



UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA – CAMPUS I
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
CURSO DE ENGENHARIA QUÍMICA

Renan Cássio Pereira da Silva

**Modelagem, Simulação, Análise de estabilidade e Estatística de um Reator
Químico Não Isotérmico**

João Pessoa
2020

Renan Cássio Pereira da Silva

**Modelagem, Simulação, Análise de estabilidade e Estatística de um Reator
Químico Não Isotérmico**

Trabalho Final de Curso de Graduação em Engenharia Química do Centro de Tecnologia da Universidade Federal da Paraíba como requisito para a obtenção do título de Bacharel em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Arioston Araújo de
Morais Júnior

João Pessoa

2020

Ficha de identificação da obra

S586m Silva, Renan Cassio Pereira da.

Modelagem, Simulação, Análise de estabilidade e
Estatística de um Reator Químico Não Isotérmico / Renan
Cassio Pereira da Silva. - João Pessoa, 2020.

64 f. : il.

Orientação: Arioston Júnior.

TCC (Graduação) - UFPB/CT.

1. modelagem. simulação. poliestireno. estatística.

I.

Júnior, Arioston. II. Título.

UFPB/BC

RENAN CÁSSIO PEREIRA DA SILVA

**“MODELAGEM, SIMULAÇÃO, ANÁLISE DE ESTABILIDADE E ESTATÍSTICA
DE UM REATOR QUÍMICO NÃO ISOTÉRMICO”.**

Trabalho final de curso submetido à Coordenação do Curso de Engenharia Química da Universidade Federal da Paraíba, como requisito parcial para obtenção do título de bacharel em Engenharia Química.

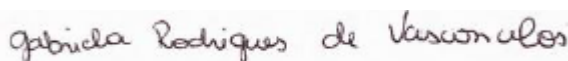
Aprovado em 07 de dezembro de 2020.

BANCA EXAMINADORA



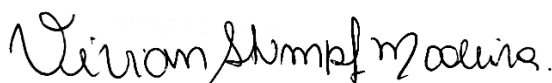
Prof. Dr. Arioston Araújo de Moraes Júnior

(Orientador - UFPB)



Engª Química Gabriela Rodrigues de Vasconcelos

(Avaliadora Externa)



Profa. Dra. Vivian Stumpf Madeira

(Avaliadora Interna – UFPB)

Este trabalho é dedicado ao meu pai e a todas as
pessoas que acreditaram em mim.

AGRADECIMENTOS

Ao longo desses cinco anos e nove meses muitas coisas aconteceram, pessoas entraram e saíram da minha vida. Ganhei, perdi, mas acima de tudo aprendi, aprendi com meus erros e com meus acertos. Sempre digo que viveria tudo outra vez, desde que fosse pra ser tudo exatamente do mesmo jeito, conhecer as mesmas pessoas, viver as mesmas aventuras.

Se eu fosse citar pelo menos um momento especial que cada amigo me proporcionou, iria ter que escrever um livro, mas dentre todos meus amigos, não posso deixar de falar dos meus parças de graduação. Agradeço a Rodrigo por toda força e hospitalidade, sei que quando conheci você, ganhei um irmão. Agradeço a Kako por me aturar e ser esse excelente amigo, também sou muito grato ao Nascimento por ter um coração tão imenso, pelas partidas de PES, e pelas boas risadas (nunca vou esquecer do cominho no churrasco). Também quero agradecer a Ian pelos rolês de bike, churrascos e por zoar Rodrigo comigo. Sou eternamente grato as Gaby's (Rodrigues e Gadelha) por todos os momentos, desde os rolês (Tropical e seus copos com gosto de peixe) até aos momentos de trabalhos, projetos e de bater cabeça. Também quero agradecer ao Guerreiro e a Bigode (só os fortes entenderão).

Também quero agradecer as pessoas que fizeram parte da minha vida nessa reta final de curso, Paulo, Murilo, Mateus, Gabriel, Ana, Lays, Gabriel, Túlio, a galerinha dos rolês de praça (Ysa, Vitória, Lívia, Xandy, Isaias, entre outros).

Quero agradecer ao pessoal do Lasom, em especial ao professor Claudio e ao Professor Mário que me acolheram na iniciação científica, e contribuíram pra minha formação profissional e pessoal. Desejo todo sucesso ao grupo.

Também sou grato a todos os meus colegas de trabalho da São Braz, em especial, a Luciana Rocha, por todo conhecimento que me foi passado.

Agradeço ao professor Arioston que me orientou na monitoria e agora no TFC, sou grato por todo conhecimento passado.

Quero agradecer aos meus amigos que guardo no coração, Pricyla que sempre me ouve e dá os melhores conselhos, Diego, Valber, Adriano, Lucas

(vários Lucas, kkk). As pessoas com quem dividi apartamento, em especial, Júlia, Emerson, Fran, Nady e Mary, Thomás, Dani e Alicia.

Em especial, quero ressaltar minha gratidão a Gabrielle Maia, que se não fosse por você, eu não teria chegado tão longe. Sou grato por todo carinho, toda recepção que sua família me deu. Sou eternamente grato por tudo, cada risada, cada palavra, cada festa, cada pão com ovo, cada cuscuz com ovo, banana assada e café (ha ha ha) quando eu chegava morto do trabalho. Muito obrigado por todo cuidado que você teve comigo e obrigado por sempre acreditar em mim.

Sara, você sempre fez e sempre fará parte da minha vida, você é excepcional, e um dos principais pilares que me deram sustentação pra eu poder chegar até aqui. Me lembro de quando nós chegamos aqui em João Pessoa, dividíamos quarto e dormíamos no chão, pois as coisas nunca foram fáceis. O começo foi bem duro, mas você sempre me incentivou e nunca deixou de acreditar em mim, me orgulho da pessoa que você se tornou, e sem sombra de dúvidas eu sou seu fã. Tenho sorte de ter você na minha vida.

Quero agradecer a minha família, tios, tias, primos(as), aos meus avós que sempre me amaram muito. Agradeço ao meu irmão, Rilson e a minha irmã, Izabella pela fé que vocês depositaram em mim e pelas palavras de incentivo. Sou um cara de sorte por ter vocês dois como irmãos.

Mãe, muito obrigado por ter acreditado em mim, me desculpar por ter ido embora pra cidade grande e ter deixado você sozinha, mas como te falei quando saí de casa “depois que cresce, o filho vira passarinho e quer voar” obrigado por ter sido tão forte e ter me dado suporte, um dia vou retribuir tudo o que a senhora fez por mim, prometo lhe dar muita alegria e orgulho.

Pai, já faz doze anos e eu queria que você estivesse aqui, mas o destino não quis, mas eu aceito, pois não entendo o mistério da vida. Você sempre me falava “meu filho, estude, quero ver você formado, um doutor, um engenheiro” pois é pai, estou aqui, nenhuma palavra foi em vão, elas me deram forças pra não desistir, nos dias mais tristes e mais sombrios, eu lembrava de você, e tudo começava a dar certo e melhorar. Obviamente

você tinha seus defeitos, afinal ninguém é perfeito, mas você foi a pessoa mais marcante da minha vida e que me fez ser quem eu sou.

Agradeço a Deus pela vida que me foi dada e por todas as oportunidades, que me foram concedidas.

“Se você não existisse, que falta faria?”

- Mario Sergio Cortella

RESUMO

A modelagem e a simulação de processos, apresenta-se como uma poderosa ferramenta de extrema importância dentro do campo da engenharia química. Explorando esses recursos, consegue-se prever e observar fenômenos com acurácia e precisão. Esse trabalho tem o objetivo de modelar, simular e avaliar a estabilidade um processo de produção de poliestireno, um termoplástico de alta relevância comercial. Para realizar a avaliação do sistema foi utilizadas algumas ferramentas estatísticas, alinhadas com outras ferramentas matemáticas, de modo que a interdisciplinaridade pode ser trabalhada. A proposta de controle do processo presente neste trabalho, se mostra diferente da maioria, pois tem o intuito de ser uma proposta de baixo custo e de fácil aplicação. A metodologia consiste em três pontos básicos, efetuar a modelagem, achar uma zona de operação estável, que possa garantir que apesar de perturbações o processo retorne ao seu normal, e a confecção das cartas de controle a partir de dados obtidos na simulação. A metodologia proposta se mostrou eficiente, haja vista que todos os objetivos do presente trabalho foram alcançados e todas as etapas da metodologia foram concluídas. As análises estatísticas forneceram informações coerentes com o comportamento dinâmico do processo, bem como as cartas de controle se mostraram eficazes no que diz respeito ao monitoramento e controle do mesmo, evidenciando a efetividade das ferramentas estatística.

Palavras-chave: modelagem. simulação. poliestireno. estatística

ABSTRACT

The modeling and simulation of processes, presents itself as a powerful tool of extreme importance within the field of chemical engineering. By exploiting these resources, it is possible to predict and observe phenomena with accuracy and precision. This work aims to model, simulate and evaluate the stability of the production process of polystyrene, a thermoplastic of high commercial relevance. To perform the system evaluation, some statistical tools were used, in line with other mathematical tools, so that interdisciplinarity can be worked on. The proposal to control the process present in this work is different from the majority, as it aims to be a low-cost and easy-to-apply proposal. The methodology consists of three basic points, to perform the modeling, to find a stable operation zone, which can guarantee that despite the disturbances the process returns to its normal, and the making of the control charts from data obtained in the simulation. The proposed methodology proved to be efficient, considering that all the objectives of the present work were achieved and all stages of the methodology were concluded. Statistical analyzes provided information consistent with the dynamic behavior of the process, as well as the control charts proved to be effective in terms of monitoring and controlling the process, showing the effectiveness of the statistical tools.

Keywords: Modeling. Simulation. Polystyrene. Statistic.

Lista de Figuras

Figura 1: Representação da molécula de estireno e poliestireno.	15
Figura 2: Representação do reator.....	17
Figura 3: (a) Nó estável; (b) Nó instável; (c) Sela instável.....	21
Figura 4: (a) Espiral estável; (b) Espiral instável; (c) Centro.	22
Figura 5: (a) Estrela estável; (b) Estrela instável; (c) Nó improprio estável; (d) Nó improprio instável.	23
Figura 6: Gráfico de controle.	24
Figura 7: Gráfico de distribuição normal.....	25
Figura 8: Histograma.	27
Figura 9: Histograma com padrão de distribuição normal.	28
Figura 10: Histograma com padrão de distribuição assimétrico: (a) Positivo; (b) negativo.	28
Figura 11: Histograma: (a) Distribuição do tipo platô; (b) Distribuição bimodal.	29
Figura 12: Análise dos histogramas.	30
Figura 13: Precisão e exatidão.....	31
Figura 14: Carta de controle com LIA e LSA.	31
Figura 15: Carta de controle com mais de um limite de alerta.....	32
Figura 16: Tipos de carta de controle: (a) Atributos; (b) Variáveis	33
Figura 17: Exemplos de cartas de controle (a) Processo sob controle, (b) Processo com ponto fora do limite de controle, (c) Processo com periodicidade, (d) Processo com estratificação, (e) Processo com tendência decrescente, (f) Processo com tendência crescente.	35
Figura 18: Fluxograma da proposta metodológica.....	36
Figura 19: Resultado das simulações utilizando os parâmetros por Alvarez, Odloak (2012). (a) Viscosidade; (b) Concentração do monômero e (c) Temperatura.	42
Figura 20: Resultado da simulação com as melhorias propostas: (a) Viscosidade; (b) Concentração do monômero e (c) Temperatura.	44
Figura 21: Utilização das cartas de controle (Simulação com segundo conjunto de perturbações).....	47
Figura 22: Utilização das cartas de controle (Simulação com o terceiro conjunto de perturbações).....	48
Figura 23: Histogramas: (a) Temperatura; (b) Viscosidade.....	50

Figura 24: Comportamento das variáveis de estudo diante do primeiro conjunto de perturbações.	51
--	----

Lista de Tabelas

Tabela 1: Distribuição de frequências.....	27
Tabela 2: Parâmetros.	38
Tabela 3: Condições de operação.....	39
Tabela 4: Perturbações no sistema.....	40
Tabela 5: Segundo conjunto de perturbações no sistema.....	42
Tabela 6: Parâmetros de simulação com melhorias propostas	44
Tabela 7: Dados para análise estatística.	46
Tabela 8: Terceiro conjunto de perturbações no sistema.....	48

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	12
2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	13
2.1. Reatores químicos.....	13
2.1.1. Reator de Produção de Poliestireno	14
2.1.2. Condições de Estabilidade em Estado Estacionário (Análise da estabilidade do ponto crítico)	18
2.1.3. Linearização de Sistemas Não Lineares	19
2.1.4. Análise dos Autovalores e Autovetores	20
2.2. Controle estatístico de processo (CEP)	23
2.2.1. Cartas de Controle.....	23
2.2.2. Estrutura das cartas de controle	31
2.2.3. Tipos de carta de controle	32
2.2.4. Análise das cartas de controle.....	34
3. METODOLOGIA	36
3.1. Fluxograma da Metodologia	36
3.2. Definição das condições de processo	36
3.2.1. Modelagem Matemática e Condições de Simulação do Processo ...	36
3.2.2. Análise de Estabilidade Através do Ponto Crítico.....	40
3.3. Obtenção dos Dados.....	40
3.3.1. Perturbações	40
3.3.2. Seleção de dados	41
3.4. Avaliação e controle do processo	41
3.4.1. Ferramentas estatísticas	41
3.4.2. Validação das cartas de controle.....	41
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	42
4.1. Resultados das Simulações e Condições de Estabilidade.....	42
4.2. Obtenção dos dados	45
4.3. Avaliação e controle estatístico.....	47
5. Conclusão.....	52
REFERÊNCIAS.....	53
APENDICE A	56

1. INTRODUÇÃO

O poliestireno é um termoplástico versátil que possui diversas aplicações, podendo ser ele *Cristal/Standard*, que possui transparência, alto brilho e fácil coloração, poliestireno expandido (PE), que é utilizado como embalagem devido a sua capacidade de isolamento térmico, e o poliestireno de alto impacto (HIPS), que possui diversas aplicações, entre elas, displays de produtos em geral, brinquedos e etc. No Brasil, o PE ganhou notoriedade com a marca Basf-Isopor®. Segundo a ABIQUIM entre o ano de 2010 e 2019 o Consumo Aparente Nacional (CAN) e a produção de EPS expandido bateram recorde de volumes, alcançando os patamares de 107 mil e 68,8 mil toneladas, respectivamente.

O estudo da produção desse material é de grande relevância, haja vista que o poliestireno possui um alto valor agregado e uma grande importância comercial, logo, considera-se uma busca pelo aperfeiçoamento e excelência das tecnologias existentes no processo produtivo.

Além disso, seu processo engloba diversas características comuns a muitos processos químicos, tais como, a não linearidade, liberação de calor no meio reacional e características de múltiplas entradas e múltiplas saídas (MIMO, do Inglês *Multiple Inputs and Multiple Outputs*) (OLIVEIRA, 2002). Por se tratar do principal equipamento no processo de produção de poliestireno, o reator contínuo perfeitamente agitado (CSTR), operando não isotermicamente, será utilizado como objeto de estudo.

Logo, a metodologia consiste em efetuar a modelagem e simulação do reator também será analisada a estabilidade do ponto crítico através da avaliação dos autovalores obtidos a partir da equação característica, bem como a análise estatística dos dados obtidos, utilizando algumas ferramentas baseadas em controle estatístico de processo (CEP) para analisar as melhores condições de operação do equipamento, em relação às variáveis críticas. Após a determinação dos parâmetros, será analisado o comportamento do sistema diante de perturbações, visando aproximar a simulação de uma operação real, para poder testar a efetividade das

ferramentas estatísticas. Além disso, foi incluído um estudo sobre as melhores condições de partida do reator e análise de estabilidade, mediante efeitos na conversão do sistema.

1.1. Objetivo Geral

Modelar um reator CSTR aplicado a produção de poliestireno, determinando a melhor condição de operação, através de ferramentas matemáticas e de controle estatístico de processo (CEP).

1.2. Objetivos Específicos

- a) Efetuar a modelagem e simulação de reator CSTR não isotérmico de produção de poliestireno;
- b) Analisar o(s) ponto(s) de operação, determinando se o(s) mesmo(s) é/são estável(éis);
- c) Utilizar as ferramentas de controle estatístico de processos para analisar e controlar as condições de operação do processo.

2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1. Reatores químicos

De início, a Engenharia Química avançava baseando-se na experiência prática e artesanal. Com a necessidade de expansão da indústria iniciou-se a busca por processos mais eficientes, seguros e com menores custos (PERLINGEIRO, 2005).

Com o aumento da competitividade e da demanda, surgiu a necessidade de conhecimento aprofundado em relação à ciência básica, de modo que possibilitasse a compreensão dos fenômenos básicos que ocorriam no interior dos equipamentos (PERLINGEIRO, 2005).

