    ' NOVO
    Opccdata1.Update
    TempReac = Opccdata1.Value(1)
    If (TempReac > (TempSP + 4)) Then
        LD_Aquec = 0
    Else
        If (TempReac < (TempSP - 4)) Then
            LD_Aquec = 1
        End If
    End If
    Opccdata1.Value(6) = LD_Aquec
    Opccdata1.Update
    Text38.Text = Opccdata1.Value(6)
    Text39.Text = Opccdata1.ReadError(6)
End Sub

```

ANEXO 02

Código Fonte Matlab 6.3 – Teste de Estabilidade (Root Locus) para o primeiro conjunto de parâmetros do Processo e do Controlador:

```
t = 60
taui = 126.02
taud = 20.22
kp = -0.062
tp = 138
td = 60
kc = [-50 -30 -25 -20 -15 -10 -5 -3 -1 0 1 3 5 10 15 20 25 30 50]
num = [kp*((1-exp(-t/tp))*(1+(t/taui)+(td/t))) -kp*((1-exp(-t/tp))*(1+(2*(taud/t)))) kp*(1-
exp(-t/tp))*(taud/t)]
den = [1 -exp(-t/tp) 0 0 0]
sys = tf(num, den, t)
Rlocus(sys,kc)
t = 60
taui = 126.0200
taud = 20.2200
kp = -0.0620
tp = 138
td = 60
kc = Columns 1 through 19
-50 -30 -25 -20 -15 -10 -5 -3 -1 0 1 3 5 10 15 20 25 30 50
num = -0.0541 0.0366 -0.0074
den = 1.0000 -0.6474 0 0 0
Transfer function:
-0.05413 z^2 + 0.0366 z - 0.007367 / z^4 - 0.6474 z^3
Sampling time: 60
```

Código Fonte Matlab 6.3 – Teste de Estabilidade (Root Locus) para o primeiro conjunto de parâmetros do Processo e do Controlador:

```
t = 60
taui = 132.52
taud = 20.76
kp = -0.086
tp = 213
td = 60
kc = [-50 -30 -25 -20 -15 -10 -5 -3 -1 0 1 3 5 10 15 20 25 30 50]
num = [kp*((1-exp(-t/tp))*(1+(t/taui)+(td/t))) -kp*((1-exp(-t/tp))*(1+(2*(taud/t)))) kp*(1-
exp(-t/tp))*(taud/t)]
den = [1 -exp(-t/tp) 0 0 0]
sys = tf(num, den, t)
Rlocus(sys,kc)
t = 60
taui = 132.5200
taud = 20.7600
kp = -0.0860
tp = 213
td = 60
kc = Columns 1 through 19
-50 -30 -25 -20 -15 -10 -5 -3 -1 0 1 3 5 10 15 20 25 30 50
num = -0.0518 0.0357 -0.0073
den = 1.0000 -0.7545 0 0 0
Transfer function:
-0.05178 z^2 + 0.03572 z - 0.007305 / z^4 - 0.7545 z^3
Sampling time: 60
```

ANEXO 03

Princípio de funcionamento do circuito eletrônico da válvula de controle.

O princípio de funcionamento está baseado na utilização de um amplificador subtrator, o qual compara dois valores de tensão para o controle do sentido de rotação e parada do motor.

O motor trabalha com tensões entre 12 e 15 V. Seu sentido de rotação pode ser trocado pela inversão da tensão em seus pólos. Assim, sendo aplicado em seu pólo (+) 12 V e em seu pólo (-) 0 V se terá rotação de seu eixo para a direita. Agora, aplicando-se uma tensão abaixo de 0 V, como por exemplo, -12 V, em seu pólo (+) a rotação do eixo será invertida, para a esquerda, devido ao fato da inversão do sentido da corrente que circula pelo motor na troca da tensão positiva, pela negativa..

O motor possui ligado ao seu eixo, um potenciômetro multivoltas, o qual recebe em suas extremidades uma ddp de 5 V. Seu tap central é ligado à entrada não inversora do amplificador subtrator formado por um 741. Em sua entrada inversora, a entrada do valor a ser subtraído e comparado, o qual será feito por uma fonte de alimentação variável, um potenciômetro, ou a interface D/A de um microcomputador, tendo a tensão máxima admissível de entrada de 5 V.

