

## Artigo técnico

## Análise de risco de processo de polimerizações a partir da simulação térmica.

*Process safety analysis of polymerizations from thermal energy profile*

Juliana Issa Affonso<sup>a\*</sup>, Andre Luiz Nunis da Silva<sup>bc</sup> e Adriano Marim Oliveira<sup>bd</sup>

<sup>a</sup> Mestrado em Processos Industriais, Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo S.A., São Paulo-SP, Brasil.

<sup>b</sup> Docente do Mestrado Profissional em Processos Industriais, Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo S.A., São Paulo-SP, Brasil.

<sup>c</sup> Laboratório de Processos Metalúrgicos, Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo S.A. São Paulo-SP, Brasil.

<sup>d</sup> Diretoria de Operações, Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo S.A. São Paulo-SP, Brasil.

\* E-mail: julianaissa@yahoo.com.br

Palavras-chave: reação descontrolada; modelagem; polimerização acrílica.

*Keywords: runaway reaction; modeling; acrylic polymerization.*

## Resumo

Análises de risco de processos são feitas periodicamente em indústrias químicas, para identificar os perigos existentes e classificar os riscos envolvidos. As análises podem utilizar ferramentas para auxiliar o estudo dos riscos, porém para estimar o calor que será liberado durante uma reação química e as consequências envolvidas, essas ferramentas de análise possuem limitações. Uma opção é utilizar os dados cinéticos da reação e realizar a modelagem computacional, para realizar simulações de desvios da condição padrão de operação. Como exemplo de estudo de modelagem e simulação foi escolhida a polimerização do poli(metacrilato de metila) (PMMA) para a análise do perfil de energia térmica no cenário de aumento de 10, 50 e 100% na concentração do metacrilato de metila, e no cenário de falta de água de resfriamento. A polimerização acrílica é uma reação exotérmica com grande potencial energético, que deve ser realizada controlando a temperatura da reação. O objetivo da modelagem e simulação é mensurar o calor liberado durante a polimerização e propor barreiras de segurança para evitar reações fora de controle, ou mitigar os efeitos causados por ela. A modelagem proposta no trabalho, realizada no software Octave, mostrou-se eficaz para estimar o calor que será liberado no caso de

desvios da condição padrão de operação, pois foi identificado que o aumento de temperatura estimado é de 1,6 a 2,6°C/min, portanto foi possível estabelecer que as barreiras de proteção deveriam atuar com aumentos de temperatura a partir de 5°C/min para prevenir reações fora do controle.

## Abstract

*Process hazard analyzes are carried out periodically in chemical industries to identify existing hazards and classify the risks involved. These analyses often use tools to assist in the study of risks, but to estimate the heat that will be released during a chemical reaction and the consequences involved, these tools have limitations. One option is to use the reaction kinetic data and perform computational modeling to simulate deviations from the standard operating condition. As an example of a modeling and simulation study, the polymerization of poly(methyl methacrylate) (PMMA) was chosen for the analysis of the thermal energy profile in the scenario of a 10, 50 and 100% increase in methyl methacrylate concentration, and on the scenario of lack of cooling water. Acrylic polymerization is an exothermic reaction with great energy potential, which must be carried out by controlling the reaction temperature. The objective of modeling and simulation is to measure the heat released during polymerization and to propose safety barriers to avoid runaway reactions, or to mitigate the effects caused by it. The modeling proposed in the work, performed in the Octave software, proved to be effective in estimating the heat that will be released in case of deviations from the standard operating condition, as it was identified that the estimated temperature increase is 1.6 to 2.6°C/min, therefore, it was possible to establish that the protective barriers should act with temperature increases from 5°C/min to prevent runaway reactions.*

## 1 Introdução

Conhecer os perigos envolvidos nos processos químicos é fundamental para garantir a segurança dos funcionários, dos moradores ao redor da indústria, e do meio ambiente. Para identificar os perigos e analisar os riscos, geralmente as indústrias químicas possuem um gerenciamento de segurança de processos, que tem como principais objetivos: identificar os perigos das matérias primas e reação química, prevenir e mitigar os riscos, garantir procedimentos e treinamentos para os funcionários, investigar incidentes, gerenciar mudanças. Realizar análise de risco de processos também é necessário para atendimento a requisitos legais.

Análise de risco de processo, conforme a CCPS (2021), é o desenvolvimento de uma estimativa do risco de uma determinada instalação com base em uma avaliação de engenharia. O objetivo das análises de risco é identificar cenários perigosos, classificar o risco desse cenário, e propor barreiras de proteção caso necessário, tornando o risco aceitável e sob controle. Foram identificadas 40 dife-

rentes metodologias de identificação e análise de riscos por Gould, et.al. (2005). As mais utilizadas na indústria são: análise de perigos e operabilidade (HAZOP), análise de modos de falhas e efeitos (FMEA), análise What if, análise de barreiras de proteção (LOPA) e análise de árvore de falhas (FTA).

Dos 167 incidentes reportados nos Estados Unidos de 1980 a 2001, 130 foram classificados como reações conhecidas, e a polimerização é o terceiro tipo de reação mais frequente, representando 21 incidentes. Sete deles são atribuídos a polimerizações envolvendo monômeros acrílicos (ésteres de acrilato e ésteres de metacrilato) ou estireno (KALFAS; KRIEGER; WILCOX, 2009). No presente trabalho são propostas barreiras de segurança através da modelagem de polimerizações acrílicas e simulações de desvios durante o processo, com o objetivo de evitar reações fora do controle, ou mitigar as possíveis consequências delas.