O reator é o principal constituinte de diversas plantas químicas e consiste em um vaso projetado, onde ocorre a formação do produto. Em um reator é

comumente observado os fenômenos de transferência de momento, calor e massa (TOWLER et al, 2013 e FOGLER, 2009).

A partir da compreensão básica dos fenômenos é possível efetuar a modelagem matemática de um reator, desde que se tenha conhecimento a respeito da cinética da reação. O modelo matemático é de suma importância, pois através dele é possível determinar os parâmetros de operação e prever diversas configurações comportamentais ainda na fase de projeto. Através do modelo é possível propor melhorias.

Devido à grande variedade de reações químicas e suas complexidades, existem diversos tipos de reatores, os mais utilizados são: o reator CSTR (Continuous Stirred-Tank Reactor) e o reator PFR (Plug Flow Reactor) (ISENMANN, 2018).

Reatores do tipo CSTR são usados principalmente para reações em fase líquida, sendo comumente operados em estado estacionário e são considerados perfeitamente misturados; conseqüentemente a concentração, temperatura e velocidade de reação não dependem da posição dentro do equipamento (FOGLER, 2009).

A principal limitação na utilização do reator do tipo CSTR, diz respeito a sua baixa conversão por unidade de volume. Dentre os reatores de escoamento contínuo o CSTR é o que possui menor conversão (FOGLER, 2009).

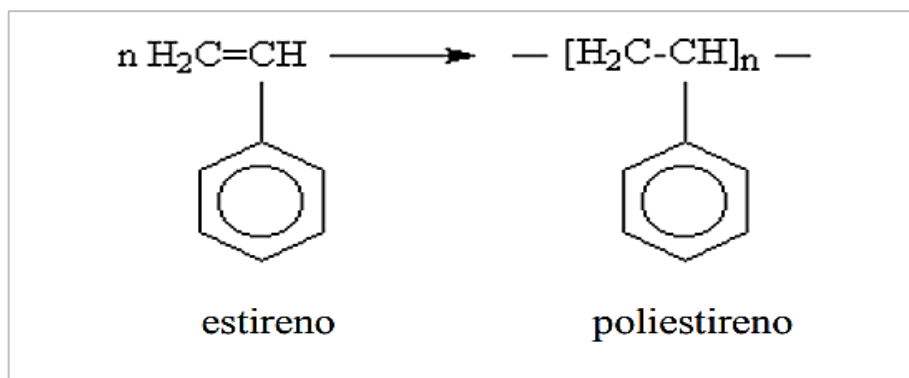
Tendo em vista que o objeto de estudo em questão possui múltiplas entradas e múltiplas saídas, no que toca suas variáveis, as características que serão monitoradas serão a viscosidade do produto final, e a temperatura de operação do reator, características referentes a qualidade do produto e condição de operação respectivamente.

2.1.1. Reator de Produção de Poliestireno

Conhecidas desde 1845, as resinas de poliestireno tiveram grande importância industrial no início da segunda guerra mundial, especificamente no ano 1939. Nos anos de 1990, foi um dos termoplásticos mais consumidos, devido ao baixo custo, menor peso e boas propriedades elétricas (baixa

condutividade elétrica), transparência, alto brilho e boa resistência a alguns ácidos fortes (CORAZZA, 1995). A Figura 1 apresenta a reação de conversão do monômero estireno no poliestireno.

Figura 1: Representação da molécula de estireno e poliestireno.



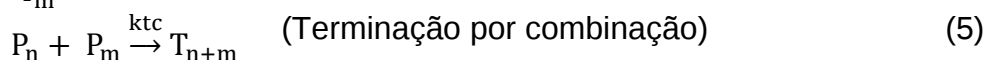
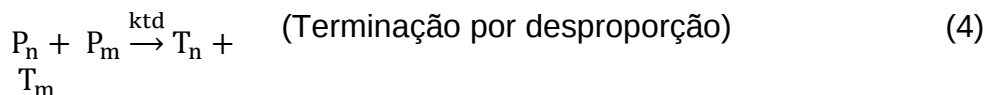
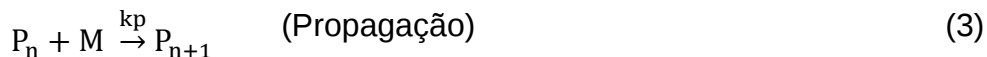
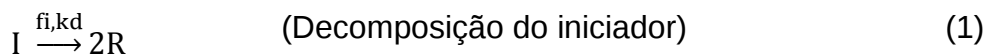
Fonte: Alvarez e Odloak (2012).

De acordo com a Figura 1, verifica-se que a unidade repetitiva do polímero tem a mesma composição (C_8H_8) do monômero de baixa massa molar, o estireno, também conhecido como vinil benzeno, de onde o poliestireno é sintetizado (BORRELI, 2002).

O processo de polimerização do estireno é objeto de estudo de diversos trabalhos devido a sua gama de características que abrange a maioria dos processos industriais: não linearidades, múltiplas variáveis, reação exotérmica, entre outras (OLIVEIRA, 2002).

O processo vem sendo comumente estudado em um reator de mistura continua (CSTR). A polimerização do estireno é uma reação via radicalar, que se dá em cadeia através da combinação de vários monômeros. Esse tipo de reação é descrito em basicamente duas etapas: (1) reconhecer o mecanismo cinético; (2) escrever as equações diferenciais com base nos balanços de massa e energia.

Segundo Odian (2004), o mecanismo de polimerização que utiliza monômeros com ligações do tipo vinílica, como o estireno, geralmente apresenta três etapas (iniciação, propagação e terminação), que podem ser representadas pelas seguintes reações (JAISINGHANI, RAY, 1977):



Onde:

I = Iniciador; R = Radical livre; M = Monômero; P = Polímero

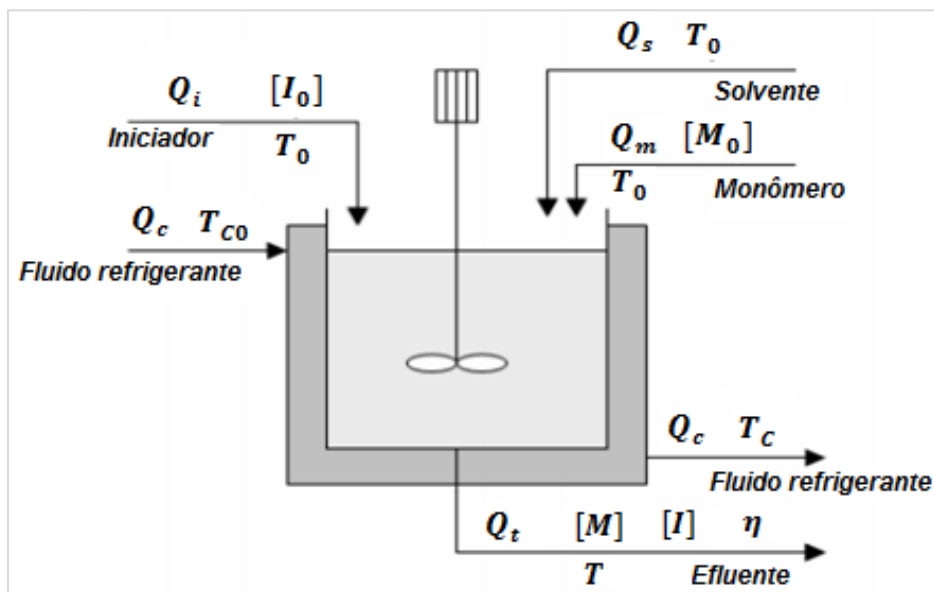
T = Produto final

O início da reação se dá através da decomposição do iniciador, o que gera dois radicais livres, que por sua vez interagem com as moléculas de monômero dando assim início a cadeia polimérica. A propagação se dá devido a presença de centros ativos que vão interagindo com outros monômeros e gerando novos centros ativos. Existem duas maneiras de parar o processo de propagação: a primeira delas é a terminação por desproporção, que consiste em uma transferência de elétron de uma cadeia polimérica para outra, o que faz com que o centro ativo de ambas moléculas, sejam desativados e sejam geradas duas cadeias poliméricas de tamanhos diferentes. E a outra forma é a terminação por combinação, que consiste na interação de duas moléculas com centros ativos, resultando em uma única cadeia polimérica inativa (JAISINGHANI, 1977).

Segundo Machado (1996) existem várias maneiras de dar início a um processo de polimerização. Na produção do estireno, a técnica mais utilizada é o emprego de compostos com ligações covalentes de baixa energia, como peróxidos ou azocompostos como iniciadores e que, sob condições energéticas brandas, liberam radicais livres altamente reativos.

Alvarez e Odloak (2010) descreveram o reator de produção de poliestireno, no qual ocorre o mecanismo de polimerização citado por JAISINGHANI (1977), de acordo com a Figura 2.

Figura 2: Representação do reator.



Fonte: Adaptada de Alvarez e Odloak (2012).

Na Figura 2, as variáveis Q_i , Q_s e Q_m são, respectivamente, as vazões volumétricas (L/h) de alimentação do reator referentes ao iniciador (2,2'-azoisobutironitrila), solvente (benzeno) e monômero (estireno). As correntes Q_c e Q_t são, respectivamente, as vazões volumétricas (l/h) do fluido refrigerante da camisa do reator e do efluente do reator, T_c , T_{c0} , T_0 e T , são respetivamente, temperatura de entrada e de saída do fluido refrigerante, temperatura de alimentação das correntes e temperatura do efluente do reator. As concentrações do monômero e do iniciador são representados por $[M]$ e $[I]$, respectivamente, o subíndice "0", refere-se as concentrações dos componentes na alimentação do reator. E o η representa a viscosidade do produto.

O modelo fenomenológico do processo, descrito por Alvarez e Odloak (2012) e Hidalgo e Brosilow (1990), leva em conta as seguintes suposições (hipóteses simplificadoras):

- A vida útil dos radicais poliméricos é extremamente curta se comparada a outras constantes de tempo do sistema, de modo que a variação nas concentrações de R e P_n são quase nulas;

- O consumo de monômero é principalmente devido à propagação, o que sugere à hipótese de polímeros finais de cadeia longa;
- Serão desconsideradas as reações de transferência de cadeia para o monômero e para o solvente;
- A iniciação térmica do monômero será desconsiderada, já que esta é significativa apenas em temperaturas superiores a 373 K.
- A temperatura do reator considerada neste trabalho está abaixo do limite de 373 K;
- A constante de taxa de terminação da cadeia global, k_t é definida como a soma das constantes de terminação por combinação, e de terminação por desproporção, k_{td} , ou seja $k_t = k_{tc} + k_{td}$;
- A terminação por desproporção não é considerada, de modo que a terminação da cadeia ocorre apenas por combinação, ou seja, $k_t = k_{tc}$;
- A taxa de propagação é muito mais rápida que a taxa de terminação;
- O calor de reação da iniciação e o calor de reação da terminação podem ser considerados desprezíveis se comparados ao calor de reação da etapa de propagação.

2.1.2. Condições de Estabilidade em Estado Estacionário (Análise da estabilidade do ponto crítico)

De acordo com Corriou (2018), os sistemas dinâmicos podem ser descritos por conjuntos de equações de primeira ordem do tipo $\dot{x} = f$. O vetor “ f ” pode depender das próprias variáveis de estado “ x ”, do tempo “ t ”, e ainda de algum agente ou força externa “ u ”. Existem, portanto, quatro tipos de sistemas dinâmicos:

$$\dot{x} = f(t, x, u) \quad (6)$$

$$\dot{x} = f(t, x) \quad (7)$$

$$\dot{x} = f(x, u) \quad (8)$$

$$\dot{x} = f(x) \quad (9)$$

Dos quatro modelos supracitados o modelo do nosso estudo de caso é representado pela equação 9, pois se trata de um modelo que depende apenas das suas variáveis de estado e seus parâmetros não variam no

tempo, ou seja, se trata de um sistema autônomo. Nestes, o comportamento dinâmico depende exclusivamente do estado do sistema. Uma vez conhecida a condição inicial, é possível deduzir todo o comportamento futuro do sistema (BRETAS; ALBERTO, 2000).

Na análise de estabilidade de sistemas dinâmicos pode ser estudado o comportamento dinâmico local, de acordo com Equação 9, nas vizinhanças de um certo ponto de equilíbrio (ponto crítico). Os pontos de equilíbrio são dados pelo vetor de soluções x_s , da equação (10) algébrica descrita abaixo (GATO, 2016; Boyce et al., 2020).

$$F(x) = 0 \quad (10)$$

Um ponto de equilíbrio x_s é vetor de soluções particular da Equação 9, uma vez que $x_0 = x_s$, $\forall x(t) = x_s$, para todo valor de “ t ”. Um ponto de equilíbrio x_s é chamado estável se todas as soluções com um valor inicial próximo à x_s permanecem próximos ou convergem para x_s (VAN CUTSEM; VOURNAS, 2001).

2.1.3. Linearização de Sistemas Não Lineares

Considerando que iremos realizar a linearização da Equação 9 em torno de um ponto de equilíbrio, x_p como sendo um vetor correspondente a esse ponto (estável ou instável), de maneira que uma pequena perturbação (Δx) seja analisada em torno desse vetor.

$$x = x_p + \Delta x \quad (11)$$

Substituindo em (Equação 11):

$$\dot{x} = \dot{x}_p + \Delta \dot{x} = f(\dot{x}_p + \Delta \dot{x}) \quad (12)$$

Admitindo que o incremento Δ é muito pequeno, Kundur (1994) afirma que se a variável permanecer em torno do ponto de equilíbrio especificado a, Equação 12 pode ser expressa em termos de expansão de Taylor, de modo que os termos Δx elevados a potência maior que um são desprezados; assim, a equação é expressa por:

$$\dot{x}_i = \dot{x}_{ip} + \Delta \dot{x}_i = f_i(x_p + \Delta \dot{x}_i) \approx f_i(x_p) + \frac{\partial f_i}{\partial x_1} \Delta x_1 + \dots + \frac{\partial f_i}{\partial x_n} \Delta x_n \quad (13)$$

Sendo $i = 1, 2, \dots, n$.

Como $\dot{x}_{ip} = f_i(x_p) = 0$, tem-se:

$$\Delta \dot{x}_i \approx f_i(x_p) + \frac{\partial f_i}{\partial x_1} \Delta x_1 + \dots + \frac{\partial f_i}{\partial x_n} \Delta x_n \quad (14)$$

Podendo ainda ser escrita como:

$$\Delta \dot{x}_i = J \Delta x \quad (15)$$

Onde:

$$J = \begin{bmatrix} \frac{\partial f_1}{\partial x_1} & \dots & \frac{\partial f_1}{\partial x_n} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \frac{\partial f_n}{\partial x_1} & \dots & \frac{\partial f_n}{\partial x_n} \end{bmatrix} \quad (16)$$

A matriz “J”, segundo Khalil (2002), é chamada de matriz Jacobiana (Equação 16). A validade do sistema dinâmico linearizado se dá apenas em torno do ponto de equilíbrio ao qual ele foi linearizado.

2.1.4. Análise dos Autovalores e Autovetores

O estudo dos autovalores é de grande relevância, pois é através deles que conseguimos inferir a respeito da estabilidade de um ponto crítico de um dado sistema. Os autovalores são calculados a partir da matriz Jacobiana. De acordo com Boldrini (1986), o parâmetro λ é um autovalor de J se existir um vetor não nulo x tal que: O vetor não nulo que satisfaz a equação abaixo, é chamado de autovetor de J .

$$Jx = \lambda x \quad (17)$$

Comumente os autovalores são calculados a partir da seguinte equação:

$$\det(\lambda I - J) = 0 \quad (18)$$

. A Equação 18 é conhecida como equação característica de J , e resulta em um sistema de n equações por n incógnitas, dado que n é a ordem da matriz J . A solução do sistema é o que constitui os autovalores. Ou seja, os autovalores são a solução da equação característica de J . Vale ressaltar que a matriz identidade I deve ser da mesma ordem que a matriz J .

Como supracitado, através dos autovalores é possível inferir a respeito da estabilidade do sistema dinâmico em torno de um ponto de equilíbrio. Vale ressaltar que os autovalores podem pertencer ao domínio real ou complexo, sendo eles iguais ou diferentes, de mesmo sinal ou não, podendo ter parte real e complexa, ou simplesmente puros.