Supondo-se que o potenciômetro, esteja dando sua resistência total e a ddp no pino 3 do 741 seja de 5 V conforme mostra o esquema elétrico na figura A3.1

Aplica-se uma tensão de entrada de 2,5 V. Assim, o amplificador devido a sua configuração, dará um ganho unitário, fazendo a subtração dos dois valores citados. Desta forma, $2,5\text{ V} - 5\text{ V} = -2,5\text{ V}$. A tensão de saída do amplificador será -2,5 V. Esta tensão passa por um seguidor de tensão, que faz apenas um melhor acoplamento entre o estágio subtrator e o amplificador inversor. O amplificador inversor possui um ganho muito elevado, o qual satura praticamente todos os valores de tensão a valores de -12 VCC a +12 VCC, dependendo do valor da tensão obtida pelo subtrator.

Assim, os -2,5 V obtidos pelo subtrator, serão transformados em 12 V, e enviados para um par complementar de transmissores de potência, acionando o motor.

O motor, recebendo este valor de tensão começa a rodar no sentido anti-horário, girando consigo o potenciômetro. O potenciômetro, portanto, começa a diminuir a ddp no pino 3 do subtrador, como consequência ocorre a diminuição da tensão na saída do mesmo. Quando o potenciômetro atingir o mesmo valor da tensão da tensão de entrada, teremos o valor zero na saída, pois $2,5\text{ V} - 2,5\text{ V} = 0\text{ V}$.

Desta forma, o amplificador inversor, cairá de seu ponto saturado de aproximadamente 12 V para 0 V, cortando a corrente de base do par complementar e travando o motor. O mesmo fato pode ser observado se a tensão de entrada for maior que a comparada, sendo que assim, ocorrerá o sentido inverso de atuação do motor.

O amplificador subtrador, o seguidor de tensão e o amplificador inversor, são operacionais. No projeto usamos 3 Cis 741. A tensão de comparação para o potenciômetro multivoltas e seguida por um CI regulador de tensão, o CI 7805.

O par complementar é composto pelos transistores TIP 31 e TIP 32.

Os resistores são todos de 0,25 watts 5%, e a fonte de alimentação é simétrica, com -12V e +12 V. Este circuito eletrônico esta esquematizado na figura A3.1, abaixo.

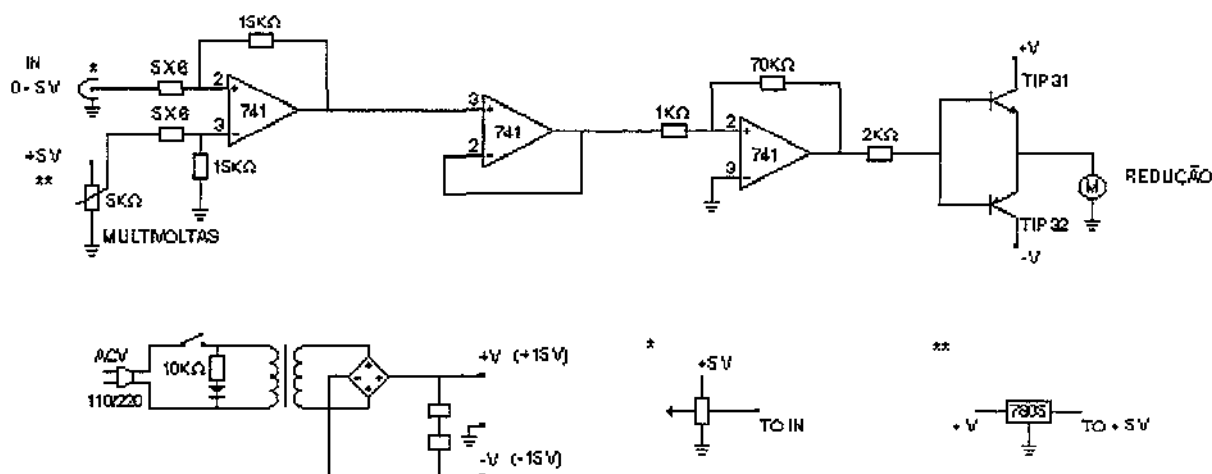


Figura A3.1. Esquema do Circuito da Válvula de Controle