Polímeros acrílicos são produzidos a partir de ácido metacrílico, ácido acrílico e outros componentes. Essa classe de polímeros possui características de boa dureza, ductilidade, aparência estética e resistência a intempéries, sendo utilizados para diversos produtos como tintas, revestimentos, na construção civil, ligantes e revestimento para papel (MARKET RESEARCH, 2020). Os monômeros acrílicos são altamente reativos e capazes de sofrer uma rápida polimerização, gerando calor excessivo se não controlados adequadamente. Para controle do processo é fundamental que tenham instrumentos de controle e automação, para conter a exotermia que é gerada em um curto espaço de tempo, não podendo depender da ação humana para conter o calor gerado.

A polimerização via radical livre é uma das vias de síntese mais importantes para a obtenção de polímeros acrílicos. Para que haja a polimerização via radical livre, segundo Canevarolo (2002), é necessário que exista pelo menos uma insaturação. Durante esse tipo de polimerização há a abertura da dupla ligação para formação de ligações simples, durante essa ruptura de ligação dupla e formação de ligações simples é liberada energia, tratando-se de um processo exotérmico.

Esse tipo de polimerização acontece em diversas etapas, podendo-se destacar: a iniciação onde há a geração do centro ativo, a propagação onde há crescimento de cadeia com a transferência do centro ativo de monômero para monômero, e a terminação onde ocorre o desaparecimento do centro ativo. Se as reações de transferência de cadeia forem negligenciadas, o mecanismo geral de polimerização pode ser resumido na **Tabela 1**.

Tabela 1 – Mecanismo geral de polimerização via radical livre

<b>Iniciação</b>	$I_2 \xrightarrow{k_I} 2I$ $I + M \xrightarrow{k_1} P_1$
<b>Propagação</b>	$P_n + M \xrightarrow{k_{pn}} P_{n+1}, \quad n = 1, 2, \dots$
<b>Terminação</b>	$P_n + S \xrightarrow{k_s} P_n + R_1$ $P_m + P_n \xrightarrow{k_{tc}} M_{n+m}$ $P_m + P_n \xrightarrow{k_{td}} M_m + M_n$

Fonte: Kumar; Gupta (2003)

As constantes  $k$  são dependentes da temperatura e seguem a lei de Arrhenius (FOGLER, 2004):

$$k_A(T) = A e^{[-E/RT]} \quad (1)$$

Em que  $A$  é o fator pré-exponencial ou fator de frequência e  $E$  é a energia de ativação. Seus valores podem ser encontrados na literatura ou experimentalmente em laboratório com o uso de calorímetros. Esses parâmetros cinéticos são úteis para avaliar a energia térmica produzida por essas reações para projetar sistemas de resfriamento e reduzir o risco de uma reação fora de controle (TALOUBA; *et al.*, 2017).

Conhecendo-se a cinética da reação, dados de entalpia e do sistema reacional, é possível modelar o processo químico e realizar simulações de eventos perigosos. Os dados cinéticos podem ser obtidos experimentalmente em laboratório ou na literatura. Com os resultados das simulações, a análise de risco fica mais confiável, pois os cenários são avaliados quantitativamente e podem ser propostas barreiras de segurança mais eficazes para evitar reações fora do controle.

## 2 Procedimento metodológico

Para mensurar cenários de eventos perigosos e auxiliar na avaliação da consequência durante análises de riscos de processos, foi modelada a cinética de uma polimerização acrílica e simulado erro de carregamento e falta de refrigeração, utilizando o software Octave. Com os dados cinéticos é possível propor barreiras de segurança para tornar o risco do processo aceitável.

A modelagem matemática foi realizada utilizando como base o modelo proposto por Law, Ibrahim e Gim bun (2016) da polimerização de metacrilato de metila (MMA) com tolueno na presença de azobisisobutironitrila (AIBN) cujo objetivo foi otimizar a concentração inicial do iniciador e a temperatura do reator para atingir uma conversão máxima do monômero em um tempo mínimo de batelada.

O processo de polimerização via radical livre em solução consiste na adição de iniciador e monômero no reator, na presença de solvente. Para dar início à reação, é necessário aquecer o reator, e ao iniciar a reação exotérmica, iniciar o resfriamento do sistema. Portanto as variáveis de entrada utilizadas foram:

- Temperatura inicial do reator ( $T_o$ ): 346 K;
- Temperatura da jaqueta do reator ( $T_{jo}$ ): 330 K;
- Concentração inicial do iniciador ( $C_{io}$ ): 0,126 kmol/m<sup>3</sup>;
- Concentração inicial monômero ( $C_{mo}$ ): 6,01 kmol/m<sup>3</sup>;
- Zero, primeiro e segundo momentos para cadeias mortas de polímero ( $\lambda_0, \lambda_1, \lambda_2$ ): 0,1; 0,15 e 100 kmol/m<sup>3</sup>.

Os parâmetros que foram alterados para simulação proposta foram a concentração inicial do monômero, que foi aumentada em 10%, 50% e 100%, e o fluxo de água de resfriamento que foi igual a zero.

Para tornar o processo mais próximo do que ocorre em escala industrial, os efeitos gel, vítreo e gaiola foram simulados. Na **Tabela 2** estão descritos os parâmetros utilizados no modelo.

**Tabela 2 – Parâmetros para o modelo do MMA**

Parâmetro	Descrição	Valor	Unidade
B	Parâmetro constante de efeito de gel	0,03	-
$C_{so}$	Concentração inicial de solvente	8,547	kmol/m <sup>3</sup>
c	Capacidade térmica da mistura de reação	2,2	kJ/kgK
$c_w$	Capacidade térmica da água	4,2	kJ/kgK
$D_{io}$	Coefficiente de difusão	2,69E-07	m <sup>2</sup> /s
$E_{fm}$	Energia de ativação para transferência de cadeia para o monômero	7,4479E+04	kJ/kmol
$E_i$	Energia de ativação para iniciação	1,2877E+05	kJ/kmol
$E_{po}$	Energia de ativação para coeficiente de taxa $k_{po}$	1,8283E+04	kJ/kmol
$E_{to}$	Energia de ativação para coeficiente de taxa $k_{to}$	2,9442E+03	kJ/kmol