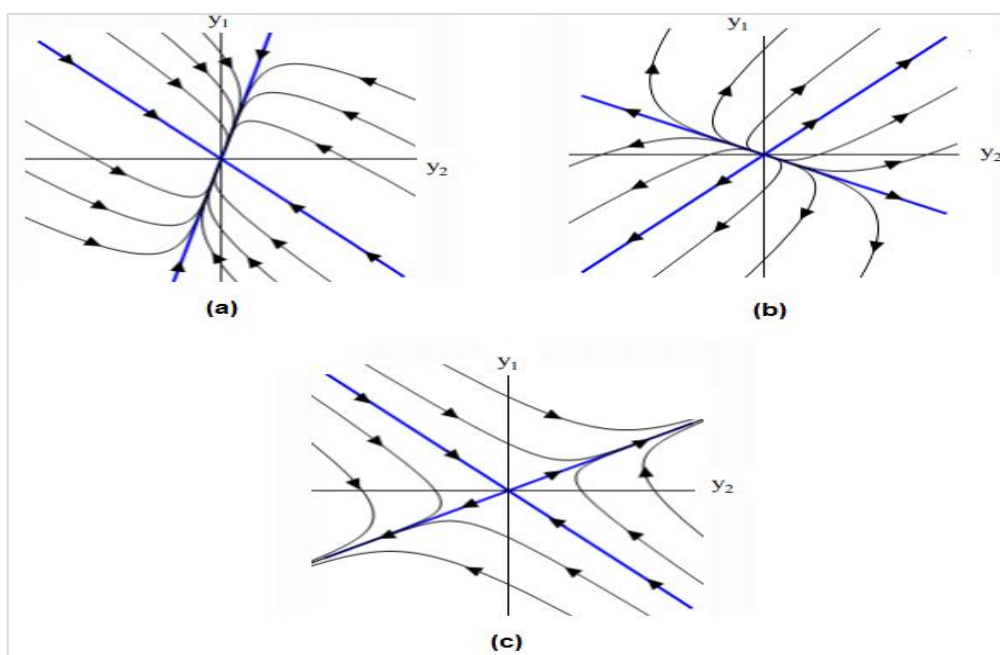
Segundo Khalil (2002) o sistema é estável em um determinado ponto de equilíbrio se todos os autovalores de J tiver parte real negativa. Se ao menos um dos autovalores possuir parte real positiva, o sistema é considerado instável em torno daquele ponto de equilíbrio.

De acordo com Khalil (2002), se os autovalores forem reais e distintos, o ponto de equilíbrio estudado será um nó ou uma sela.

- Se todos os autovalores forem positivos, o ponto de equilíbrio será um nó instável;
- Se todos os autovalores foram negativos, o ponto de equilíbrio será um nó estável;
- Se os autovalores possuem sinais opostos, o ponto de equilíbrio será uma sela instável.

Todos os casos são ilustrados na Figura 3.

Figura 3: (a) Nó estável; (b) Nó instável; (c) Sela instável



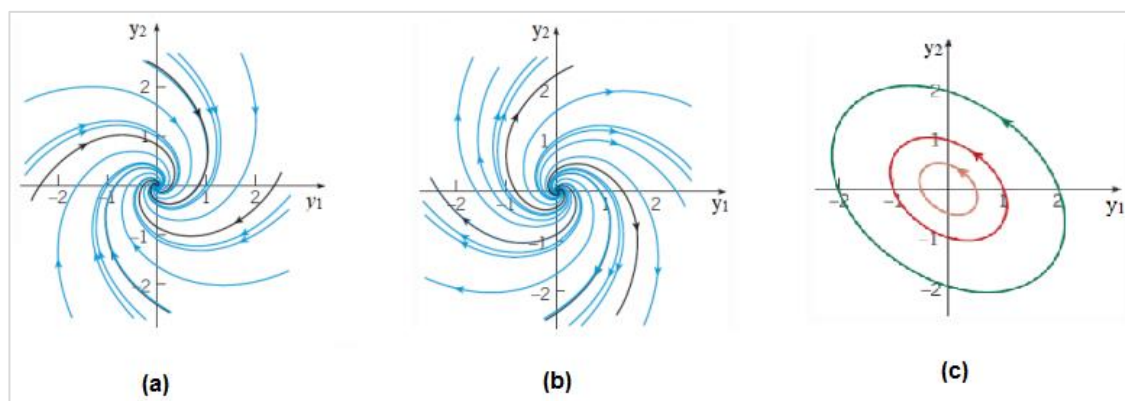
Fonte: Adaptado de Boyce (2020).

Se os autovalores tiverem parte real e complexa, na forma $\alpha \pm j\beta$, o ponto de equilíbrio estudado será uma espiral ou um centro.

- Se $\alpha > 0$, o ponto de equilíbrio será um espiral instável;
- Se $\alpha < 0$, o ponto de equilíbrio será um espiral estável;
- Se $\alpha = 0$, o ponto de equilíbrio será um centro.

Os casos supracitados são ilustrados na Figura 4.

Figura 4: (a) Espiral estável; (b) Espiral instável; (c) Centro.



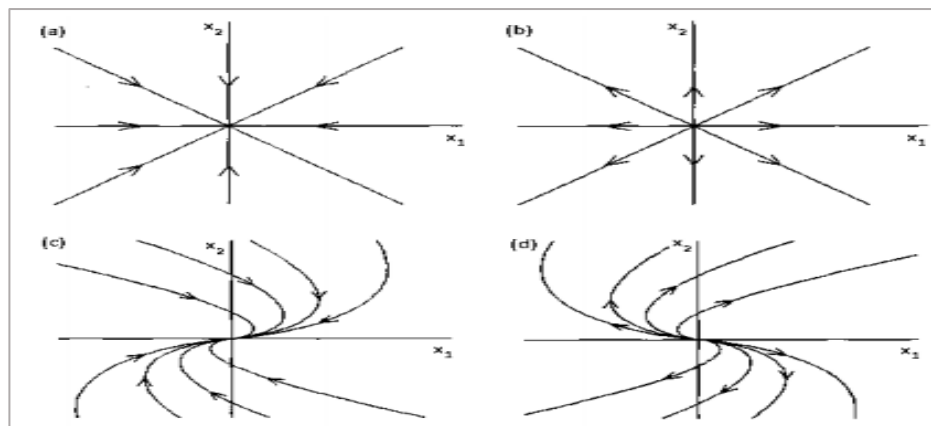
Fonte: Adaptado de Boyce (2020).

Se os autovalores são reais, repetidos e diferentes de zero, o ponto de equilíbrio será uma estrela ou um nó impróprio.

- Se a matriz de autovalores é múltipla da matriz identidade, então o ponto de equilíbrio será uma estrela. Caso contrário, o ponto de equilíbrio será um nó impróprio;
- Se os autovalores são negativos, então o ponto de equilíbrio é estável;
- Se os autovalores forem positivos, então o ponto de equilíbrio é instável.

As ilustrações desses casos estão dispostas na Figura 5.

Figura 5: (a) Estrela estável; (b) Estrela instável; (c) Nó improprio estável; (d) Nó improprio instável.



Fonte: Khalil (2002).

2.2. Controle estatístico de processo (CEP)

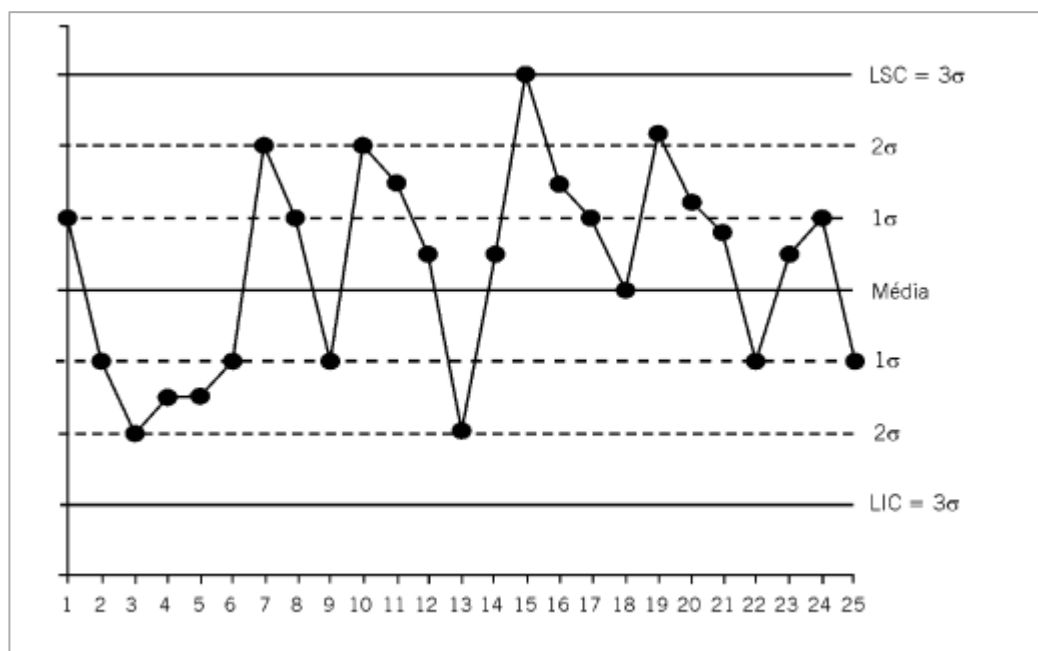
O controle estatístico de processo é um conjunto de técnicas que visa avaliar a variabilidade de um determinado processo, a fim de reduzir perdas e possíveis não conformidades, garantindo assim a qualidade do produto e minimizando o reprocesso. As técnicas consistem em amostragem e avaliação dos dados provenientes das amostras através de tratamento estatístico. Dentre as ferramentas do CEP, destaca-se a utilização de cartas de controle, assim através dela é possível analisar a variabilidade de um determinado processo e mantê-lo sob controle (MONTGOMENTY, 2009).

2.2.1. Cartas de Controle

Por volta de 1942, o engenheiro Walter A. Shewhart desenvolveu o conceito de cartas de controle. Essa ferramenta é de fácil confecção e utilização pois tinha objetivo de auxiliar os processos diretamente no chão da fábrica. O gráfico de controle é constituído por uma linha central (LC) que representa a média do processo, por um limite superior de controle (LSC) e um limite inferior de controle (LIC), e os pontos são as médias das variáveis

de interesse que são coletadas no processo, como mostrado na Figura 6 (RODRIGUES, 2015).

Figura 6: Gráfico de controle.



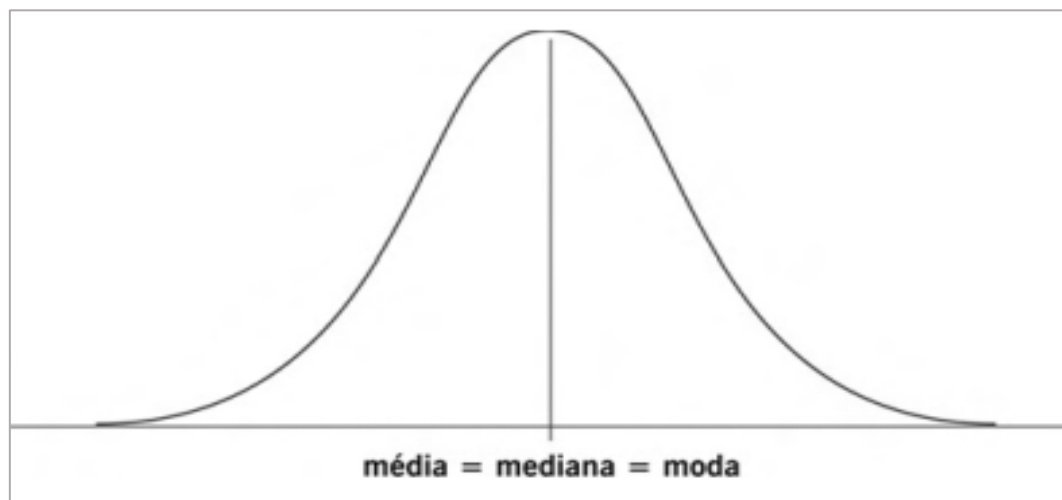
Fonte: Adaptada de Vieira (2012).

Para uma melhor compreensão no que diz respeito a utilização e construção das cartas de controle, de modo que ela seja uma ferramenta realmente efetiva no monitoramento de processos, faz-se necessário entender alguns conceitos simples de estatística.

i) Medidas de tendência central

A análise de conjuntos de dados seja ele grande ou pequeno, faz-se necessária para definir alguns parâmetros importantes apresentados pelos resultados, dentre eles as medidas de tendência central (STEVENSON, 2001). Deste modo a moda, media e mediana indicam o centro em torno o qual os dados se distribuem de maneira normal, em uma distribuição simétrica a moda, media e mediana coincidem como mostrado na Figura 7 (RODRIGUES, 2015).

Figura 7: Gráfico de distribuição normal.



Fonte: Vieira, 2012

ii) Medidas de dispersão

As medidas de dispersão nos permitem inferir com relação a variabilidade do processo, através de um conjunto de ferramentas, entre elas: amplitude, coeficiente de variação, variância e desvio padrão, variabilidade, e também o conceito de precisão e exatidão.

iii) Amplitude

A amplitude nos dá a informação referente à discrepância entre valor máximo e mínimo que a variável de estudo chegou dentro de determinado conjunto de dados, isso nos possibilita ter uma previsibilidade com relação ao sistema em estudo. A amplitude é representada pela letra R e pode ser representada pela equação abaixo (Equação 19):

$$R = \text{valor máximo} - \text{valor mínimo} \quad (19)$$

iv) Variância e desvio padrão

A dispersão dos dados em torno da média é calculada através da variância populacional (σ^2) que é definida como a soma dos quadrados dos desvios em relação à média, dividida pelo número de dados de acordo com a Equação 20:

$$\sigma^2 = \frac{\sum_1^n (x - \bar{x})^2}{n} \quad (20)$$

Já a variância amostra (s^2) é a soma dos quadrados dos desvios em relação à média, dividida pelo número de dados menos um (Equação 21):

$$s^2 = \frac{\sum_1^n (x - \bar{x})^2}{(n - 1)} \quad (21)$$

O desvio padrão (s) é calculado como a raiz quadrada da variância (Equação 22), e é uma das medidas de dispersão mais utilizadas.

$$s = \sqrt{s^2} = \sqrt{\frac{\sum_1^n (x - \bar{x})^2}{(n - 1)}} \quad (22)$$

v) Coeficiente de Variação

O coeficiente de variação (CV) descrito pela Equação 23, é uma medida relativa de dispersão, é útil para a comparação em termos relativos do grau de concentração em torno da média, onde irá determinar se a dispersão é homogênea (estável) ou se é heterogênea (alta dispersão) (RODRIGUES, 2015).

$$CV = \frac{\sigma}{\mu} \text{ ou } CV = \frac{s}{\bar{x}} \quad (23)$$

Onde (μ) é a média populacional.

vi) Histogramas

O histograma é uma ferramenta da qualidade que nos permite ter uma visão mais apurada dos dados, podendo assim extrair mais informações com relação ao fenômeno como, por exemplo: Se os dados seguem distribuição normal, se o processo está centrado no valor nominal, nos possibilita estudar a dispersão do processo.

Uma das vantagens de utilizar o histograma é a maneira como os dados são apresentados, por categoria, onde cada categoria tem uma determinada frequência. Os dados (no mínimo, 50) devem estar organizados em uma

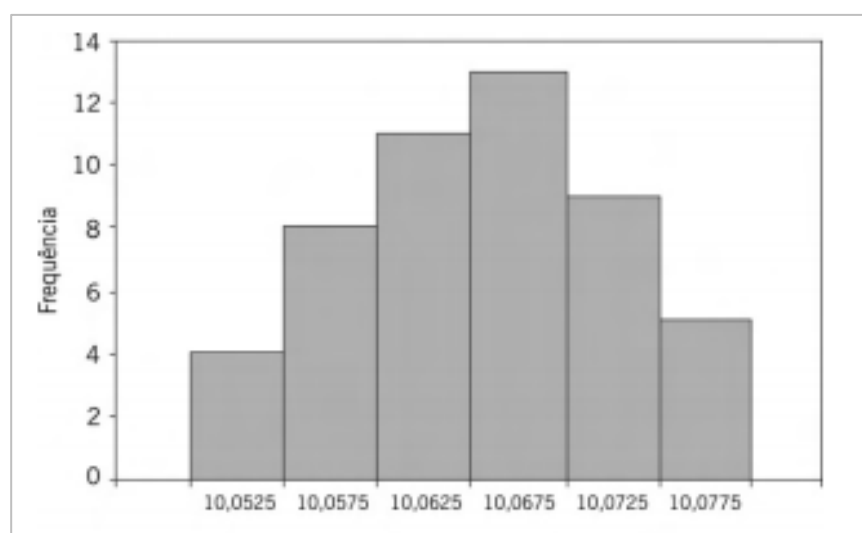
tabela de distribuição de frequências com intervalos de classe de mesmo tamanho (VIEIRA, 2012). A partir dos dados da tabela, o gráfico deve ser confeccionado respeitando a escala adotada. Temos a demonstração de um histograma na Figura 08, onde o mesmo foi criado a partir dos dados da Tabela 1.

Tabela 1: Distribuição de frequências

Classe	Ponto médio	Frequência	Frequência relativa (%)
10,050 - 10,055	10,0525	4	8%
10,055 - 10,060	10,0575	8	16%
10,060 - 10,065	10,0625	11	22%
10,065 - 10,070	10,0675	13	26%
10,070 - 10,075	10,0725	9	18%
10,075 - 10,080	10,0775	5	10%
Total		50	100%

Fonte: Adaptada de Vieira (2012).

Figura 8: Histograma.

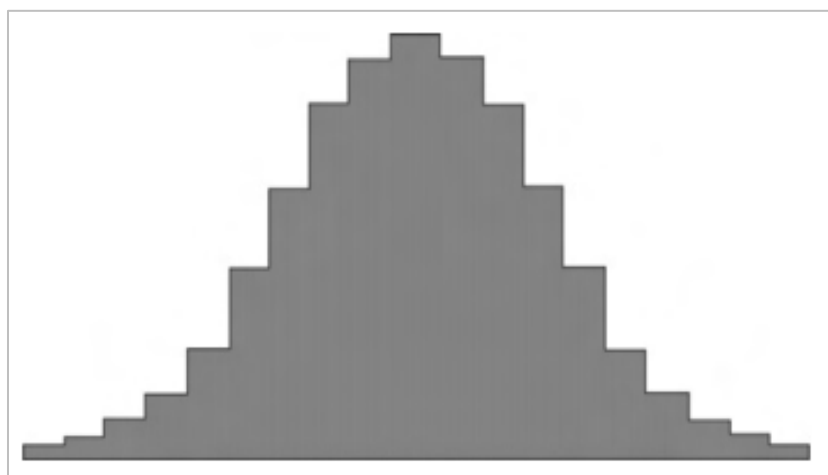


Fonte: Vieira, 2012

Os dados para construção da tabela de distribuição de frequência devem ser coletados com o processo operando normalmente, para que não haja nenhum tipo de particularidade associada a algum evento isolado, levando assim a uma interpretação errada do fenômeno em questão.

O padrão do histograma pode se aproximar ao padrão de uma distribuição normal de probabilidade no qual média dos dados está no centro da figura. As frequências mais altas ficam no centro do gráfico, que é simétrico: os dados caem igualmente dos dois lados, como mostrado na Figura 9. Essa forma de histograma é bastante comum para processos industriais (VIEIRA, 2012)

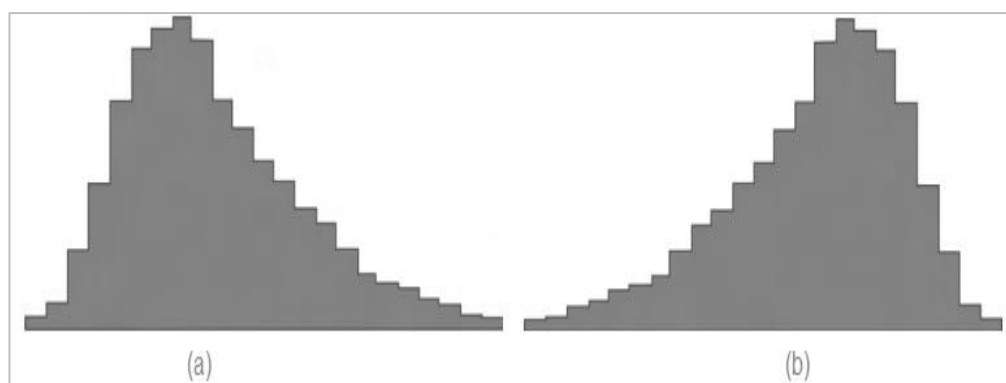
Figura 9: Histograma com padrão de distribuição normal.



Fonte: Vieira, 2012

Outro padrão comum é o assimétrico, sendo ele positivo (com a cauda alongada para direita), ou negativo (com a cauda alongada pra esquerda), essa distribuição se dá principalmente devido a presença de algum limite seja ela inferior (assimétrico positivo), ou superior (assimétrico negativo), como ilustrado na Figura 10.

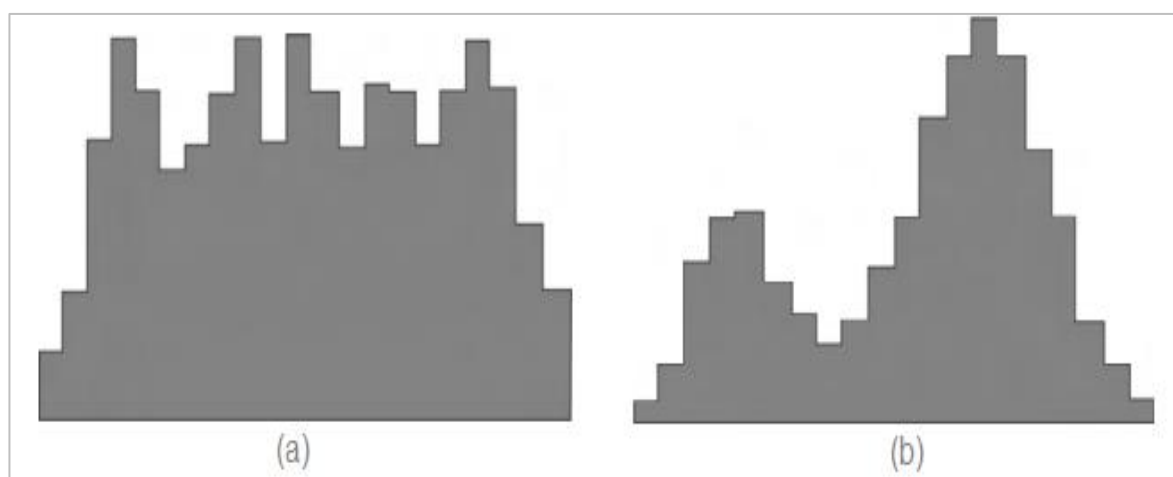
Figura 10: Histograma com padrão de distribuição assimétrico: (a) Positivo; (b) negativo.



Fonte: Adaptado de Vieira, 2012

Ainda existem outros dois tipos de distribuição comuns, a distribuição de platô (Figura 11a), quando ocorrem muitos picos com frequências quase iguais essa forma pode ocorrer, por exemplo, quando são medidos característicos de qualidade em produtos fabricados com material comprado de diversos fornecedores. E a distribuição bimodal (Figura 11b), no qual duas distribuições com médias bem diferentes se misturam, o histograma apresenta frequências baixas no centro da figura e dois picos ou duas modas, fora do centro. Essa forma ocorre, por exemplo, quando produtos de dois turnos de trabalho são misturados. É preciso estratificar. (VIEIRA, 2012).

Figura 11: Histograma: (a) Distribuição do tipo platô; (b) Distribuição bimodal.

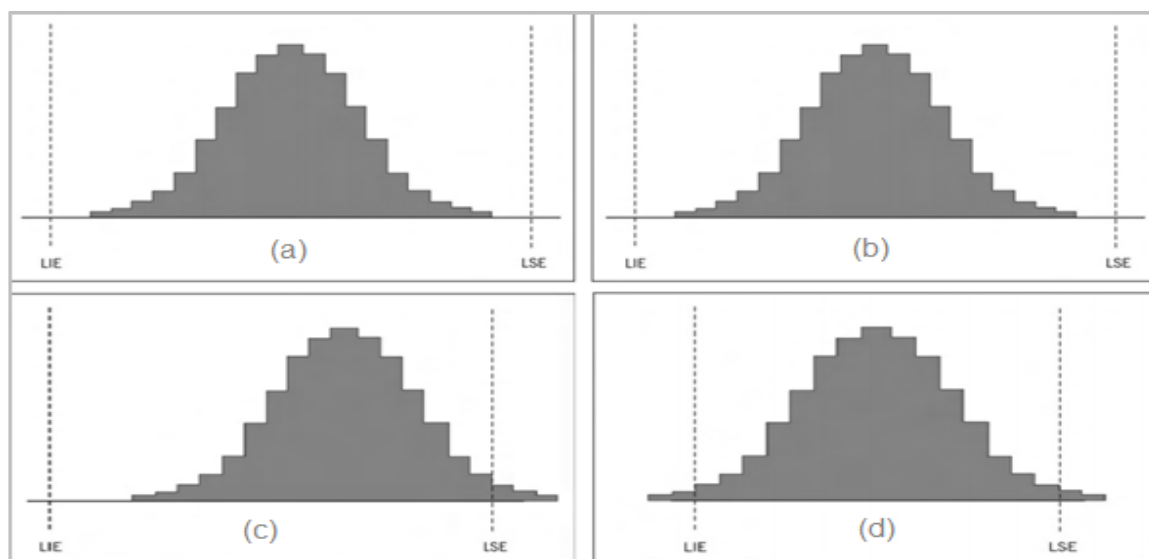


Fonte: Adaptado de Vieira, 2012

Através da análise dos histogramas é possível obter diversas informações, como, por exemplo, se o processo tem folga (Figura 12a) isto é, se a distribuição dos dados está distante dos limites de especificação, assim, conclui-se que a probabilidade de se obter um produto fora da especificação é baixa. Outra possível configuração é o processo que se caracteriza como um processo sem folga (Figura 12b), ou seja, é quando o processo já está as margens dos limites de especificação, logo, qualquer ação que aumente a variabilidade do processo acarretará em produtos fora

dos limites de especificações. Na Figura 12c pode-se observar um processo no qual existem perdas devido ao processo não está centrado (deslocado para direita), já na imagem 12d, tem-se um processo centrado, mas que apresenta grande variabilidade, fazendo com que uma boa parte do processo fique fora dos limites de especificação.

Figura 12: Análise dos histogramas.

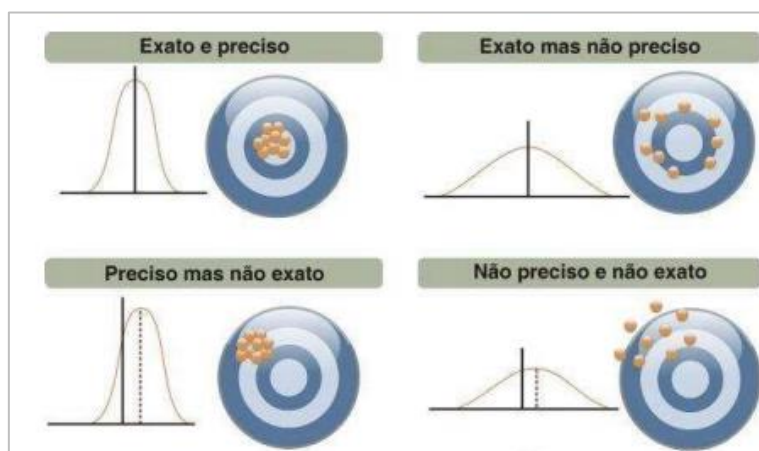


Fonte: Adaptado de Vieira, 2012

vi) Precisão e exatidão

É comum que haja confusão com relação aos conceitos de precisão e exatidão, entretanto eles são distintos entre si e são propriedades que caracterizam o processo, dando a possibilidade de avaliar se o processo está sob controle e determinar o que se deve fazer caso ele não esteja. Precisão diz respeito à capacidade de repetir a mesma característica, ou seja, um processo preciso, é aquele que possui baixa variabilidade. Já a exatidão diz respeito a capacidade que se tem de atingir uma determinada característica. Em processos que são analisados estatisticamente, são tratados conjuntos de dados, e temos como informação final uma média, se a média obtida for igual/próxima a média especificada, pode-se dizer que o processo é exato, entretanto, não basta apenas ser exato, pois a avaliação dispersão é o que permite dizer se o processo está sendo eficiente ou não. A Figura 13 ilustra esses conceitos.

Figura 13: Precisão e exatidão.

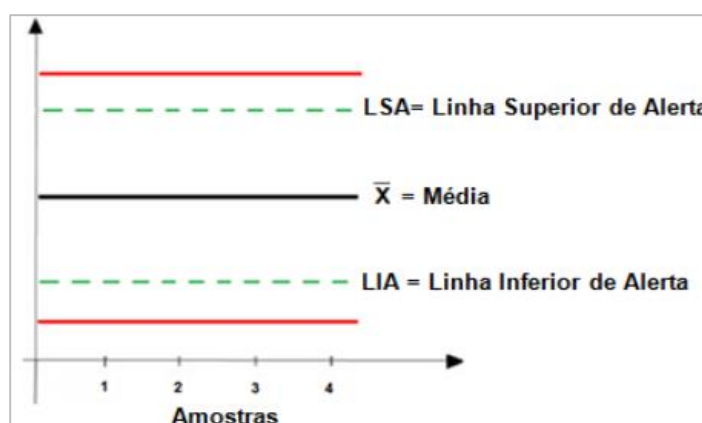


Fonte: Silva, 2015

2.2.2. Estrutura das cartas de controle

A carta de controle é uma ferramenta da qualidade utilizada pra monitorar uma característica de interesse em um determinado processo. Caso o processo esteja saindo do controle, medidas devem ser tomadas pra evitar um possível problema. Os limites superiores ou inferiores serão notados quando as médias amostrais ou resultados transpuserem os limites de controle, alertando para necessidade de verificação e ação corretiva do processo (MONTGOMENTY, 2009). Além dos limites críticos de controle, as cartas de controle podem possuir limite inferior e limite superior de alerta (LIA e LSA, respectivamente), de acordo com a figura abaixo (Figura 14).

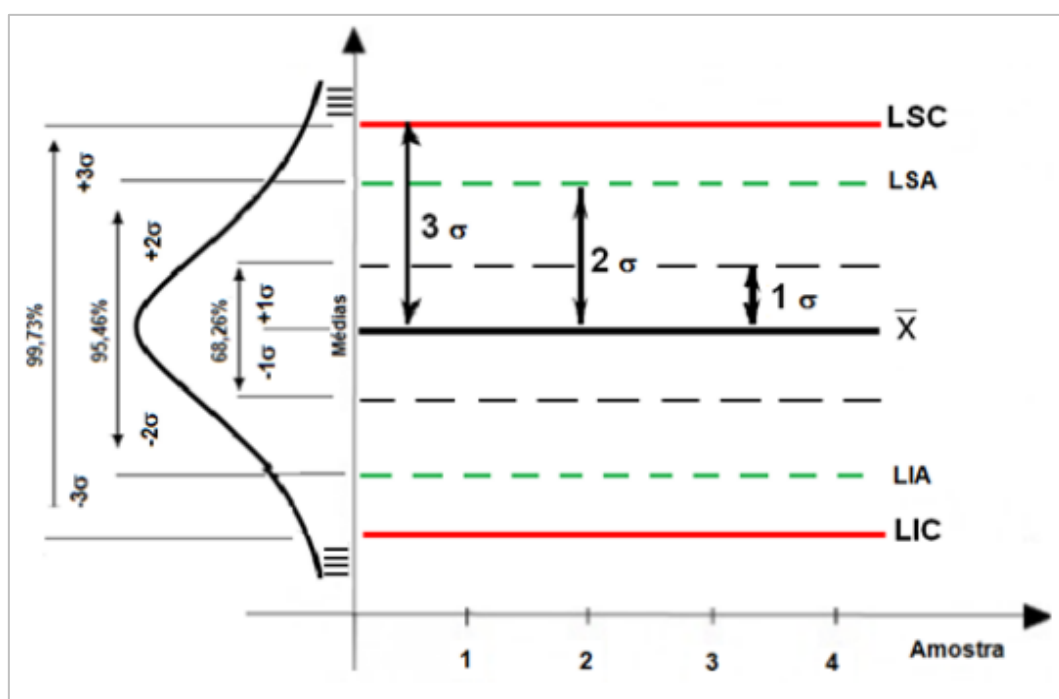
Figura 14: Carta de controle com LIA e LSA.



Fonte: Adaptado de Vieira, 2012

As cartas de controle de Shewhart são definidos por 3 desvios (3σ) acima ou abaixo do limite central média ($\bar{X}$). De acordo com o grau de restrição da carta de controle limites de alerta (2σ ou 1σ) poderão ser inseridos como forma de alerta de desvios ocorridos no processo, bem como mostrado na Figura 15 (RODRIGUES, 2015).

Figura 15: Carta de controle com mais de um limite de alerta.