Parâmetro	Descrição	Valor	Unidade
$E_{\theta p}$	Energia de ativação para parâmetro $k_{\theta p}$	1,1700E+05	kJ/kmol
$E_{\theta t}$	Energia de ativação para parâmetro $k_{\theta t}$	1,4584E+05	kJ/kmol
$F_{cw}$	Fluxo de água de resfriamento	2,00E-06	m <sup>3</sup> /s
$f_o$	Eficiência do iniciador do tempo $t=0$	0,58	
$\Delta H_p$	Calor da reação	5,78E+04	kJ/kmol
$M_i$	Massa molecular do iniciador	68	kg/kmol
$M_m$	Massa molecular do monômero	100,13	kg/kmol
$M_p$	Massa molecular do polímero	150	kg/kmol
$M_s$	Massa molecular do solvente	92,14	kg/kmol
$m$	Massa da mistura reacional	1,257	kg
$N_A$	Número de Avogrado	6,023E+23	1/mol
$P$	Entrada de energia do aquecedor	0,55	kJ/s
$R$	Constante universal dos gases	8,345	kJ.kmol/K
$T_{cw}$	Temperatura da água de resfriamento	279,7	K
$T_{gp}$	Temperatura de transição vítrea do PMMA	387,2	K
$T_{\infty}$	Temperatura ambiente	293,2	K
$V_i^*$	Volume crítico de iniciador	9,13E-04	m <sup>3</sup> /kg
$V_m^*$	Volume crítico de monômero	8,22E-04	m <sup>3</sup> /kg
$V_o$	Volume inicial da mistura reacional	1,50E-03	m <sup>3</sup>
$V_p^*$	Volume crítico de polímero	7,70E-04	m <sup>3</sup> /kg
$Z_{fm}$	Fator de frequência para transferência de cadeia para monômero	4,6610E+09	m <sup>3</sup> /kmol.s
$Z_i$	Fator de frequência para transferência de cadeia para iniciador	1,0533E+15	1/s
$Z_{po}$	Fator de frequência para coeficiente de taxa $k_{po}$	4,9167E+05	m <sup>3</sup> /kmol.s
$Z_{to}$	Fator de frequência para coeficiente de taxa $k_{to}$	9,8000E+07	m <sup>3</sup> /kmol.s
$Z_{\theta p}$	Fator de frequência para $k_{\theta p}$	3,0233E+13	1/s
$Z_{\theta t}$	Fator de frequência para $k_{\theta t}$	1,4540E+20	1/s
$\alpha_1$	Parâmetro de processo	0,0038	1/s
$\alpha_2$	Parâmetro de processo	0,0008	1/s
$\alpha_3$	Parâmetro de processo	0,00037	1/s
$\alpha_4$	Parâmetro de processo	0,0664	K/kJ
$\rho_m$	Densidade do monômero	915,1	kg/m <sup>3</sup>
$\rho_s$	Densidade do solvente	842	kg/m <sup>3</sup>
$\rho_p$	Densidade do polímero	1200	kg/m <sup>3</sup>
$\rho_w$	Densidade da água	1000	kg/m <sup>3</sup>
$e_i$	Coefficiente de proporcionalidade	1	-
$v$	Fator de sobreposição	0,763	-

Fonte: Law, Ibrahim e Gim bun (2016)

Para calcular o calor liberado, foi necessário calcular o balanço de massa e energia. O balanço de massa para o iniciador, monômero e cadeia de polímero morto, pode ser demonstrado pelas equações diferenciais:

$$\frac{dC_i}{dt} = R_i + \varepsilon \left( \frac{C_i}{C_{mo}} \right) R_m \quad (2)$$

$$\frac{dC_m}{dt} = \left( 1 + \varepsilon \left( \frac{C_m}{C_{mo}} \right) \right) R_m \quad (3)$$

$$\frac{d\lambda_0}{dt} = \left( 1 - Q - \frac{\varepsilon\lambda_0}{C_{mo}} \right) k_p C_m \xi_o \quad (4)$$

$$\frac{d\lambda_1}{dt} = \left( 2 - Q - \frac{\varepsilon\lambda_1}{C_{mo}} \right) k_p C_m \xi_o \quad (5)$$

$$\frac{d\lambda_2}{dt} = \left( \frac{4 - 3Q + Q^2}{1 - Q} - \frac{\varepsilon\lambda_2}{C_{mo}} \right) k_p C_m \xi_o \quad (6)$$

em que  $C_i$  é a concentração do iniciador,  $C_m$  a concentração do monômero e  $\lambda_0$ ,  $\lambda_1$  e  $\lambda_2$  são os pontos zero, primeiro e segundo momentos para as cadeias mortas de polímero. Devido à mudança de massa específica durante a conversão do monômero em polímero, o efeito da mudança de volume é considerado:

$$V = V_o (1 + \varepsilon x_m) \quad (7)$$

$$\varepsilon = \phi_{mo} \left( \left( \frac{\rho_m}{\rho_p} \right) - 1 \right) \quad (8)$$

$$\phi_{mo} = C_{mo} M_m / \rho_m \quad (9)$$

em que  $V_o$  é o volume inicial da mistura reagente,  $\varepsilon$  é o fator de expansão de volume e  $\phi_{mo}$  é a fração de volume inicial do monômero. A conversão do monômero em relação ao tempo de polimerização é formulada como:

$$\frac{dx_m}{dt} = -R_m \left( \frac{1 + \varepsilon x_m}{C_{mo} + \varepsilon C_m} \right) \left( 1 + \varepsilon \left( \frac{C_m}{C_{mo}} \right) \right) \quad (10)$$