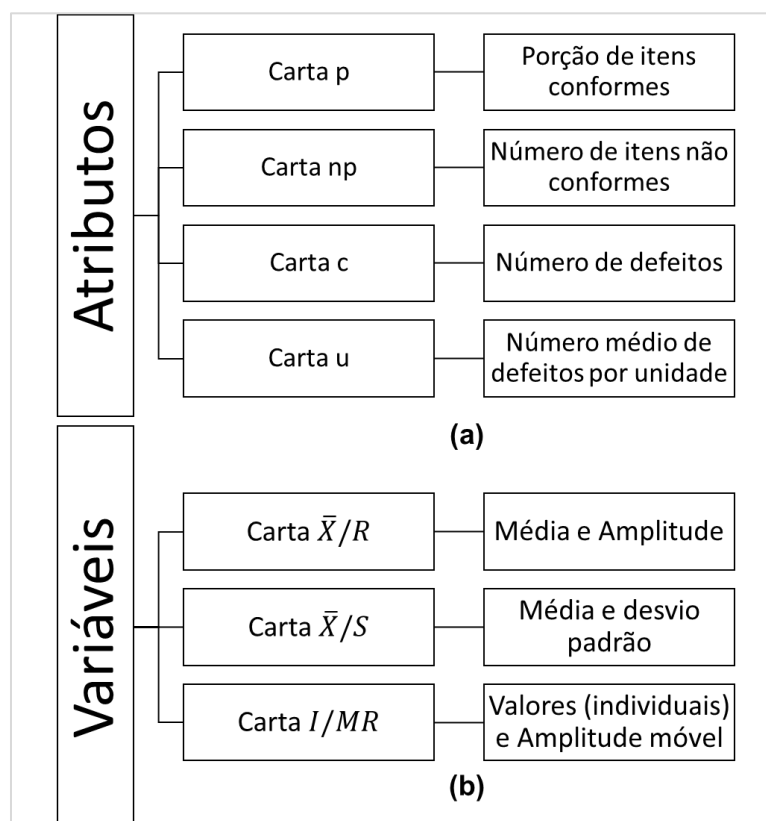
Fonte: (RODRIGUES, 2015).

Deste modo a carta de controle irá fornecer informações de forma continua indicando se o processo está sob controle (VIEIRA, 2012).

2.2.3. Tipos de carta de controle

Existem vários tipos de carta de controle e elas são escolhidas de acordo com a necessidade de cada processo. As cartas de controle podem ser do tipo atributo ou do tipo variável. Essas categorias se dividem em quatro e três tipos de cartas de controle respectivamente, no qual cada uma atende um tipo de necessidade específico.

Figura 16: Tipos de carta de controle: (a) Atributos; (b) Variáveis



Fonte: Adaptado de RODRIGUES, 2015.

Para o processo em questão, o tipo de carta de controle mais indicado é a carta I/MR , pois trata de valores individuais e não de conjunto de amostras.

As cartas de controle para I/MR controla processos em que são tomadas amostras de um só item (amostras de tamanho $n=1$). Para construção das cartas de controle estima-se a variabilidade por meio da amplitude móvel (MR) de duas observações sucessivas. O cálculo é realizado seguindo as seguintes equações (RODRIGUES, 2015):

Média das amostras

$$\bar{\bar{X}} = \frac{\sum_{i=1}^m \bar{x}_i}{m} \quad (24)$$

Amplitude móvel de cada amostra:

$$MR = |x_i - x_{i-1}| \quad (25)$$

Média das amplitudes móveis

$$\overline{MR} = \frac{\sum_{i=2}^m MR_i}{m - 1} \quad (26)$$

Para calcular os limites de controle, temos:

$$LCS = \bar{X} + \frac{3\overline{MR}}{d_2} \quad (27)$$

$$LCI = \bar{X} - \frac{3\overline{MR}}{d_2} \quad (28)$$

d_2 é o valor tabelado de acordo com o tamanho da amostra ($n=2$).

Para os limites de controle para a amplitude MR utiliza-se (VIEIRA, 2012):

$$LSC = D_4 \overline{MR} \quad (29)$$

$$LIC = D_3 \overline{MR} \quad (30)$$

D_3 e D_4 são valores tabelado em função do tamanho da amostra (n).

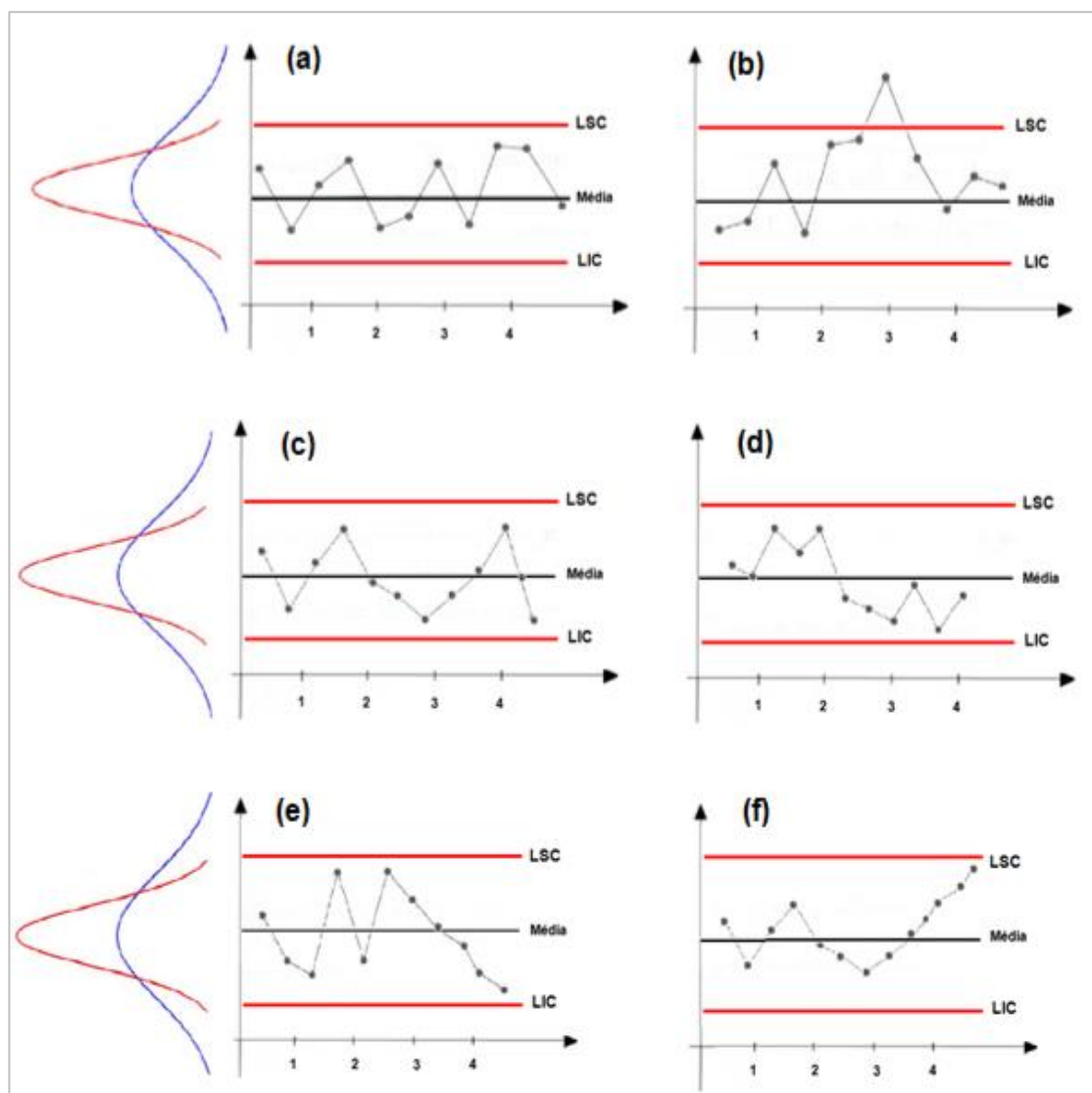
Segundo Vieira (2012) é necessário controlar o processo eliminando as causas especiais de variação. Para isso recomenda-se a leitura de pelo menos 20 amostras para construção dos limites de controle e a verificação da estabilidade do processo. Também existe a possibilidade de analisar dados históricos a fim de testar e fazer ajustes, bem como pra identificar possíveis anomalias no processo.

Faz se necessário então a análise dos dados na tentativa de evidenciar a presença de causas especiais que podem ser contornadas, e posteriormente gera-se uma nova carta de controle para verificação do controle do processo (RODRIGUES, 2015).

2.2.4. Análise das cartas de controle

O processo é dito sob controle quando os pontos estão distribuídos de maneira aleatória dentro dos limites de controle. O processo é dado como fora de controle, caso pontos saiam dos limites de controle, ou apresente configurações que evidenciem periodicidade, estratificação ou tendência crescentes ou decrescentes. A Figura 17 ilustra as situações supracitadas.

Figura 17: Exemplos de cartas de controle (a) Processo sob controle, (b) Processo com ponto fora do limite de controle, (c) Processo com periodicidade, (d) Processo com estratificação, (e) Processo com tendência decrescente, (f) Processo com tendência crescente.



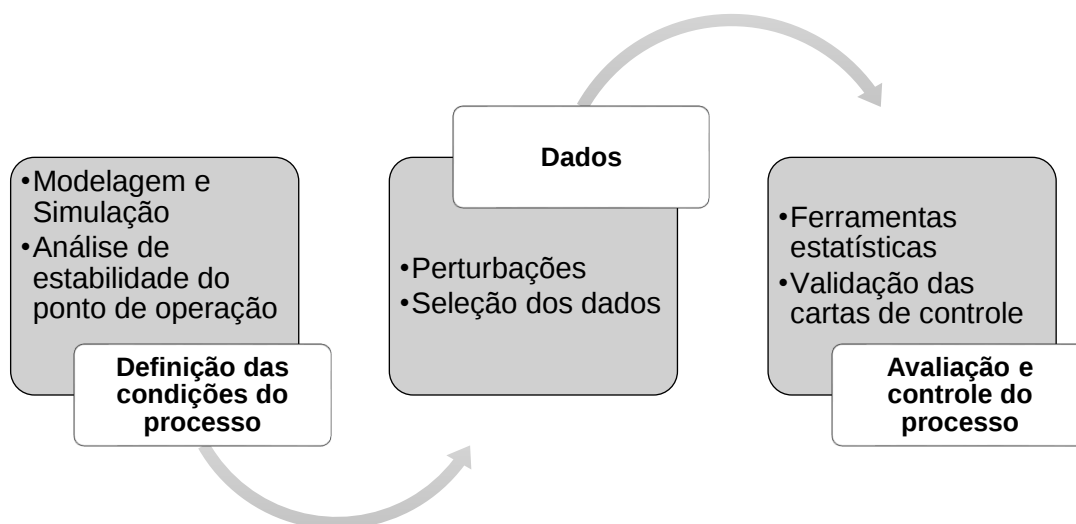
(Fonte: adaptado de Vieira, 2012).

3. METODOLOGIA

3.1. Fluxograma da Metodologia

A Figura 18 apresenta o fluxograma da proposta metodológica a ser desenvolvida no trabalho.

Figura 18: Fluxograma da proposta metodológica



Fonte: elaborado pelo autor 2020.

3.2. Definição das condições de processo

3.2.1. Modelagem Matemática e Condições de Simulação do Processo

O conjunto de equações diferenciais ordinárias descrevem os balanços de massa e de energias do reator de produção de poliestireno.

A partir das considerações feitas até então, podemos chegar as seguintes equações:

Balanço de massa do iniciador:

$$\frac{d[I]}{dt} = \frac{(Q_i[I_0] - Q_t[I])}{V} - k_d[I] \quad (31)$$

Balanço de massa do monômero:

$$\frac{d[M]}{dt} = \frac{(Q_m[M_0] - Q_t[M])}{V} - k_p[M][P] \quad (32)$$

Balanço de energia no reator:

$$\frac{d[T]}{dt} = \frac{Q_t(T_0 - T)}{V} - \frac{\Delta H_r}{\rho C_p} k_p[M][P] - \frac{hA}{\rho C_p V} (T - T_c) \quad (33)$$

Balanço de energia na camisa do reator:

$$\frac{d[T_c]}{dt} = \frac{Q_c(T_{c0} - T_c)}{V_c} + \frac{hA}{\rho_c C_{pc} V_c} (T - T_c) \quad (34)$$

Sendo

$$[P] = \sqrt{\frac{2f_i k_d [i]}{k_t}} \quad (35)$$

$$k_j = A_j \exp\left(\frac{-E_j}{T}\right), j = d, p, t \quad (36)$$

$$Q_t = Q_i + Q_m + Q_s \quad (37)$$

As demais vazões do reator (Q_s e Q_m) estão relacionadas com a vazão e foram definidas de modo que a fração de volume do solvente seja mantida em 60% para evitar um aumento significativo do efeito gel (aumento de viscosidade no meio reacional) e assegurar a qualidade do produto polimérico (ALVAREZ, ODLOAK, 2012; CHOI, 1986):

$$Q_m = \frac{\bar{Q}_m}{\bar{Q}_i} Q_i \quad (38)$$

$$Q_s = 1,5Q_m - Q_i \quad (39)$$

O subíndice “0” indica que a propriedade é referente a entrada do processo, $[I]$, $[M]$, T , T_c , representam respectivamente, a concentração do iniciador, a concentração do monômero, a temperatura do reator e a temperatura do fluido refrigerante na camisa do reator.

De acordo com Richards e Congalidis (2006), a viscosidade, η , é uma variável de grande interesse na tecnologia de polímeros, capaz de indicar o curso de uma reação de polimerização e a qualidade de um produto polimérico.

Assim, a viscosidade, η , é medida e infere-se a massa molecular média do polímero, $\overline{M}_w$, a partir de uma lei de potência descrita na Equação 8, onde a e b são determinados por regressão linear de dados experimentais. Neste trabalho, os parâmetros utilizados foram retirados de Gazi et al. (1996) de modo que:

$$\eta = a \overline{M}_w^b \quad (40)$$

Os parâmetros utilizados no presente trabalho foram retirados de Gazi et al. (1996) e são descritos na tabela de parâmetros (Tabela 2).

A massa molar média é calculada a partir a seguir:

$$\overline{M}_w = M_w \frac{D_2}{D_1} \quad (41)$$

Os dados os necessários para simulação do processo são apresentados na Tabela 2.

Tabela 2: Parâmetros.

Variável	Definição	Valor
A_d	Fator de frequência para a decomposição do iniciador	2,142e17 h ⁻¹
E_d	Energia de ativação para a decomposição do iniciador	14897 K
A_p	Fator de frequência para a reação de propagação	3,816e10 L/(mol.h)
E_p	Energia de ativação para a reação de propagação	3557 K
A_t	Fator de frequência para a reação de terminação	4,50e12 L/(mol.h)
E_t	Energia de ativação para a reação de terminação	843 K
f_i	Eficiência do iniciador	0,6
ΔH_r	Calor de polimerização	6.99e4 J/mol
hA	Coeficiente de transferência de calor global	1.05e6 J/(K.h)
ρC_p	Capacidade calorífica média do fluido do reator	1506 J/(K.L)
$\rho_c C_{cp}$	Capacidade cal. do fluido refrigerante da camisa	4043 J/(K.L)
M_w	Massa molecular do monômero	104.14 g/mol
a	Parâmetro obtido por regressão (GAZI, 1996)	0,0012
b	Parâmetro obtido por regressão (GAZI, 1996)	0,71

Fonte: Alvarez, Odloak (2012).

Onde D_1 e D_2 são os momentos de primeira e segunda ordem respectivamente dos momentos do polímero morto e que são descritos pelas equações abaixo:

$$\frac{dD_1}{dt} = M_m k_t [M][P] - \frac{Q_t D_1}{V} \quad (42)$$

$$\frac{dD_2}{dt} = 5M_m k_t [M][P] - 3M_m \frac{k_p^2 [M]}{k_t} - \frac{Q_t D_2}{V} \quad (43)$$

Uma das variáveis de interesse de se controlar é a massa molecular, entretanto o método de análise se torna inviável, tendo em vista que as curvas de distribuição de massa são obtidas por análise cromatográfica. Sendo assim a segunda variável de interesse é a viscosidade, pois é uma variável de grande interesse na produção de polímeros, pois através dela é possível determinar a qualidade do produto e o curso da reação.

A simulação do reator de poliestireno foi realizada utilizando o programa *Matlab*®, os parâmetros a serem utilizados estão presentes na tabela 2 e na tabela 3.

Tabela 3: Condições de operação

Variável	Definição	Valor
Q_i	Vazão da corrente do iniciador	108 L/h
Q_s	Vazão de solvente	459 L/h
Q_m	Vazão da corrente de estireno	378 L/h
Q_c	Vazão do fluido refrigerante	471,6 L/h
V	Volume do reator	3000 L
$[I_0]$	Concentração do iniciador na corrente de entrada	0,5888 mol/L
$[M_0]$	Concentração do estireno na corrente de entrada	8,6981 mol/L
T_0	Temperatura das correntes de alimentação	330 K
T_{c0}	Temperatura de entrada do fluido refrigerante	295 K

Fonte: Adaptado de Alvarez, Odloak (2012)

3.2.2. Análise de Estabilidade Através do Ponto Crítico

As análises com relação ao ponto crítico foram realizadas no Matlab®, bem como o estudo da sua estabilidade. Após decidir a condição ótima de operação, foram realizadas perturbações aleatórias no sistema, a fim de se obter dados para a criação das cartas de controle.

3.3. Obtenção dos Dados

Para a criação das cartas de controle, algumas perturbações foram realizadas no sistema, de modo a se aproximar de um processo real, onde existem perturbações.

3.3.1. Perturbações

As perturbações foram determinadas ao acaso, entretanto deve existir a possibilidade de o sistema retornar as condições normais de operação, essa verificação deverá ser realizada via análise gráfica do sistema operando em regime transiente. As perturbações estão descritas na Tabela 4.

Tabela 4: Perturbações no sistema

Momento (t)	Definição
$T < 30$	Condição normal ^a
$30 < t < 32$	$Q_i = 35$ $T_{c0} = 1,1\bar{T}_{c0}$
$32 \leq t < 42$	Q_i retorna a 25 $T_{c0} = 0,95\bar{T}_{c0}$
$42 \leq t \leq 52$	$Q_c = 1,4\bar{Q}_c$ $T_{c0} = \bar{T}_{c0}$
$52 < t \leq 58$	$T_{c0} = 0,9\bar{T}_{c0}$
$58 < t \leq 59$	$Q_s = 1,8Q_m - Q_i$
$t > 59$	Condição normal ^a

a = Condições descritas na tabela de parâmetros e equações propostas na fundamentação

Fonte: elaborado pelo autor 2020.

3.3.2. Seleção de dados

Após realizar as perturbações citadas acima, os dados foram recolhidos e selecionados de maneira aleatória para criação das cartas de controle. Foram escolhidos 100 pontos (50 pontos referentes a viscosidade e 50 pontos referentes a temperatura) em diferentes instantes de tempo da simulação.

3.4. Avaliação e controle do processo

A análise do processo foi feita através do histograma e será classificado de acordo com a Figura 12. Já o controle do processo, foi realizado através das cartas de controle. Foram realizado um conjunto de perturbações no sistema, a fim de testar a eficiência das cartas de controle.

3.4.1. Ferramentas estatísticas

No presente trabalho foi analisado o comportamento com base em valores individuais e média móvel (I/MR). Para obtenção das cartas de controle, foram utilizadas as Equações 24-28. Os dados utilizados para criação das cartas, também foram utilizados na confecção dos histogramas, que será feita através da ferramenta gráfica “gráficos estatísticos” do Excel.

3.4.2. Validação das cartas de controle

Com a obtenção das cartas de controle, foram analisadas mais uma série de perturbações (Tabela 5), onde os dados obtidos serão discutidos.

Tabela 5: Segundo conjunto de perturbações no sistema

Momento (t)	Definição
$T < 30$	Condição normal ^a
$30 < t < 32$	$Q_i = 35$ $T_{C0} = 0,9\bar{T}_{C0}$
$32 \leq t < 42$	$Q_i = 30$ $Q_s = 1,8Q_m - Q_i$
$42 \leq t \leq 52$	Condição normal ^a
$52 < t \leq 58$	$T_{C0} = 0,9\bar{T}_{C0}$
$58 < t \leq 59$	$Q_s = Q_m - Q_i$
$t > 59$	Condição normal ^a

a = Condições descritas na tabela de parâmetros e equações propostas na fundamentação

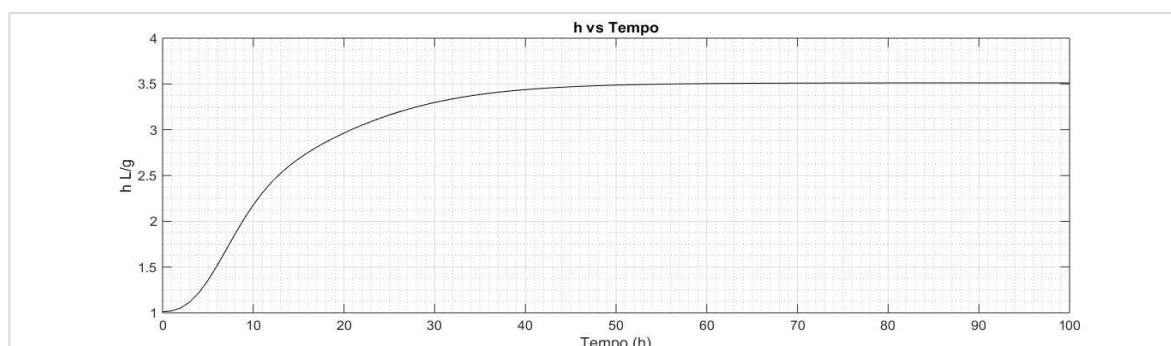
Fonte: elaborado pelo autor 2020.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

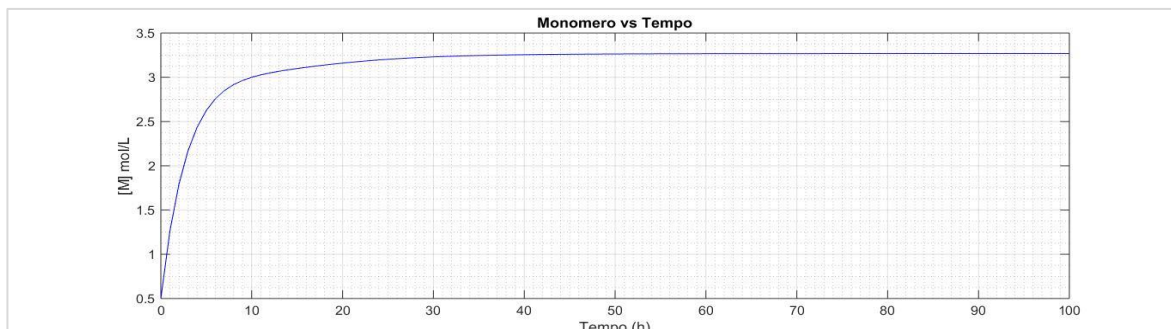
4.1. Resultados das Simulações e Condições de Estabilidade

Ao realizar a simulação utilizando os dados da Tabela 2 e Tabela 3, provenientes foi obtida uma taxa de conversão muito baixa.

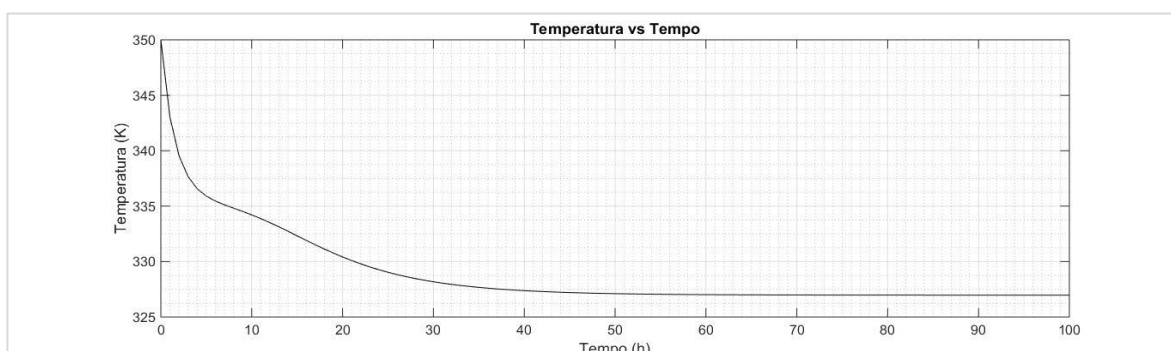
Figura 19: Resultado das simulações utilizando os parâmetros do caso base. (a) Viscosidade; (b) Concentração do monômero e (c) Temperatura.



(a)



(b)



(c)

Fonte: elaborado pelo autor 2020.

A conversão (X) ficou em torno de 4%. Como todos os autovalores são reais e negativo, de acordo com Khalil (2002) o ponto de equilíbrio será um nó estável.

$$\lambda_1 = -0.8408; \lambda_2 = -0.1893; \lambda_3 = -0.3178; \lambda_4 = -0.3240$$

Para essas condições as propriedades de regime estacionário são respectivamente.

$$[I] = 0.065791 \text{ mol/L}; [M] = 3.3396 \text{ mol/L}; T = 324.7008 \text{ K}$$

$$T_c = 308.8027 \text{ K}; X = 0.040132$$

Dada a baixa conversão, algumas alterações foram realizadas com base em uma análise de sensibilidade de modo que se obtivesse uma boa conversão e que as condições fossem estáveis. Pôde-se perceber que o tempo de residência era relativamente curto, logo, houve a necessidade de um redimensionamento do reator, bem como foi reduzida a vazão das correntes de alimentação, entretanto, isso acarreta em uma redução da produção, então um ajuste também foi realizado na concentração, de modo que não ocorresse uma redução tão drástica na vazão molar do produto. Na

tabela a seguir (Tabela 6), estão dispostos os valores utilizados na simulação. Os resultados obtidos estão dispostos na próxima figura (Figura 20).

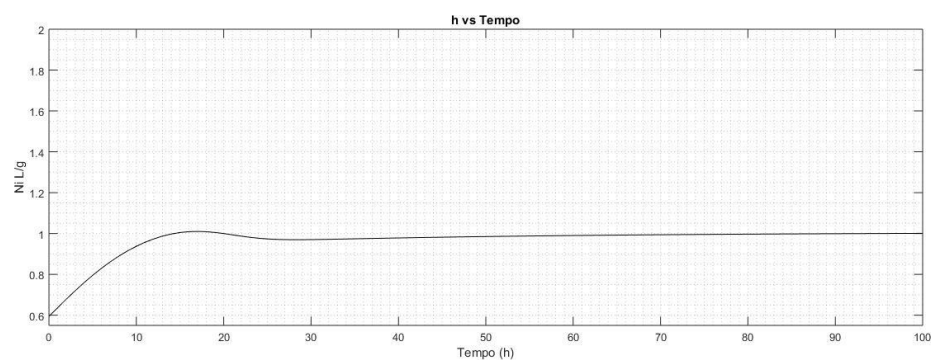
Tabela 6: Parâmetros de simulação com melhorias propostas

Variável	Definição	Valor
V	Volume do reator	15000 L
$[I_0]$	Concentração do iniciador na corrente de entrada	0,736 mol/L
$[M_0]$	Concentração do estireno na corrente de entrada	10,85125 mol/L
Q_i	Vazão da corrente do iniciador	25 L/h

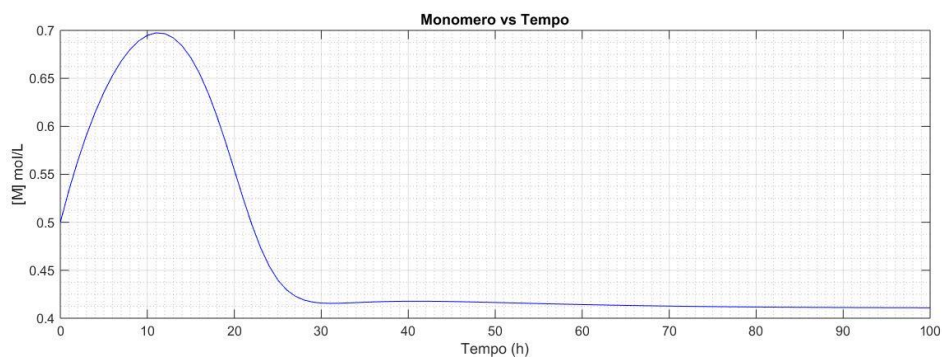
Fonte: elaborado pelo autor 2020.

As demais correntes foram calculadas utilizando a Equação 8 e 9.

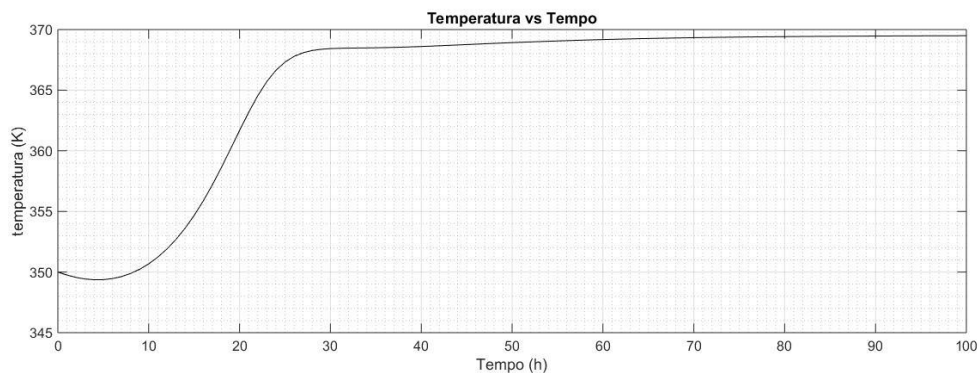
Figura 20: Resultado da simulação com as melhorias propostas: (a) Viscosidade; (b) Concentração do monômero e (c) Temperatura.



(a)



(b)



(c)

Fonte: elaborado pelo autor 2020.

Com os dados de Figura 20 (b) e a temperatura do fluido refrigerante, foi realizada a análise do ponto crítico, o resultado dos λ , são descritos a baixo:

$$\lambda_1 = -1.7425; \lambda_2 = -0.4852; \lambda_3 = -0.2397; \lambda_4 = -0.0367$$

Como todos os autovalores são reais e negativo, logo, o ponto de equilíbrio será um nó estável.

4.2. Obtenção dos dados

As perturbações da tabela 2 foram efetuadas no sistema. Os dados obtidos foram selecionados de maneira aleatória a partir do ponto em que o sistema entrou em estado estacionário (30 horas), sendo as variáveis em questão são temperatura e viscosidade. A escolha se deu devido a importância da temperatura para a conversão do monômero e da viscosidade para a qualidade do produto. Os dados estão dispostos na tabela 7.

Tabela 7: Dados para análise estatística.

Dados					
Amostra	η	Temperatura	Amostra	η	Temperatura
1	1,0206	361,676943	26	1,0191	368,526636
2	1,0192	368,429358	27	1,0189	365,85704
3	1,0187	369,253004	28	1,0222	368,005145
4	1,0158	365,879382	29	1,0149	368,324254
5	1,0191	369,500615	30	1,0203	368,425574
6	1,0197	364,910214	31	1,0199	367,866535
7	1,0154	367,119344	32	1,0166	367,307103
8	1,014	368,232191	33	1,0143	364,437373
9	1,019	369,977862	34	1,0189	362,792168
10	1,0216	367,697223	35	1,0215	370,235597
11	1,0217	366,262241	36	1,0177	366,647183
12	1,0222	364,29081	37	1,0141	365,303038
13	1,0189	370,427151	38	1,0191	367,392495
14	1,0191	361,632248	39	1,0206	367,959881
15	1,0203	363,461901	40	1,0194	368,376457
16	1,022	365,521573	41	1,0192	362,806596
17	1,0176	366,844371	42	1,0212	367,788944
18	1,0147	367,574067	43	1,0245	368,513814
19	1,0138	368,091843	44	1,0194	369,854435
20	1,0144	370,558267	45	1,0188	370,401344
21	1,0221	370,505498	46	1,0191	370,128967
22	1,0191	366,89395	47	1,0113	368,842121
23	1,0189	365,757007	48	1,0192	368,425574
24	1,0219	363,496646	49	1,0245	367,163187
25	1,016	361,233774	50	1,0187	367,025595

Fonte: elaborado pelo autor 2020.

A partir dos dados acima foram estabelecidos os parâmetros para a carta de controle.