A concentração da cadeia de polímero ( $\xi_o$ ) e a probabilidade de propagação ( $Q$ ) são dadas (SOROUSH; KRAVARIS, 1992) como:

$$\xi_o = (2fk_i C_i / k_t)^{0,5} \quad (11)$$

$$Q = \frac{k_p C_m}{k_p C_m + k_{fm} C_m + k_t \xi_o} \quad (12)$$

em que  $f$  é a eficiência do iniciador,  $k_i$ ,  $k_p$  e  $k_t$  são os coeficientes de taxa de iniciação, propagação e terminação. A probabilidade de propagação ( $Q$ ) é a possibilidade de um radical ativo se propagar ao invés de terminar e, portanto,  $Q$  afeta a distribuição das cadeias poliméricas. Uma cadeia de polímero formada a partir de uma reação de iniciação pode sofrer propagação ou término.  $R_i$ ,  $R_m$  e  $R_t$  são dados (SOROUSH; KRAVARIS, 1992) como:

$$R_i = -k_i C_i \quad (13)$$

$$R_m = -C_m \xi_o (k_p + k_{fm}) \quad (14)$$

$$R_t = -\xi_o^2 k_t \quad (15)$$

A taxa de consumo do iniciador, propagação e terminação são representados por  $R_i$ ,  $R_m$  e  $R_t$ , respectivamente. Considerando o efeito gel, a eficiência do iniciador pode ser descrita como:

$$f = f_0 / (1 + (\frac{\tau_{DI}}{\tau_{RI}})) \quad (16)$$

em que  $f$  e  $f_0$  são a eficiência do iniciador no tempo  $t$  e  $t = 0$ .  $\tau_{DI}$  e  $\tau_{RI}$  são os tempos característicos correspondentes à difusão radical e ao início da cadeia, respectivamente (ACHILLAS; KIPARISSIDES, 1992).

$$\tau_{DI} = r_2^3 / 3r_1 D_I \quad (17)$$

$$\tau_{RI} = (k_{io} C_m)^{-1} \quad (18)$$

$$r_1 = (\frac{6V_m}{\pi N_A})^{\frac{1}{3}} \quad (19)$$

$$r_2 = 2r_H \quad (20)$$

$$D_I = \frac{D_{I0} \exp[-\gamma V_f^* M_I (\frac{w_m}{M_m}) + (\frac{w_p}{M_p})]}{V_f} \quad (21)$$

$$V_f = w_m V_m^* V_{fm} + w_p V_p^* V_{fp} \quad (22)$$

$$V_{fm} = 0,149 + 2,9 \times 10^{-4} (T - 273,15) \quad (23)$$

$$V_{fp} = 0,0194 + 1,3 \times 10^{-4} (T - 378,15) \quad (24)$$

$$k_{io} = \epsilon_i k_{po} \quad (25)$$

em que  $r_1$  e  $r_2$  são o raio de reação efetivo na gaiola de difusão interna e externa, respectivamente,  $D_I$  é um coeficiente de difusão radical,  $V_f$  é o volume livre específico da mistura,  $V_{fm}$  e  $V_{fp}$  são o volume livre de monômero e polímero,  $k_{io}$  é o coeficiente da taxa de iniciação da cadeia intrínseca e  $\epsilon_i$  é o coeficiente de proporcionalidade. Teoricamente, a gaiola radical é assumida como uma esfera. O diâmetro hidrodinâmico inicial do PMMA é calculado como:

$$r_H = 1,3 \times 10^{-11} M_w^{0,574} \quad (26)$$

A massa molecular média ponderal ( $M_w$ ), a massa molecular média numérica ( $M_n$ ) da cadeia de polímero morto e a polidispersidade são dados por:

$$M_w = M_m \left( \frac{\lambda_2}{\lambda_1} \right) \quad (27)$$

$$M_n = M_m \left( \frac{\lambda_1}{\lambda_0} \right) \quad (28)$$

$$PDI = M_w/M_n \quad (29)$$

Modelos de efeito de gel e vítreo são modelados (BAILLAGOU; SOONG, 1984) como:

$$k_p = \frac{k_{po}}{1 + \frac{\xi_o k_{po}}{D k_{\theta p}}} \quad (30)$$

$$k_t = \frac{k_{to}}{1 + \frac{\xi_o k_{to}}{D k_{\theta t}}} \quad (31)$$

$$D = \exp \left( \frac{2,3(1-\phi_p)}{A+B(1-\phi_p)} \right) \quad (32)$$

$$A = 0,168 - 8,21 \times 10^{-6} (T - T_{gp})^2 \quad (33)$$

$$\phi_p = \frac{\mu_1/\rho_p}{\frac{\mu_1}{\rho_p} + \frac{C_m M_m}{\rho_m} + \frac{C_s M_s}{\rho_s}} \quad (34)$$

$$\mu_1 = (M_m/(1 + \varepsilon))(C_{mo} - C_m) \quad (35)$$

$$C_s = C_{so} \left( \frac{1 + \varepsilon \left( \frac{C_m}{C_{mo}} \right)}{1 + \varepsilon} \right) \quad (36)$$

$$k_{\theta p} = Z_{\theta p} \exp \left( -\frac{E_{\theta p}}{RT} \right) \quad (37)$$

$$k_{\theta t} = C_{io} Z_{\theta t} \exp \left( -\frac{E_{\theta t}}{RT} \right) \quad (38)$$