Para temperatura, temos:

$$\bar{X} = 367,0727$$

$$LCS = 373,2197$$

$$\overline{MR} = 2,3112$$

$$LIC = 360,9257$$

Para a viscosidade, temos:

$$\bar{X} = 1,0188$$

$$LCS = 1,0266$$

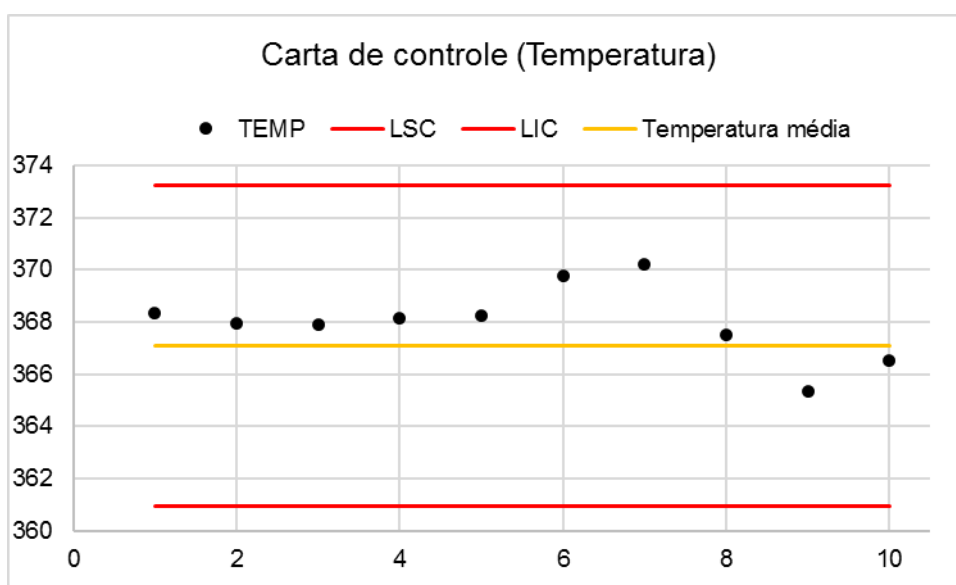
$$\overline{MR} = 0,0029$$

$$LIC = 1,0110$$

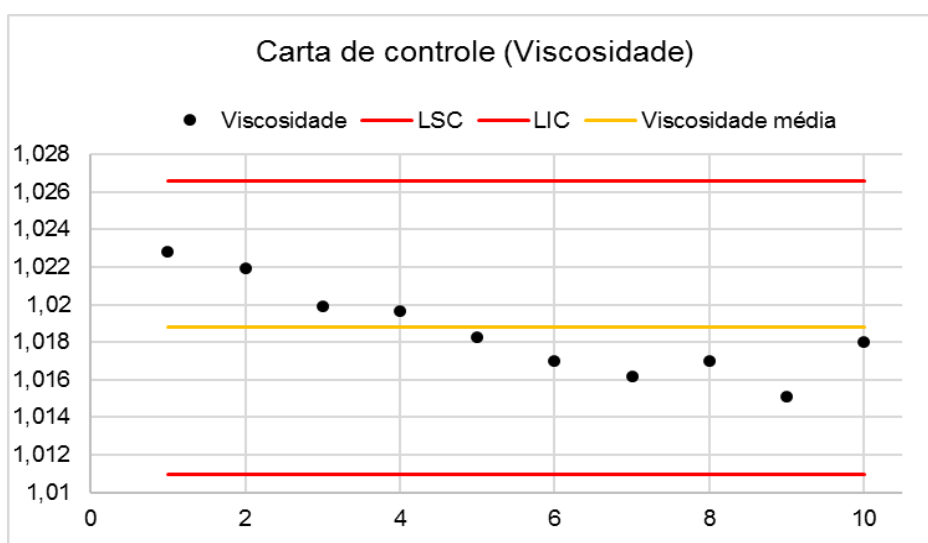
4.3. Avaliação e controle estatístico

Os dados provenientes das perturbações geradas com as informações da Tabela 3 foram utilizadas para testar as cartas de controle, o resultado está disposto na Figura 21.

Figura 21: Utilização das cartas de controle (Simulação com segundo conjunto de perturbações)



(a)



(b)

Fonte: elaborado pelo autor 2020.

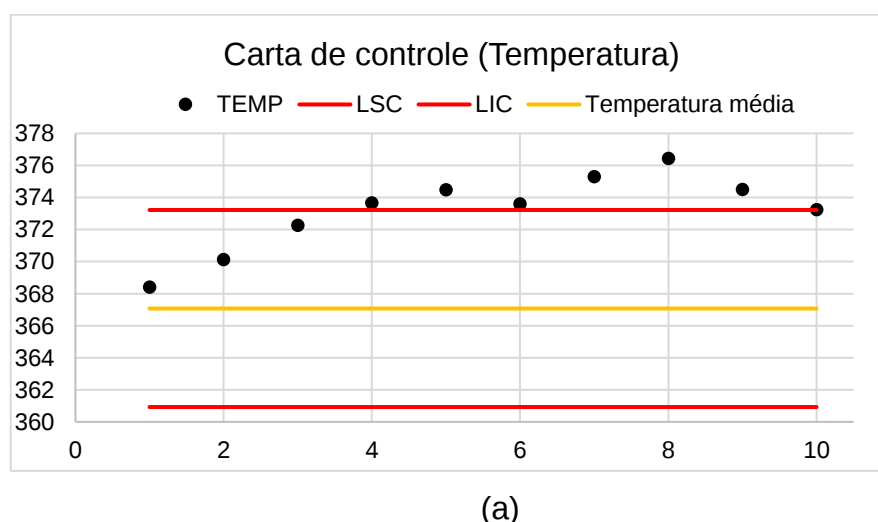
Os dados obtidos nesse segundo conjunto de perturbações ficaram dentro dos limites de controle. Entretanto, a temperatura concentra a maior parte dos pontos acima do ponto médio. Uma ação corretiva deveria ser tomada no quarto ponto. A fim de verificar a eficiência das cartas de controle diante de condições mais severas, foram testadas condições nas quais as variáveis sofreram alterações acima de 10% em relação a condição normal de operação os dados estão discriminados abaixo (Tabela 8 e Figura 22).

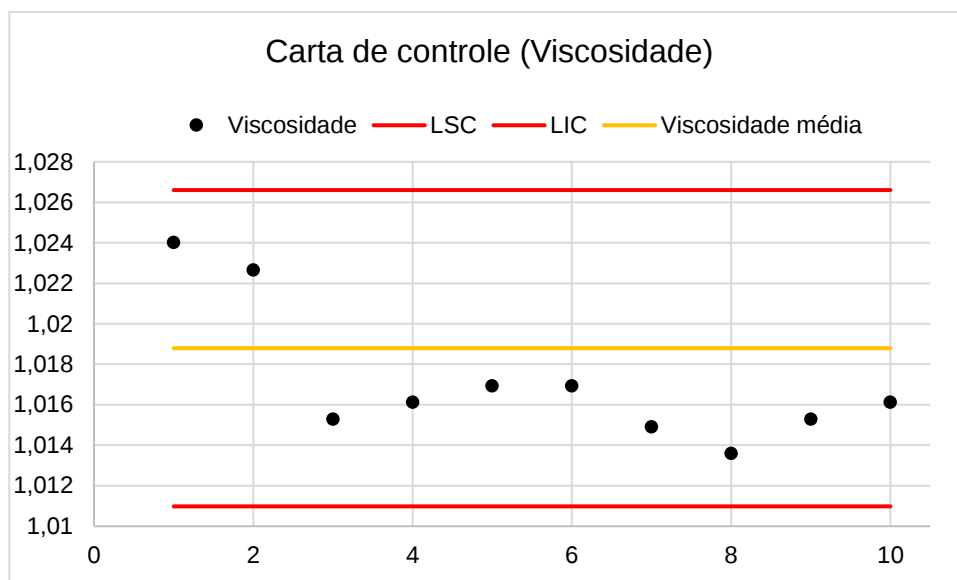
Tabela 8: Terceiro conjunto de perturbações no sistema

Momento (t)	Definição
$T < 30$	Condição normal ^a
$30 < t < 32$	$Q_i = 30$ $T_{C0} = 1,2\bar{T}_{C0}$
$32 \leq t < 42$	$Q_i = 30$ $Q_s = 1,8Q_m - Q_i$
$42 \leq t \leq 52$	Condição normal ^a
$52 < t \leq 58$	$T_{C0} = 0,9\bar{T}_{C0}$
$58 < t \leq 59$	$Q_s = Q_m - Q_i$
$t > 59$	Condição normal ^a

Fonte: elaborado pelo autor 2020.

Figura 22: Utilização das cartas de controle (Simulação com o terceiro conjunto de perturbações)





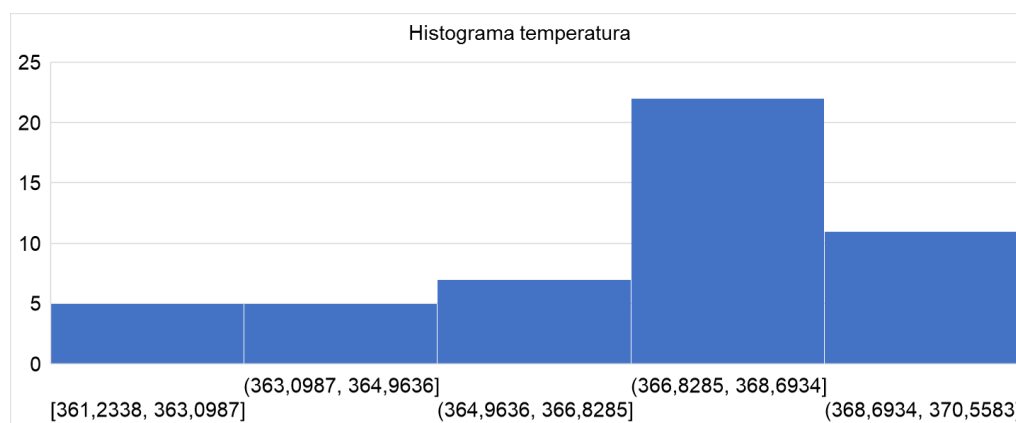
(b)

Fonte: elaborado pelo autor 2020.

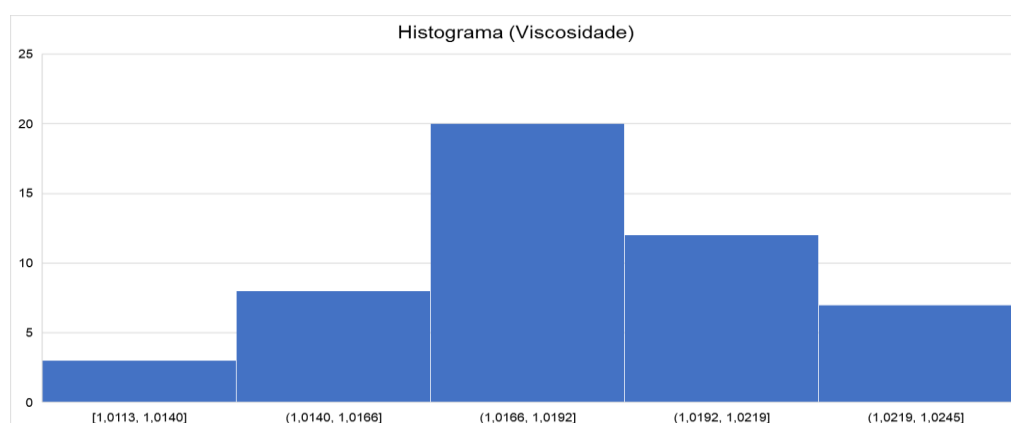
Nesse conjunto (Figura 22) de dados podemos evidenciar um sistema fora de controle, com diversos pontos do LSC. Analisando a Figura 22 (a), podemos concluir que, caso o monitoramento estivesse acontecendo em tempo real, uma ação corretiva deveria ter sido efetuada no quarto ponto, que está fora dos limites de controle. Já na Figura 22 (b), os pontos se mantiveram dentro dos limites de controle, mas vale ressaltar que 80% dos pontos estão abaixo da linha média, o que denota que houve um deslocamento da média em função do aumento da temperatura, visto que acarreta em um aumento da conversão e consequentemente uma redução da viscosidade.

A partir dos dados utilizados na criação dos limites de controle, foi plotado o histograma do processo (Figura 23).

Figura 23: Histogramas: (a) Temperatura; (b) Viscosidade



(a)

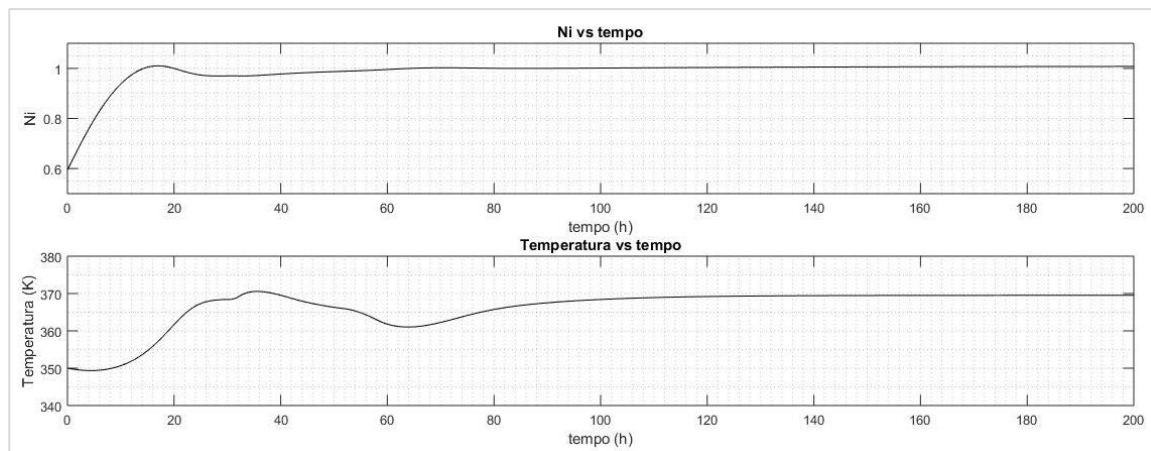


(b)

Fonte: elaborado pelo autor 2020.

Ao analisar os histogramas pode-se perceber que ambos são assimétricos negativo, sendo o efeito mais acentuado para o conjunto de dados da temperatura. Isso se deu devido ao conjunto de especificações escolhidas para o sistema, visto que todas acarretaram em uma redução de temperatura, porém o sistema se reajusta e sempre tem a tendência de retornar ao set point, que é uma temperatura mais elevada, fazendo com que maior parte dos dados ficassem deslocados para direita. O efeito se deu de maneira menos acentuado na viscosidade, pois ela sofreu pouca interferência com as perturbações. A figura a seguir (Figura 24) mostra o comportamento dinâmico do sistema diante do primeiro conjunto de perturbações.

Figura 24: Comportamento das variáveis de estudo diante primeiro conjunto de perturbações.



Fonte: elaborado pelo autor 2020.

A Figura 24 evidencia o que foi supracitado, pode-se observar que maior parte dos valores da viscosidade fica em torno de 1,016 a 1,019, e a temperatura um pouco mais deslocada pra temperaturas mais elevadas, tendo em vista que a única baixa de temperatura é evidenciada entre 55 e 70 horas. Vale ressaltar que os dados foram coletados depois de $t = 30$ horas, pois de acordo com a figura 20, é onde as propriedades do sistema entram em regime permanente.

5. CONCLUSÃO

Nesse trabalho, foi desenvolvida uma metodologia em etapas, nas quais foram avaliadas o modelo matemático, através dos resultados das simulações; as condições de operação, com base na conversão; e a estabilidade da condição de operação, que foi avaliada através de conceitos matemáticos e de ferramentas estatísticas.

A modelagem foi realizada e os parâmetros de operação foram definidos, de modo a se obter uma boa conversão. Os pontos críticos foram analisados e foi possível evidenciar a estabilidade dos mesmos através dos autovalores encontrados através da equação característica.

A obtenção dos dados se deu através das simulações, na qual foram incrementadas perturbações de modo que o processo fornecesse dados condizentes com um processo real.

Os métodos estatísticos se mostraram eficiente como ferramenta de análise do processo. As cartas de controle se mostraram como uma boa ferramenta para o monitoramento dos parâmetros de controle, entretanto o ideal é que os dados para a criação da carta de controle sigam distribuição normal. Ainda assim, a seleção de dados foi precisa, pois as análises trouxeram informações coerentes a respeito do processo, que foi evidenciado através da comparação com os gráficos de comportamentos dinâmicos obtidos através das simulações.

Os histogramas mostraram uma boa representação do processo, tendo em vista que as perturbações realizadas deslocaram os pontos para valores de regime permanente, mas dada a estabilidade do processo, os valores tem a tendência de retornar, e esse fato foi observado no perfil dos gráficos.

O objetivo geral do trabalho foi concluído, bem como os objetivos específicos. De modo geral, foi possível concluir todas as etapas da metodologia proposta, a qual a mesma se mostrou eficiente em retratar a operação de um reator químico, onde o controle é realizado através de cartas de controle do tipo variável.

REFERÊNCIAS

ALBERTO, LUÍZ. F. C. **Caracterização e Estimativas da Área de Atração de Sistemas Dinâmicos Não Lineares**. Tese (Livre Docência), Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, 2005.

ALVAREZ, L.A. **Strategies with guarantee of stability for the integration of model predictive control and real time optimization**. Thesis (PhD in Chemical Engineering), University of São Paulo, São Paulo, 2012.

ALVAREZ, L.A., ODLOAK, D. **Optimization and control of continuous polymerization reactor**. Brazilian Journal of Chemical Engineering, v. 29, n. 4, pp. 807-820, 2012.

ALVAREZ, L.A., ODLOAK, D. **Robust integration of real time optimization with linear model predictive control**. Computers and Chemical Engineering, v. 34, p. 1937- 1944, 2010.

BOLDRINI, Luis José e outros. **Álgebra Linear**. 3 ed. São Paulo: Harbra, 1986.

BORRELY, D. F. **Estudo comparativo da degradação de poliestireno e de poliestireno de alto impacto por envelhecimentos natural e artificial**. Dissertação de Mestrado. Universidade de São Paulo, São Paulo, 2002.

BOYCE, W.E., DIPRIMA, R.C., **Equações Diferenciais Elementares e Problemas de Valores de Contorno**. 11^a ed., LTC, 2020.