A lei de Arrhenius para as etapas de iniciação, propagação e terminação de cadeia é dada como:

$$k_i = Z_i \exp \left( -\frac{E_i}{RT} \right) \quad (39)$$

$$k_{po} = Z_{po} \exp \left( -\frac{E_{po}}{RT} \right) \quad (40)$$

$$k_{to} = Z_{to} \exp \left( -\frac{E_{to}}{RT} \right) \quad (41)$$

Os balanços de energia são a solução esperada com a modelagem, pois neles irá se verificar se ocorrerá uma reação fora de controle, e podem ser escritos:

$$\frac{dT}{dt} = \frac{\alpha_0 k_p \xi_0 C_m}{1 + \varepsilon \left(\frac{C_m}{C_{m0}}\right)} + \alpha_1 (T_j - T) \quad (42)$$

$$\frac{dT_j}{dt} = \alpha_2 (T - T_j) + \alpha_3 (T_\infty - T_j) + \alpha_4 u \quad (43)$$

em que  $T$  é a temperatura do reator e  $T_j$  a temperatura da jaqueta. A taxa geral de transferência de calor adicionada à camisa pelo fluido de transferência de calor é dada (SOROUSH; KRAVARIS, 1992) por:

$$u = P - F_{cw} c_w \rho_w (T_j - T_{cw}) \quad (44)$$

em que  $P$  é a entrada de energia para o aquecedor,  $F_{cw}$  e  $T_{cw}$  são a vazão de entrada e a temperatura da água de resfriamento e  $c_w$  e  $\rho_w$  são a capacidade de calor e massa específica da água.

Para realizar a modelagem matemática foi assumido (SOROUSH; KRAVARIS, 1992) que:

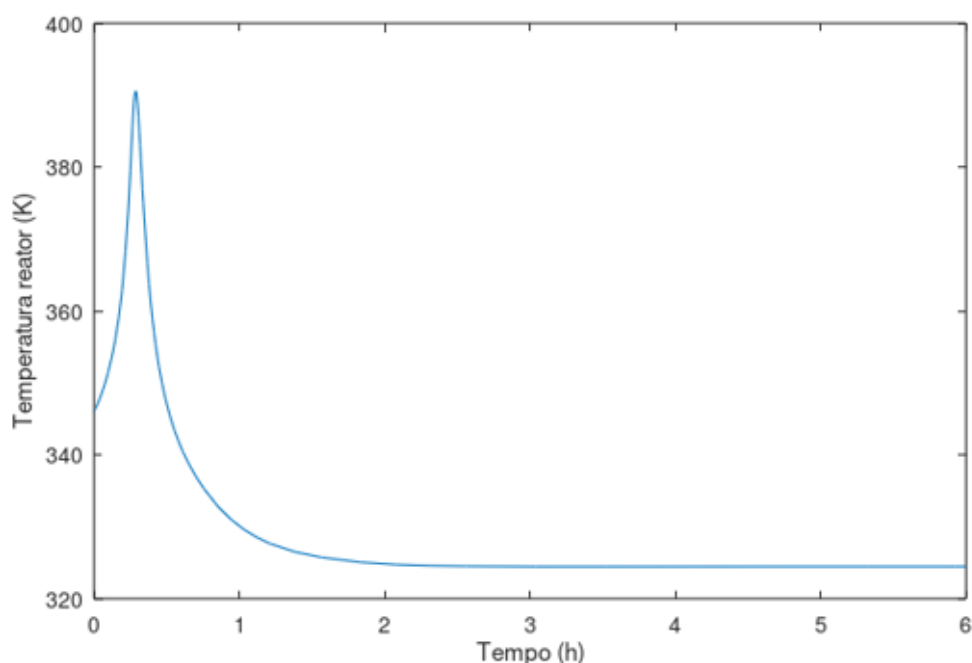
- Todas as reações são elementares e irreversíveis;
- Uma mistura perfeita é assumida, porém o refluxo não é simulado;
- O modelo foi desenvolvido desconsiderando a mudança de viscosidade do meio;
- A taxa de transferência de cadeia para as reações de solvente é insignificante;
- A taxa da etapa de reação é independente do comprimento da cadeia do polímero vivo.

O modelo matemático é composto de equações diferenciais ordinárias e para a resolução dos cálculos cinéticos e a simulação da liberação de calor, foi utilizado como ferramenta computacional o Octave, onde foram inseridos os parâmetros do modelo, as condições iniciais, e as equações de balanço de massa e energia. O solver utilizado foi o *ode15s* que integra um sistema de equações diferenciais ordinárias rígidas. O *ode15s* é um método de ordem variável com base em fórmulas de diferença reversa.

### 3 Resultados e discussão

O modelo proposto por Law, Ibrahim e Gim bun (2016) mostrou que o pico exotérmico para reação entre MMA e AIBN foi de 387,7 K em 25 minutos. Esse modelo foi reproduzido utilizando o *software* Octave (**Figura 1**), mostrando que houve uma diferença de 2,9 K e 7,7 minutos no pico exotérmico. Para a indústria trata-se de uma diferença considerável, porém o modelo aqui proposto está mais conservador, pois está obtendo um pico exotérmico maior em um tempo menor, demandando uma ação mais rápida das barreiras de proteção.

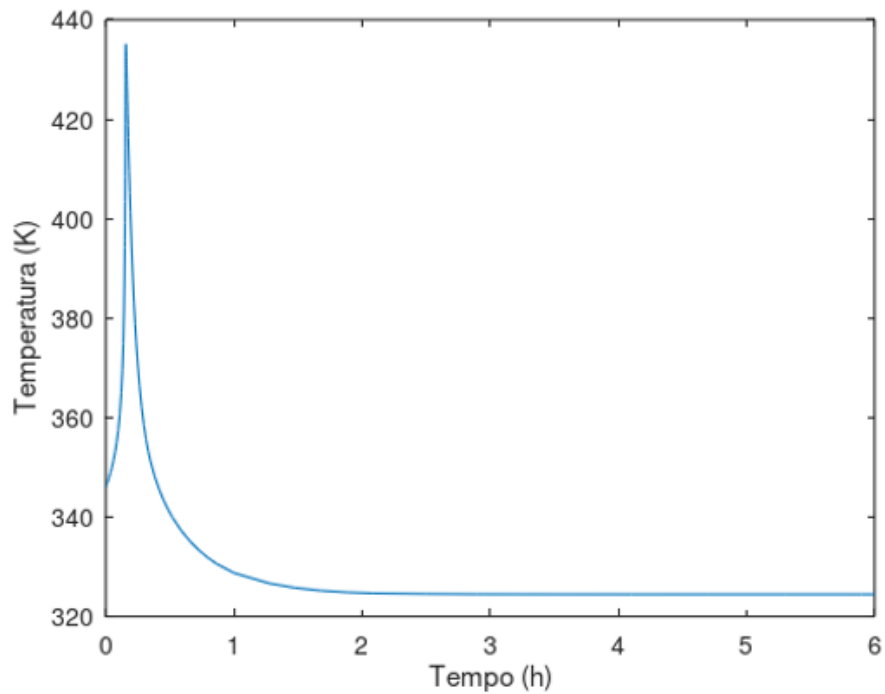
**Figura 1 – Aumento de temperatura na reação entre MMA e AIBN no modelo aqui proposto**



Fonte: elaborado pelo autor

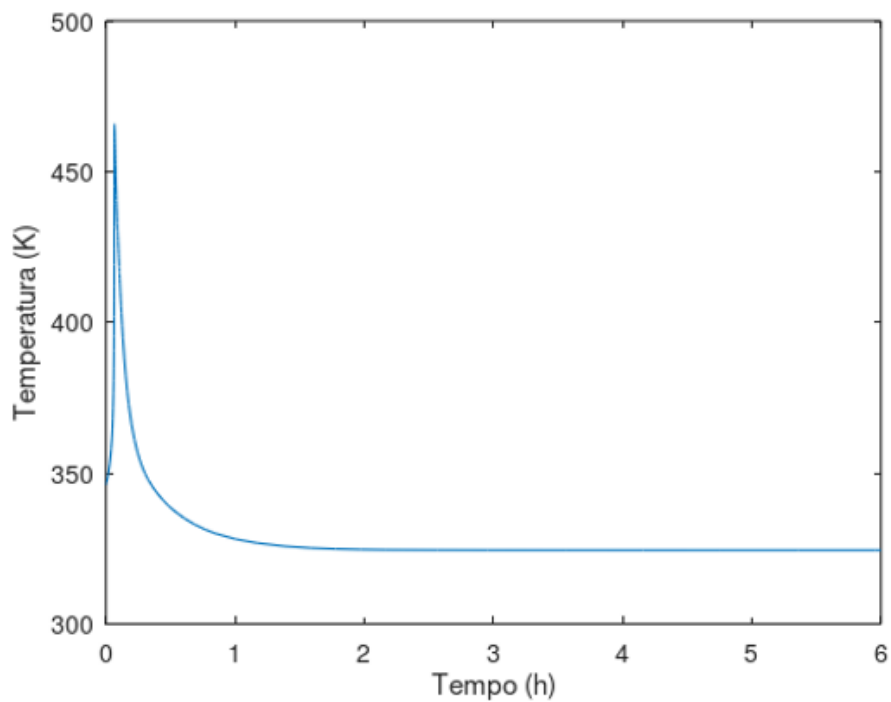
Após comparar a modelagem aqui proposta com a modelagem do artigo estudado, e validar que para segurança os valores estão aceitáveis, foram feitas as simulações com adição de 10%, 50% e 100% a mais da quantidade prevista de monômero e, posteriormente, simulada a falta de água de resfriamento para as proporções padrões de reagentes. Os gráficos obtidos estão nas **Figuras 2 a 5** e um resumo dos resultados pode ser verificado na tabela 3.