BRETAS, N. G.; ALBERTO, C. F. L. **Estabilidade Transitória em Sistemas Eletroenergéticos**. Universidade de São Carlos, São Carlos, 2000.

CORAZZA FILHO, E. C. **Termoplásticos: Os materiais e suas transformações**. 4. Ed São Paulo s.n., 1995.

CORRIOU, JEAN-PIERRE. **Process Control: Theory and Applications**. Springer; Edição: 2nd, ed. 2018.

GATO, G. B. **Caracterização de pontos de equilíbrio e análise de estabilidade de ângulo do rotor para pequenas e grandes perturbações**

em sistemas elétricos de potência. Trabalho de conclusão de curso. Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2016.

FOGLER, H. S. **Elementos de engenharia das reações químicas.** 4. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2009.

JAISINGHANI, R., RAY, W., **On the Dynamic Behavior of a Class of Homogeneous Continuous Stirred Tank Polymerization Reactor.** Chemical Engineering Science, v. 32, p. 811-825, 1977.

KHALIL, H. K. **Nonlinear Systems.** Estados Unidos: Michigan State University, Michigan, 3ª edição, 2002.

MACHADO, R. A. F. **Otimização e Controle de reatores de Polimerização em Batelada.** Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 1996.

MONTGOMERY, D. C. **Introdução ao controle estatístico da qualidade.** 4. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2009. 513 p.

OLIVEIRA, R. C. **Desenvolvimento de uma estrutura adaptativa para integração de MPC e RTO e sua aplicação em um processo de polimerização de estireno.** Dissertação de Mestrado. Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2019.

PERLINGEIRO, C. A. G. **Engenharia de processos: análise, simulação, otimização e síntese de processos químicos.** São Paulo: Blucher, 2005.

ISENMANN, A. F. **Reatores e reações químicas em escala industrial.** 1. Ed. Minas Gerais: Timóteo, 2018.

RODRIGUES, M. de C. **Aplicação de Cartas de Controle nas Análises de Rotina do Laboratório de Qualidade do Leite da Embrapa Gado de Leite.** Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Juiz de Fora, Juiz de Fora, 2015.

RICHARDS, J.R., CONGALIDIS, J.P. **Measurement and control of polymerization reactors.** Computers and Chemical Engineering, v. 30, p. 1447–1463, 2006.

SILVA, J. F. **Comparação de método de estimação de componentes de erro de mensuração: repetibilidade, reprodutibilidade e variação de um sistema de medida – abordagem por análise de variância e pelo método descritivo.** Trabalho de conclusão de curso. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2015.

VAN CUTSEM, T.; VOURNAS, C. **Voltage Stability of Electric Power Systems.** Estados Unidos: Springer Science & Business Media, 1998.

KUNDUR, P. **Power System Stability and Control.** Estados Unidos: Electric Power Research Institute, Inc, 1994.

TOWLER, G.; SINNOTT, R. K. **Design of Reactors and Mixers. In: Chemical Engineering Design.** 2. ed. Oxford: Elsevier, 2013. cap. 15, p. 631-751.

VIEIRA, S. **Estatística para a qualidade.** 2. ed. Rio de Janeiro: Elsevier, 2012. 244 p.

2.2. APENDICE A – Códigos Matlab

```
% ----- Programa Principal -----
clc; clear all; close all;
global DHr V fi roCp hA T0 Tc0 M0 IO Vc rocCpc Mm Ad Ed Ap Ep At Et
Qmm Qim
% ----- PARAMETROS -----
Ad = 2.142*10^17; %h^-1
Ed = 14897; %K
Ap = 3.816*10^10; %L.mol^-1.h^-1
Ep = 3557; %K
At = 4.50*10^12; %L*mol^-1*h^-1
Et = 843; %K
fi = 0.6; %Adimensional
DHr = -16700 ; %cal*mol^-1
hA = 2.52*10^5; %cal*K^-1*h^-1
roCp = 360; %cal*K^-1*L^-1
rocCpc = 966.3 ; %cal*K^-1*L^-1
Mm = 104.14; %g*mol-2
Qim = 108; %L*h^-1
Qmm = 378; %L*h^-1
V = 3000*5; %L
Vc = 3312.4; %L
IO = 0.58*1.25; %mol/L
M0 = 8.6981*1.25; %mol/L
T0 = 330; %K
Tc0 = 300; %K
%----- Condições Iniciais -----
t=0:0.25:100;
Ci= [0.00372 0.5 350 330 0.048 50 3000];
% ----- ODE -----
options=odeset('RelTol',1e-6,'AbsTol',1e-6);
[t,X]=ode45(@EDOs,t,Ci,options);
D1(:,1) = X(:,6);
D2(:,1) = X(:,7);
Mwm = Mm*D2./D1;
Ni = 0.0012*Mwm(:,1).^0.71;
%----- Gráficos -----

subplot(3,1,1)
plot(t,X(:,1),'b'); grid MINOR; title('Iniciador vs tempo');
ylabel('I'); xlabel('tempo (h)');
%
subplot(3,1,2)
plot(t,Ni,'k'); grid MINOR; title('Ni vs tempo');
ylabel('Ni'); xlabel('tempo (h)');
%
subplot(3,1,3)
plot(t,X(:,3),'k'); grid MINOR; title('temperatura vs tempo');
ylabel('temperatura (K)'); xlabel('tempo (h)');

function [dXdT] = EDOs(t,X)

global DHr Qi Qt V Qm fi roCp hA T0 Tc0 M0 IO Vc rocCpc Mm Qc Ad Ed Ap Ep
At Et Qmm Qim
kt = At*exp(-Et/X(3));
```

```

kd = Ad*exp(-Ed/X(3));
kp = Ap*exp(-Ep/X(3));
P = (2*fi*kd*X(1)/kt)^0.5;

Qi=25;
Qm = Qmm/Qim*Qi; %L*h^-1
Qs = 1.5*Qm - Qi; %459; %L*h^-1
Qt = Qs+Qi+Qm; %L*h^-1
Qc = 471; %L/h
Tc0 = 300; %K

dXdtd(1,:) = (Qi*I0-Qt*X(1))/V - kd*X(1);
dXdtd(2,:) = (Qm*M0-Qt*X(2))/V - kp*X(2)*P;
dXdtd(3,:) = Qt*(T0-X(3))/V -DHr*kp*X(2)*P/(roCp)-hA*(X(3)-X(4))/(roCp*V);
dXdtd(4,:) = Qc*(Tc0 - X(4))/Vc + hA*(X(3) - X(4))/(rocCpc*Vc);
dXdtd(5,:) = 0.5*kt*P^2 - Qt*X(5)/V;
dXdtd(6,:) = Mm*kp*X(2)*P - Qt*X(6)/V;
dXdtd(7,:) = 5*Mm*kp*X(2)*P+3*Mm*kp^2/kt*X(2)^2 - Qt*X(7)/V;
end

```

Para análise do ponto crítico foi utilizado:

```

% Newton - Raphson
clc; clear all;
global x0
% Vetor de condições iniciais
I = 0.05;
M = 1;
T = 323;
Tc = 405;
x0 = [I M T Tc];
% ----- PARAMETROS -----
Ad = 2.142*10^17; %h^-1
Ed = 14897; %K
Ap = 3.816*10^10; %L.mol^-1.h^-1
Ep = 3557; %K
At = 4.50*10^12; %L*mol^-1*h^-1
Et = 843; %K
fi = 0.6; %Adimensional
DHr = -16700 ; %cal*mol^-1
hA = 2.52*10^5; %cal*K^-1*h^-1
roCp = 360; %cal*K^-1*L^-1
rocCpc = 966.3 ; %cal*K^-1*L^-1
Mm = 104.14; %g*mol-1
Qim = 108; %L*h^-1
Qmm = 378; %L*h^-1
Qi = 25;%L*h^-1
Qm = Qmm/Qim*Qi; %L*h^-1
Qs = 1.5*Qm - Qi; %459; %L*h^-1
Qt = Qs+Qi+Qm; %L*h^-1
Qc = 471; %L
V = 3000*5; %L
Vc = 3312.4; %L
I0 = 0.58*1.25;
M0 = 8.6981*1.25;
T0 = 330; %K
Tc0 = 300; %K
% Condições de Convergência para o Método de Newton
itemax = 100;

```

```

Tol = 10^-3;
% Implementação do Método de Newton-Raphson
for k = 0:itemax
x = [I M T Tc]';

Fx = [(Qi*I0-(Qi+Qs+Qm)*I)/V - Ad*exp(-Ed/T)*I; %Eq. do Balanço para Ci
      (Qm*M0-(Qi+Qs+Qm)*M)/V - Ap*exp(-Ep/T)*M*((2*fi*(Ad*exp(-
Ed/T))*I/(At*exp(-Et/T))))^0.5; %Eq. do Balanço para Cm
      (Qi +Qm +Qs)*(T0-T)/V-(DHR/roCp)*Ap*exp(-Ep/T)*M*((2*fi*(Ad*exp(-
Ed/T))*I/(At*exp(-Et/T))))^0.5 - hA*(T - Tc)/(roCp*V); %Eq. do Balanço de
Energia no Reator
      Qc*(Tc0-Tc)/Vc+(hA/(rocCpc*Vc))*(T-Tc)]; %Eq. do Balanço para Camisa

J =[
- Ad*exp(-Ed/T) - (Qi + Qm + Qs)/V,
0,
-(Ad*Ed*I*exp(-Ed/T))/T^2,
0;
- (Ad*Ap*M*fi*exp(-Ed/T)*exp(-
Ep/T)*exp(Et/T))/(At*((2*Ad*I*fi*exp(-Ed/T)*exp(Et/T))/At)^(1/2)), - (Qi
+ Qm + Qs)/V - Ap*exp(-Ep/T)*((2*Ad*I*fi*exp(-Ed/T)*exp(Et/T))/At)^(1/2),
- (Ap*M*exp(-Ep/T)*((2*Ad*Ed*I*fi*exp(-Ed/T)*exp(Et/T))/(At*T^2) -
(2*Ad*Et*I*fi*exp(-Ed/T)*exp(Et/T))/(At*T^2)))/(2*((2*Ad*I*fi*exp(-
Ed/T)*exp(Et/T))/At)^(1/2)) - (Ap*Ep*M*exp(-Ep/T)*((2*Ad*I*fi*exp(-
Ed/T)*exp(Et/T))/At)^(1/2))/T^2,
0;
- (Ad*Ap*DHR*M*fi*exp(-Ed/T)*exp(-
Ep/T)*exp(Et/T))/(At*roCp*((2*Ad*I*fi*exp(-Ed/T)*exp(Et/T))/At)^(1/2)),
- (Ap*DHR*exp(-Ep/T)*((2*Ad*I*fi*exp(-Ed/T)*exp(Et/T))/At)^(1/2))/roCp, -
(Qi + Qm + Qs)/V - hA/(V*roCp) - (Ap*DHR*M*exp(-
Ep/T)*((2*Ad*Ed*I*fi*exp(-Ed/T)*exp(Et/T))/(At*T^2) - (2*Ad*Et*I*fi*exp(-
Ed/T)*exp(Et/T))/(At*T^2)))/(2*roCp*((2*Ad*I*fi*exp(-
Ed/T)*exp(Et/T))/At)^(1/2)) - (Ap*DHR*Ep*M*exp(-Ep/T)*((2*Ad*I*fi*exp(-
Ed/T)*exp(Et/T))/At)^(1/2))/(T^2*roCp),
hA/(V*roCp);

0,
0,
hA/(Vc*rocCpc), - Qc/Vc - hA/(Vc*rocCpc)];
JI = inv(J);
%Newton: x(k+1) = x(k)-J^-1(x(k))*F(x(k)) %Ou seja: DeltaX(k) = -J^-
1(x(k))*F(x(k))
%DeltaX(k) = x(k+1) - x(k) ou x(k+1) = DeltaX(k)+x(k)
Deltax = JI*(-Fx);
xk1 = Deltax + x;
% Utilizado Erro Absoluto Como Critério de Parada
erroAbsoluto(1) = abs((x(1)-xk1(1))/x(1));
erroAbsoluto(2) = abs((x(2)-xk1(2))/x(2));
erroAbsoluto(3) = abs((x(3)-xk1(3))/x(3));
erroAbsoluto(4) = abs((x(4)-xk1(4))/x(4));

if erroAbsoluto(1)<=Tol && erroAbsoluto(2)<=Tol && erroAbsoluto(3)<=Tol
&& erroAbsoluto(4)<=Tol, break, end
x(1) = xk1(1);
x(2) = xk1(2);
x(3) = xk1(3);
x(4) = xk1(4);
end
% Cálculo da conversão
Xm = (Qm*M0-Qt*x(2))/(Qm*M0);

```

```

% Saída de dados
disp(['I [mol/l] = ' num2str(x(1))]);
disp(['M [mol/l] = ' num2str(x(2))]);
disp(['T [K] = ' num2str(x(3))]);
disp(['Tc [K] = ' num2str(x(4))]);
disp(['A conversão é = ' num2str(Xm)]);

% Verificação da estabilidade para os pontos críticos encontrados para o
% reator de poliestireno

clc; clear all;
global x0
% ----- PARAMETROS -----
Ad = 2.142*10^17; %h^-1
Ed = 14897; %K
Ap = 3.816*10^10; %L.mol^-1.h-1
Ep = 3557; %K
At = 4.50*10^12; %L*mol^-1*h^-1
Et = 843; %K
fi = 0.6; %Adimensional
DHr = 16700 ; %cal*mol^-1
hA = 2.52*10^5; %cal*K^-1*h^-1
roCp = 360; %cal*K^-1*L^-1
rocCpc = 966.3 ; %cal*K^-1*L^-1
Mm = 104.14; %g*mol-1
Qim = 108; %L*h^-1
Qmm = 378; %L*h^-1
Qi = input('Entre com a vazão L/h-1 = ');
Qm = Qmm/Qim*Qi; %L*h^-1
Qs = 1.5*Qm - Qi; %459; %L*h^-1
Qt = Qs+Qi+Qm; %L*h^-1
Qc = 471; %L
V = 3000*5; %L
Vc = 3312.4; %L
I0 = 0.58*2.5; %mol/L
M0 = 8.6981*2.5; %mol/L
T0 = 330; %K
Tc0 = 300; %K
format short

% Pontos críticos

x0 = [0.03016    0.20602  372.6205  325.8799]; % T = 350 K

I = x0(1); M = x0(2); T = x0(3); Tc = x0(4);

% Matriz Jacobiana (Derivadas das f1, f2, f3, f4)

J = [
- Ad*exp(-Ed/T) - (Qi + Qm + Qs)/V,
0,
- (Ad*Ed*I*exp(-Ed/T))/T^2,
0;

```

```

- (Ad*Ap*M*fi*exp(-Ed/T)*exp(-
Ep/T)*exp(Et/T))/(At*((2*Ad*I*fi*exp(-Ed/T)*exp(Et/T))/At)^(1/2)), - (Qi
+ Qm + Qs)/V - Ap*exp(-Ep/T)*((2*Ad*I*fi*exp(-Ed/T)*exp(Et/T))/At)^(1/2),
- (Ap*M*exp(-Ep/T)*((2*Ad*Ed*I*fi*exp(-Ed/T)*exp(Et/T))/(At*T^2) -
(2*Ad*Et*I*fi*exp(-Ed/T)*exp(Et/T))/(At*T^2)))/(2*((2*Ad*I*fi*exp(-
Ed/T)*exp(Et/T))/At)^(1/2)) - (Ap*Ep*M*exp(-Ep/T)*((2*Ad*I*fi*exp(-
Ed/T)*exp(Et/T))/At)^(1/2))/T^2,
0;
- (Ad*Ap*DHR*M*fi*exp(-Ed/T)*exp(-
Ep/T)*exp(Et/T))/(At*roCp*((2*Ad*I*fi*exp(-Ed/T)*exp(Et/T))/At)^(1/2)),
- (Ap*DHR*exp(-Ep/T)*((2*Ad*I*fi*exp(-Ed/T)*exp(Et/T))/At)^(1/2))/roCp, -
(Qi + Qm + Qs)/V - hA/(V*roCp) - (Ap*DHR*M*exp(-
Ep/T)*((2*Ad*Ed*I*fi*exp(-Ed/T)*exp(Et/T))/(At*T^2) - (2*Ad*Et*I*fi*exp(-
Ed/T)*exp(Et/T))/(At*T^2)))/(2*roCp*((2*Ad*I*fi*exp(-
Ed/T)*exp(Et/T))/At)^(1/2)) - (Ap*DHR*Ep*M*exp(-Ep/T)*((2*Ad*I*fi*exp(-
Ed/T)*exp(Et/T))/At)^(1/2))/(T^2*roCp),
hA/(V*roCp);

0,
0,
hA/(Vc*rocCpc), - Qc/Vc - hA/(Vc*rocCpc)];

```

```
% Cálculo dos autovalores
```

```
Lambdas = eig(J)
```