Figura 2 – Temperatura da reação com 10% a mais de monômero



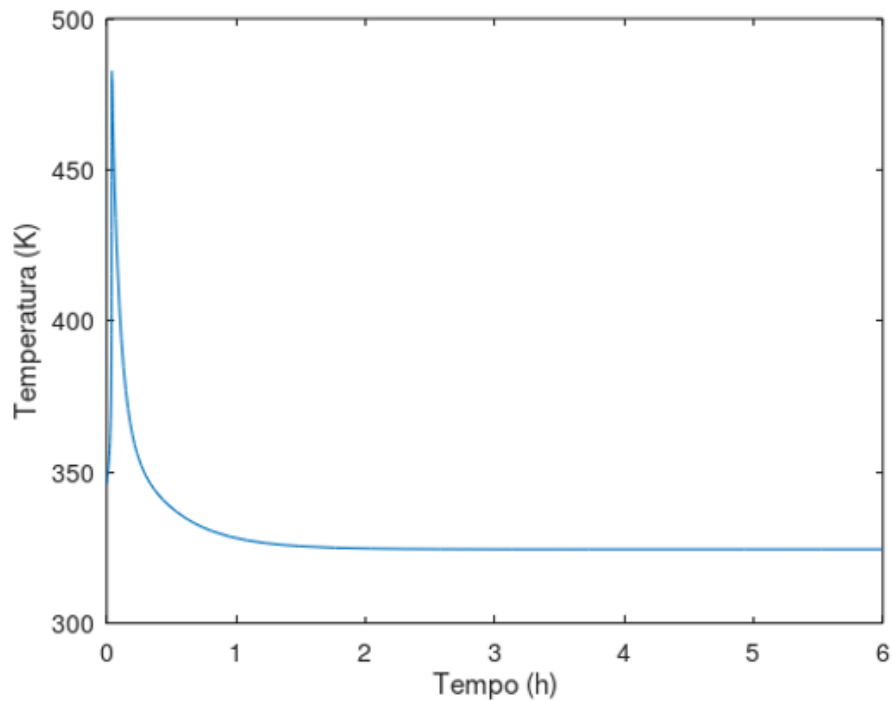
Fonte: elaborado pelo autor

Figura 3 – Temperatura da reação com 50% a mais de monômero



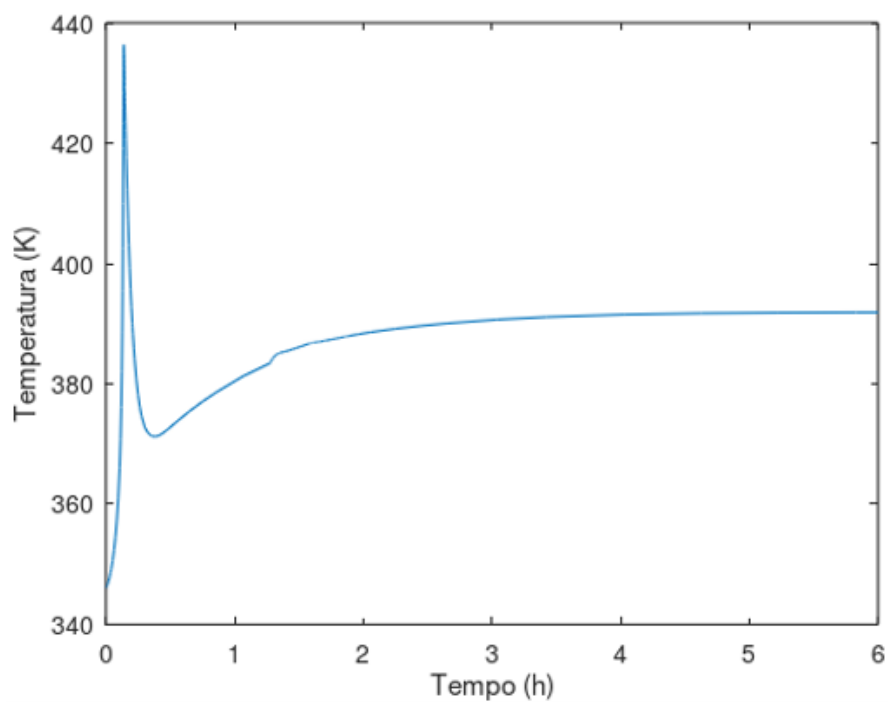
Fonte: elaborado pelo autor

Figura 4 – Temperatura da reação com 100% a mais de monômero



Fonte: elaborado pelo autor

Figura 5 – Temperatura da reação sem fluxo de água de resfriamento



Fonte: elaborado pelo autor

Tabela 3 – Resumo dos resultados das simulações

Simulações	T (K)	T (°C)	tempo (min)	$\Delta T$	°C/min
1) Condição padrão	390,6	117,4	17,32	45	2,6
2) +10% monômero	435,2	162,0	9,42	89	9,5
3) +50% monômero	465,9	192,7	3,99	120	30,1
4) +100% monômero	482,7	209,6	2,40	137	56,9
5) Falta resfriamento	436,4	163,3	8,27	90	10,9

Fonte: elaborado pelo autor

A partir dos resultados das simulações foi possível verificar que o aumento esperado era de 2,6°C/minuto para as condições propostas pelo artigo estudado, porém se fosse adicionado monômero a mais que o previsto, ou faltasse água de resfriamento durante a reação, o aumento de temperatura seria acima de 5°C/minuto. Com esses dados foi possível complementar a análise de risco e propor barreiras de proteção para evitar uma reação fora de controle. A principal barreira proposta seria um Sistema Instrumentado de Segurança (SIS), ou seja, a combinação de sensores, sistema de lógica e elementos finais, que ao detectar uma situação fora dos limites normais de operação, irá corrigir o sistema, colocando o processo em uma condição segura, chamada de intertravamento do sistema: (TONINI, 2018).

- Aumento de temperatura 5°C/min: com os dados da modelagem foi possível especificar corretamente os intertravamentos de temperatura. É fundamental que sejam instalados dois sensores de temperatura em locais diferentes da massa reacional, para redundância de medição. Baseado nas condições de processo da modelagem, era esperado um aumento de no máximo 2,6°C/min, portanto uma proposta de intertravamento seria quando os sensores medirem 5°C/min o sistema feche a válvula de vapor para a camisa, abra a válvula de entrada de água para a camisa e o condensador, aumente a vazão de água na camisa (para isso é indicado ter uma bomba *back up* para ajudar no aumento de vazão), feche as válvulas de entrada de reagente e ligue o agitador. O mesmo intertravamento deve ser realizado no caso de divergência entre os sensores de temperatura.
- Aumento de temperatura 10°C/min: caso a temperatura continue subindo mesmo com os intertravamentos citados acima, uma proposta seria a injeção de uma solução inibidora chamada de *kill solution*, que são sequestrantes de radicais livres, por exemplo: benzoquinonas, naftoquinonas e antraquinonas, que em quantidades suficientes interrompem a reação de polimerização. Para garantir que a solução será injetada a tempo suficiente para conter a liberação de calor, a solução inibidora deve ficar armazenada em tanques pressurizados com nitrogênio, além do fato de o sistema estar com elevadas pressões devido à liberação de vapores. A injeção da solução deve ser realizada automaticamente pela abertura de válvulas, portanto o sistema de *kill solution* deve contar com instrumentos de controle, como medição da pressão do tanque de solução inibidora, válvula controladora de vazão de nitrogênio, válvulas automáticas do tanque de armazenamento para o reator, controle de nível do tanque de armazenamento.

A modelagem proposta, além de permitir a proposição de barreiras de segurança, também pode ser utilizada para compor um *digital twin* do processo. Rasheed, San e Kvamsdal (2020) definem *digital twin* como uma representação virtual de um ativo físico por meio de dados e simuladores para previsão em tempo real, otimização, monitoramento e controle de processo. Através do *digital twin* seria possível explorar cenários possíveis com segurança, sem colocar pessoas ou ativos em risco, além de fornecer um modelo valioso de integridade de ativos, prevendo e recomendando ações para evitar a degradação de equipamentos e eventos de falha (BECK, 2020). Portanto, com o modelo proposto rodando continuamente e recebendo dados de entrada dos instrumentos de processo, caso algum parâmetro esteja fora do intervalo especificado, será possível prever quando uma taxa de aumento de temperatura for acima de 5 °C/min e, assim, atuar para evitar algum tipo de incidente.

Conhecer a cinética da reação para modelar processos químicos pode contribuir muito com as análises de risco durante o desenvolvimento de novos produtos, mudança nas condições operacionais, ou mudança em equipamentos, de um modo rápido pois cada simulação leva segundos para obter-se os resultados, e sem custo, pois o *software* proposto é aberto e gratuito. Porém, se os dados cinéticos não forem conhecidos, será necessário estudo em calorímetro para obtenção deles, e posterior modelagem e simulação. Como sugestões de futuros trabalhos relacionados à modelagem matemática de processos químicos na gestão de risco de processos é indicado realizar um experimento em calorímetro com um polímero acrílico, e comparar a liberação de calor medida em laboratório com a simulada na modelagem proposta.

## 4 Sumário

Na modelagem desenvolvida, e comparada com dados experimentais de artigos publicados, foi possível comprovar que a polimerização acrílica do poli(metacrilato de metila) possui alta exotermia. Com as simulações foi evidenciado que um desproporcionamento na razão de monômero e iniciador, ou a falta de água de resfriamento, podem liberar altas taxas de calor em um curto espaço de tempo, levando a cenários de reações fora de controle, seguido de sobrepressão e possível explosão.

Com a modelagem foram simulados eventos de aumento da concentração de monômero e a falta de água de resfriamento. Esses dois cenários foram escolhidos por serem o motivo de acidentes que já ocorreram na indústria química. O resultado da simulação permitiu a proposição de barreiras de segurança para evitar reações fora de controle, ou mitigar os possíveis efeitos que elas podem causar. A principal barreira proposta através dos dados obtidos pela simulação, foi a detecção do aumento de temperatura por tempo, com essa quantificação os instrumentos de controle podem ser ajustados para realizar os intertravamentos necessários para controlar a liberação de calor. E além de permitir a proposição de barreiras de segurança, o modelo também pode ser utilizado para compor um *digital twin* do processo, prevendo situações que podem gerar reações fora de controle, através da medição dos parâmetros de processo feita por instrumentos em campo.

## 5 Referências

- ACHILLAS, D. S.; KIPARISSIDES, C. Development of a General Mathematical Framework for Modeling Diffusion-Controlled Free-Radical Polymerization Reactions. **Macromolecules**, v. 25, n. 14, p. 3739-3750, 1992.
- BAILLAGOU, P. E.; SOONG, D. S. Molecular weight distribution of products of free radical nonisothermal polymerization with gel effect. Simulation for polymerization of poly(methyl methacrylate). **Chemical Engineering Science**, v. 40, n. 1, p. 87-104, 1985.
- BECK, R. Digital Twin y la empresa inteligente. Aspen Technology, Inc. **Consulta geral a homepage**. Disponível em: <https://www.aspentech.com/en/resources/white-papers/digital-twin-y-la-empresa-inteligente>. Acesso em: 03 de janeiro de 2021.
- CANEVAROLO JUNIOR, S. V. **Ciência dos Polímeros: Um texto básico para tecnólogos e engenheiros**. 2. ed. São Paulo: Artliber Editora, 2002.
- CCPS Process Safety Glossary. **Consulta geral a homepage**. Disponível em: <https://www.aiche.org/ccps/resources/glossary>. Acesso em 26/07/2021.
- FOGLER, H. S. **Elements of Chemical Reaction Engineering**. 3 ed. New Jersey: Prentice-Hall of India, 2004. 967 p.
- GOULD, J. *et al.* Review of hazard identification techniques. HEALTH AND SAFETY LABORATORY. **Consulta geral a homepage**. Disponível em: [https://www.hse.gov.uk/research/hsl\\_pdf/2005/hsl0558.pdf](https://www.hse.gov.uk/research/hsl_pdf/2005/hsl0558.pdf). Acesso em: 18 de julho de 2021.
- KALFAS, G.; KRIEGER, T.; WILCOX, R. Improvements in the safety screening of resin manufacturing processes. **Process Safety Progress**, v. 28, n. 3, p. 275-281, 2009.
- KUMAR, A.; GUPTA, R. K. **Fundamentals of Polymer Engineering**. 2 ed. New York: Marcel Dekker, 2003.
- LAW, W. P.; IBRAHIM, W. H. W.; GIMBUN, J. Modeling of Methyl Methacrylate Polymerization Using MATLAB. **Chemical Product And Process Modeling**, v. 11, n. 3, p. 185-196, 2016.
- MARKET RESEARCH FUTURE. **Consulta geral a homepage**. Disponível em: <https://www.marketresearchfuture.com/reports/acrylic-resins-market-5138>. Acesso em: 05 maio 2020.
- RASHEED, A; SAN, O; KVAMSDAL, T. Digital Twin: Values, Challenges and Enablers From a Modeling Perspective. **IEEE Access**. v. 8, p. 21980- 22012, 2020.

SOROUGH, M; KRAVARIS, C. Nonlinear Control of a Batch Polymerization Reactor: an Experimental Study. **AICHE Journal**, v. 38, n. 9, p. 1429-1448, 1992.

TALOUBA, I. B.; *et al.* Thermokinetic parameter determination of methacrylates radical polymerization by using real-time reaction calorimetry. **Journal Of Thermal Analysis And Calorimetry**, v. 130, n. 3, p. 2341-2349, 2017.

TONINI, G. A. **Determinação da criticidade em by-pass de barreiras de proteção em processos industriais com a utilização da metodologia semiquantitativa LOPA (Layer of Protection Analysis)**. Dissertação (Mestrado em Processos Industriais) IPT, São Paulo. 2018.

10.34033/2526-5830-v6n20-1

